



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월22일
(11) 등록번호 10-1980516
(24) 등록일자 2019년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) D06M 13/352 (2006.01)
D06M 13/395 (2006.01) D06M 15/277 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001309
(22) 출원일자(국제) 2011년07월25일
심사청구일자 2016년07월22일
(85) 번역문제출일자 2013년01월17일
(65) 공개번호 10-2013-0041113
(43) 공개일자 2013년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/066869
(87) 국제공개번호 WO 2012/014850
국제공개일자 2012년02월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-172120 2010년07월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010042492 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛카카가쿠가부시킴이샤
일본 후쿠이켄 후쿠이시 분쿄 4초메 23반 1고
다이킨 교교 가부시킴이샤
일본국 오사카시 기타구 나까자끼니시 2초메 4반
12고우메다센터빌딩
(72) 발명자
요시노 고우
일본 후쿠이켄 9108670 후쿠이시 분쿄 4초메 23반
1고 닛카카가쿠가부시킴이샤 내
다니구치 노리히로
일본 후쿠이켄 9108670 후쿠이시 분쿄 4초메 23반
1고 닛카카가쿠가부시킴이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

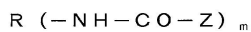
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 발수발유제 조성물, 기능성 섬유 제품 및 기능성 섬유 제품의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 발수발유제 조성물은, 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액, 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 함유한다.

화학식 I



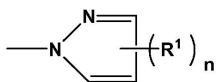
상기 화학식 I에서,

m은 2 이상의 정수이고,

R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,

Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이다.

화학식 II



상기 화학식 II에서,

n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 할로겐 원자 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

(72) 발명자

오다 히로무

일본 후쿠이켄 9108670 후쿠이시 분쿄 4초메 23반
1고 닛카카가쿠가부시키가이샤 내

니시카와 마코토

일본 후쿠이켄 9108670 후쿠이시 분쿄 4초메 23반
1고 닛카카가쿠가부시키가이샤 내

에노모토 다카시

일본 오사카후 5668585 셋쓰시 니시히토쓰야 1-1
다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 플랜트 내

미야하라 마사히로

일본 오사카후 5668585 셋쓰시 니시히토쓰야 1-1
다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 플랜트 내

야마모토 이쿠오

일본 오사카후 5668585 셋쓰시 니시히토쓰야 1-1
다이킨 고교 가부시키가이샤 요도가와 플랜트 내

명세서

청구범위

청구항 1

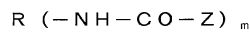
하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액, 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물을 포함하는 발수 발유성 성분을 포함하고,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 에틸렌옥시기의 함유 비율이 3질량% 이하이고,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 카복실레이트기의 함유 비율이 1질량% 이하이고,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 하기의 소수성을 갖는, 발수발유제 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

m은 2 이상의 정수이고,

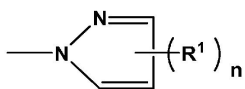
R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,

Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이고,

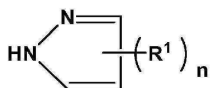
상기 폴리이소시아네이트 화합물은 알킬렌다이소시아네이트, 아릴다이소시아네이트, 사이클로알킬다이소시아네이트, 알킬렌다이소시아네이트의 2량체, 아릴다이소시아네이트의 2량체, 사이클로알킬다이소시아네이트의 2량체, 알킬렌다이소시아네이트의 3량체, 아릴다이소시아네이트의 3량체, 또는 사이클로알킬다이소시아네이트의 3량체 이고,

상기 활성 수소 함유 화합물은, 하기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물, 또는 하기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물 및 메틸에틸케토옥심, 에틸렌글리콜 또는 디메틸올프로피온산이다.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식 II 및 화학식 III에서,

n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 또는 할로젠 원자이다.

여기서 소수성이란, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 18질량% 수분산액 200ml를 T. K. HOMODISPER(프라이믹스(주) 제조)로, 실온에서 2000rpm×10분간 처리했을 때에 균일한 수분산액이 수득되지 않거나, 균일한 수분산액이 수득되더라도 그 수분산액을 유리 용기에 넣고 밀봉하여 45℃에서 정치했을 때에 12시간 미만에서 분리되는 것이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 액상 매체가, 물이거나, 물과, 물에 혼합된 경우에 분층(分層)되는, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 방향족 탄화수소류 및 지방족 탄화수소류로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 포함하는 혼합물인, 발수발유제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 액상 매체가, 물과 에테르류를 포함하는 혼합물인, 발수발유제 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제가, HLB 10 이상의 비이온 계면활성제인, 발수발유제 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 I 중의 모든 Z가 상기 화학식 II로 표시되는 피라졸기인, 발수발유제 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 발수발유제 조성물에 의해 발수발유성이 부여된 기능성 섬유 제품.

청구항 8

삭제

청구항 9

발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 제조하는 방법으로서,

섬유 기재를, 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액이 함유되는 처리액 A 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물을 포함하는 발수발유성 성분이 포함된 처리액 B에 접촉시키거나, 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물을 포함하는 발수발유성 성분이 함유되는 처리액 C에 접촉시키는 공정을 구비하고,

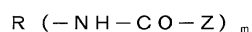
상기 처리액 A 및 상기 처리액 C에 있어서,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 에틸렌옥시기의 함유 비율이 3질량% 이하이고,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 카복실레이트기의 함유 비율이 1질량% 이하이고,

상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 하기의 소수성을 갖는, 기능성 섬유 제품의 제조방법.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

m은 2 이상의 정수이고,

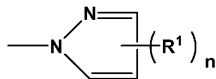
R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,

Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이고,

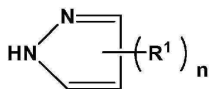
상기 폴리이소시아네이트 화합물은 알킬렌다이소시아네이트, 아릴다이소시아네이트, 사이클로알킬다이소시아네이트, 알킬렌다이소시아네이트의 2량체, 아릴다이소시아네이트의 2량체, 사이클로알킬다이소시아네이트의 2량체, 알킬렌다이소시아네이트의 3량체, 아릴다이소시아네이트의 3량체, 또는 사이클로알킬다이소시아네이트의 3량체이고,

상기 활성 수소 함유 화합물은, 하기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물, 또는, 하기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물 및 메틸에틸케토옥심, 에틸렌글리콜 또는 디메틸올프로피온산이다.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식 II 및 화학식 III에서,

n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 또는 할로젠 원자이다.

여기서 소수성이란, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 18질량% 수분산액 200ml를 T. K. HOMODISPER(프라이믹스(주) 제조)로, 실온에서 2000rpm×10분간 처리했을 때에 균일한 수분산액이 수득되지 않거나, 균일한 수분산액이 수득되더라도 그 수분산액을 유리 용기에 넣고 밀봉하여 45℃에서 정치했을 때에 12시간 미만에서 분리되는 것이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 처리액 A 및 상기 처리액 C에 있어서, 상기 비이온 계면 활성제가, HLB10 이상의 비이온 계면 활성제인, 기능성 섬유 제품의 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 처리액 A 및 상기 처리액 C에 있어서, 상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 상기 화학식 I 중의 모든 Z가 상기 화학식 II로 표시되는 피라졸기인, 기능성 섬유 제품의 제조 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 발수발유제 조성물, 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 섬유 제품에 발수성 또는 방오성을 부여할 목적으로, 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수

발유성 성분이 사용되어 왔다.

[0003] 섬유 제품의 경우, 세탁을 반복한 후에도 발수발유성을 충분히 유지하고 있는 것이 요구된다. 발수발유성의 내구성을 향상시키는 방법으로는, 예를 들면, 하기 특허문헌 1 내지 4에 개시되어 있는 바와 같은, 발수발유성 성분과 블록 폴리이소시아네이트 화합물을 병용한 발수발유 가공의 방법이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제(소)56-165072호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공보 제(소)64-11239호
- (특허문헌 0003) 일본 특표(特表) 공보 제2006-508226호
- (특허문헌 0004) 일본 특표 공보 제2002-511507호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분은, 환경 중으로 배출된 경우, 분해되어 퍼플루오로 옥탄산(이하, PFOA라고 약칭한다)이 발생할 가능성이 있는 것이 지적되고 있다. PFOA는 환경이나 인체로의 축적성, 유해성이 문제가 되고 있는 물질이기 때문에, 퍼플루오로알킬기의 탄소수를 8에서 PFOA가 발생하지 않는 탄소수 6 이하로 한 발수발유성 성분으로 대체하는 검토가 활발하게 이루어지고 있다.

[0006] 그러나, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분은, 탄소수 8 이상의 것에 비해, 내구 발수발유성이 떨어지는 경향이 있다. 여기에서 말하는 내구 발수발유성이란, 세탁을 반복한 후에 유지되고 있는 발수발유성을 의미한다. 그리고, 본 발명자들은 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 사용한 경우, 상기 특허문헌에 기재된 블록 폴리이소시아네이트 화합물을 병용하는 방법으로는 충분한 내구 발수발유성이 획득되지 않는 것을 밝혀내었다.

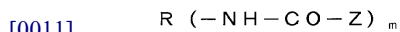
[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 사용하여 충분한 내구 발수발유성을 부여할 수 있는 발수발유제 조성물, 및 충분한 내구 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품 및 기능성 섬유 제품의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 계면활성제를 사용하여 획득되는 특정한 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 수분산액이 안정된 유화 분산을 나타내고, 이 수분산액과, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 병용함으로써, 처리된 섬유 제품의 내구 발수발유성이 충분한 수준으로 향상되는 것을 밝혀내고, 이 지견에 기초하여 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액, 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 함유하는 발수발유제 조성물을 제공한다.

[0010] [화학식 I]



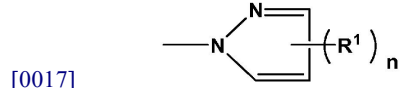
[0012] 상기 화학식 I에서,

[0013] m은 2 이상의 정수이고,

[0014] R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,

[0015] Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이다.

[0016] [화학식 II]



[0018] 상기 화학식 II에서,

[0019] n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 할로젠 원자 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)이다.

[0020] 본 발명의 발수발유제 조성물에 의하면, 상기 구성을 가짐으로써, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분에 의해, 충분한 내구 발수발유성을 피처리물에 부여할 수 있다. 섬유 기재를 본 발명의 발수발유제 조성물로 처리한 경우에는, 충분한 내구 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 획득할 수 있다. 또한, 본 발명의 발수발유제 조성물에 의하면, 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분에 블록 폴리이소시아네이트 수분산물을 병용한 종래의 가공 방법과 동등한 내구 발수발유성을 부여할 수 있기 때문에, PFOA 문제가 지적되고 있는 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분의 대체 또는 저감이 가능해진다.

[0021] 또한, 본 발명의 발수발유제 조성물에 의하면, 상기 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액이 섬유 처리용 약제와 병용된 경우에도 보존 안정성이 우수하고, 수계에서의 처리가 가능한 점에서, 충분한 내구 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 용이하게 제조할 수 있다.

[0022] 본 발명의 발수발유제 조성물에 있어서, 상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 액상 매체가, 물, 또는 물과, 물에 혼합된 경우에 분층(分層)되는, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 방향족 탄화수소류 및 지방족 탄화수소류로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 혼합물인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 발수발유제 조성물의 보존 안정성, 약제 반입 안정성의 관점에서, 상기 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 액상 매체가, 물과 에테르류를 함유하는 혼합물인 것이 바람직하다.

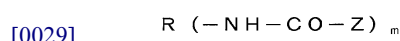
[0024] 또한, 발수발유제 조성물의 보존 안정성의 관점에서, 상기 비이온 계면활성제가 HLB 10 이상의 비이온 계면활성제인 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 내구 발수발유성의 관점에서, 상기 화학식 I 중의 모든 Z가 상기 화학식 II로 표시되는 피라졸기인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명은 또한, 상기 본 발명의 발수발유제 조성물에 의해 발수발유성이 부여된 기능성 섬유 제품을 제공한다. 본 발명의 기능성 섬유 제품은, 충분한 내구 발수발유성을 가질 수 있다.

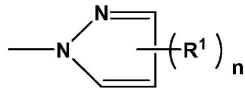
[0027] 본 발명은 또한, 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 제조하는 방법으로서, 섬유 기재를, 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액이 함유되는 처리액 A 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분이 함유되는 처리액 B에 접촉시키거나, 또는 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분이 함유되는 처리액 C에 접촉시키는 공정을 구비하는 기능성 섬유 제품의 제조 방법을 제공한다.

[0028] 화학식 I



- [0030] 상기 화학식 I에서,
- [0031] m은 2 이상의 정수이고,
- [0032] R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,
- [0033] Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이다.

[0034] 화학식 II



- [0035] 상기 화학식 II에서,
- [0036] n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 할로젠 원자 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)이다.

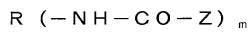
발명의 효과

- [0038] 본 발명에 의하면, 탄소수 6 이하의 피플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 사용하여 충분한 내구 발수발유성을 부여할 수 있는 발수발유제 조성물, 및, 충분한 내구 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품 및 기능성 섬유 제품의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 발수발유제 조성물은, 하기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액, 및 탄소수 6 이하의 피플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 화학식 I

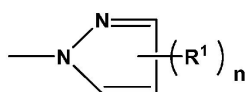


- [0042] 상기 화학식 I에서,
- [0043] m은 2 이상의 정수이고,

[0044] R은 m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 m개의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이고,

[0045] Z는 동일하거나 상이해도 좋고, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물로부터 수소 원자를 제외한 잔기이고, Z 중 적어도 2개는, 하기 화학식 II로 표시되는 피라졸기이다.

[0046] 화학식 II

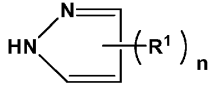


- [0047] 상기 화학식 II에서,
- [0048] n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄

수소 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 할로젠 원자 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)이다.

[0050] 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물과, 이소시아네이트기와 반응가능한 활성 수소 함유 화합물을 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 I에 있어서의 Z 중 적어도 2개가 상기 화학식 II로 표시되는 피라졸기가 되도록, 하기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물을 사용하여 블록할 수 있다.

[0051] [화학식 III]



[0052]

[0053] 상기 화학식 III에서,

[0054] n은 0 내지 3의 정수이고, n이 1 이상인 경우, R¹은 동일하거나 상이해도 좋고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기, N-치환 카르바밀기, 페닐기, -NO₂, 할로젠 원자 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)이다.

[0055] 여기서, R¹로 표시되는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 탄소수 2 내지 6의 알케닐기로는, 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기로는, 예를 들면, 벤질기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 부틸페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, n은 피라졸 화합물의 입수 용이성의 관점에서 1 이상인 것이 바람직하다. 또한, R¹은 같은 관점에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기, 탄소수 7 내지 9의 아르알킬기, 페닐기, -NO₂, 브로모기 또는 -CO-O-R²(여기서, R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)가 바람직하다.

[0056] 본 발명에 있어서는, m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물 1몰에 대해, 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물을 2몰 이상의 비율로, m이 3 이상인 경우, 보다 바람직하게는 (m×0.8)몰 이상의 비율로 반응시켜 수득되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0057] m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로는, 공지의 폴리이소시아네이트 화합물이 사용가능하다. 예를 들면, 알킬렌(바람직하게는 탄소수 1 내지 12)다이소시아네이트, 아릴다이소시아네이트 및 사이클로알킬다이소시아네이트 등의 다이소시아네이트 화합물이나, 이들 다이소시아네이트 화합물의 2량체 또는 3량체 등의 변성 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다.

[0058] 다이소시아네이트 화합물로서 구체적으로는, 예를 들면, 2,4- 또는 2,6-톨리렌다이소시아네이트, 에틸렌다이소시아네이트, 프로필렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 데카메틸렌다이소시아네이트, 도데카메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌-1,6-다이소시아네이트, 페닐렌다이소시아네이트, 톨리렌 또는 나프틸렌다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트), 2,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트), 3,4'-메틸렌-비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-에틸렌-비스(페닐이소시아네이트), ω, ω'-다이소시아네이트-1,3-디메틸벤젠, ω, ω'-다이소시아네이트-1,4-디메틸사이클로헥산, ω, ω'-다이소시아네이트-1,4-디메틸벤젠, ω, ω'-다이소시아네이트-1,3-디메틸사이클로헥산, 1-메틸-2,4-다이소시아네이트사이클로헥산, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실이소시아네이트), 3-이소시아네이트-메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥실이소시아네이트, 산-다이소시아네이트 이량체, ω, ω'-다이소시아네이트디에틸벤젠, ω, ω'-다이소시아네이트디메틸톨루엔, ω, ω'-다이소시아네이트디에틸톨루엔, 푸마르산비스(2-이소시아네이트에틸)에스테르, 1,4-비스(2-이소시아네이트-프로프-2-일)벤젠 및 1,3-비스(2-이소시아네이트-프로프-2-일)벤젠을 들 수 있다. 트리소시아네이트 화합물로는, 예를 들면, 트리페닐메탄트리소시아네이트, 디메틸트리페닐메탄테트라이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)-티오포스파이트를 들 수 있다.

[0059] 또한, 다이소시아네이트 화합물로부터 유도되는 변성 폴리이소시아네이트 화합물로는, 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 것이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 뷰렛 구조, 이소시아놀레이트 구조, 우레탄 구조, 우레

트디온 구조, 아로파네이트 구조, 3량체 구조 등을 갖는 폴리이소시아네이트, 트리메틸올프로판의 지방족 이소시아네이트의 어덕트체 등을 들 수 있다. 또한, 폴리메릭 MDI(MDI=디페닐메탄다이소시아네이트)도 폴리이소시아네이트 화합물로서 사용할 수 있다.

- [0060] 폴리이소시아네이트 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0061] 폴리이소시아네이트 화합물 중에서도, 지방족 폴리이소시아네이트 및 지환식 폴리이소시아네이트는, 처리 후의 섬유 제품을 황변시키지 않기 때문에, 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0062] 수득되는 기능성 섬유 제품의 내구 발수발유성의 관점에서, 알킬렌(바람직하게는 탄소수 1 내지 12)다이소시아네이트 및 이로부터 유도되는 변성 폴리이소시아네이트 화합물이 바람직하며, 특히 바람직한 폴리이소시아네이트 화합물로서, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트(HDI)의 뷰렛, 우레트디온 또는 이소시아놀레이트류를 들 수 있다.
- [0063] 폴리이소시아네이트 화합물은 시판품을 사용할 수 있다. 시판 폴리이소시아네이트 화합물로는, 예를 들면, 듀라네이트 THA-100(아사히카세이케미칼즈 제조)(고형분 100%), 듀라네이트 24A-100(아사히카세이케미칼즈 제조)(고형분 100%) 등을 들 수 있다.
- [0064] m개의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 적어도 2 이상을 블록하기 위해서 사용되는, 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물로는, 예를 들면, 3,5-디메틸피라졸, 3-메틸피라졸, 3,5-디메틸-4-니트로피라졸, 3,5-디메틸-4-브로모피라졸, 피라졸 등을 들 수 있다.
- [0065] 이러한 피라졸 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 이 중에서도, 수득되는 기능성 섬유 제품의 내구 발수발유성의 관점에서, 3,5-디메틸피라졸 및 3-메틸피라졸을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0066] 상기 화학식 I로 표시되는, m이 2인 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 모든 이소시아네이트기를 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물로 블록함으로써 수득할 수 있다. 또한, 상기 화학식 I로 표시되는, m이 3 이상의 정수인 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 3 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물의 적어도 2개의 이소시아네이트기를 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물로 블록함으로써 수득할 수 있다. 이 경우, 수득되는 기능성 섬유 제품의 내구 발수발유성의 관점에서, 모든 이소시아네이트기가 피라졸 화합물로 블록되어 있는 것이 바람직하지만, 나머지 이소시아네이트기가 피라졸 화합물 이외의 블록제로 블록되어 있어도 좋다.
- [0067] 피라졸 화합물 이외의 블록제로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소-프로필알코올, n-부틸알코올, 이소-부틸알코올, t-부틸알코올 등의 알코올류; 페놀, 메틸페놀, 클로로페놀, p-이소-부틸페놀, p-t-부틸페놀, p-이소-아밀페놀, p-옥틸페놀, p-노닐페놀 등의 페놀류; 말론산디메틸에스테르, 말론산디에틸에스테르, 아세틸아세톤, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸 등의 활성 메틸렌 화합물류; 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤옥심, 메틸에틸케톤옥심, 사이클로헥산온옥심, 아세토페논옥심, 벤조페논옥심 등의 옥심류; ε-카프로락탐, δ-발레로락탐, γ-부티로락탐 등의 락탐류; N-메틸아세트아미드나 아세트아닐리드 등의 N-치환 아미드류; 석신산이미드, 프탈이미드 등의 이미드 화합물; 이미다졸, 2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물류 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 피라졸 화합물 이외의 블록제로는, 블록의 용이성에서, 메틸에틸케톤옥심이 바람직하다.
- [0068] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 소수성인 것이 바람직하지만, 수분산성을 향상시킬 목적으로, 에틸렌옥시기를 갖는 비이온성 친수성기, 카복실레이트기(COO⁻), 설포네이트기(SO₃⁻) 또는 포스포네이트기(PO₃⁻)를 갖는 음이온성 친수성기를 함유하고 있어도 좋다. 여기에서, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 소수성이다란, 물에 자기 유화(乳化)하지 않는 것임을 가리킨다. 물에 자기 유화하는 상태란, 블록 이소시아네이트의 18질량% 수분산액 200ml를 T. K. HOMODISPER(프라이믹스 가부시키가이샤 제조)로, 실온에서 2000rpm×10분간 처리한 경우에, 균일한 수분산액이 수득되고, 그 수분산액을 유리 용기에 넣고 밀봉하여 45℃에서 정치한 경우, 12시간 이상 분리나 침강 등이 없고 균일하게 유화 분산되어 있는 상태를 의미한다. 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 에틸렌옥시기를 갖는 비이온성 친수성기를 함유하고 있는 경우, 수득되는 기능성 섬유 제품의 내구 발수발유성에 미치는 영향을 작게 하는 관점에서, 에틸렌옥시기의 함유 비율이 3질량% 이하인 것이 바람직하며, 전혀 함유하지 않는 경우가 가장 바람직하다. 또한, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 카복실레이트기, 설포네이트기 또는 포스포네이트기를 갖는

음이온성 친수성기를 함유하고 있는 경우, 수득되는 기능성 섬유 제품의 내구 발수발유성에 미치는 영향을 작게 하는 관점에서, 카복실레이트기, 설펜네이트기 또는 포스포네이트기의 함유 비율이 1질량% 이하인 것이 바람직하며, 전혀 함유하지 않는 경우가 가장 바람직하다.

- [0069] 에틸렌옥시기를 갖는 비이온성 친수성기는, 폴리이소시아네이트 화합물에, 비이온성 친수성 화합물을 반응시킴으로써 유도된다.
- [0070] 비이온성 친수성 화합물로는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등의 (폴리)에틸렌글리콜류; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜의 블록 중합체, 랜덤 공중합체, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드, 에틸렌옥사이드와 부틸렌옥사이드의 랜덤 공중합체나 블록 공중합체 등의 폴리옥시(탄소수 2 내지 4) 알킬렌글리콜류; 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜폴리에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 폴리옥시(탄소수 2 내지 4) 알킬렌글리콜류의 편달단이 탄소수 2 내지 4의 알콕시기로 봉쇄된, 폴리옥시(탄소수 2 내지 4) 알킬렌(탄소수 2 내지 4) 알킬에테르류; JEFFAMINE(M 시리즈)(HUNTSMAN 제조) 등의 폴리옥시(탄소수 2 내지 3) 알킬렌모노아민류; JEFFAMINE(D 시리즈, ED 시리즈, EDR 시리즈)(HUNTSMAN 제조) 등의 폴리옥시(탄소수 2 내지 3) 알킬렌디아민류; 등을 들 수 있다. 에틸렌옥시기는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 중에, 연속적으로 함유되어 있어도 좋고, 연속하지 않고 함유되어 있어도 좋다.
- [0071] 카복실레이트기, 설펜네이트기 또는 포스포네이트기를 갖는 음이온성 친수성기는, 폴리이소시아네이트 화합물에, 음이온성 친수성 화합물을 반응시킴으로써 유도된다. 또한, 음이온성 친수성 화합물은, 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응 전후 또는 반응 중의 어느 하나의 시점에서 중화되어 있어도 상관없다.
- [0072] 음이온성 친수성 화합물로는, 예를 들면, 지방족 하이드록시카복실산류, 지방족 또는 방향족 아미노카복실산류, 지방족 하이드록시설펜산류, 지방족 또는 방향족 아미노설펜산류 등의 산류, 지방족 또는 방향족 아미노포스폰산류를 들 수 있다.
- [0073] 지방족 하이드록시카복실산류로는, 예를 들면, 하이드록시아세트산, 3-하이드록시프로피온산, 6-하이드록시카프론산, 8-하이드록시카프릴산, 10-하이드록시데칸산 등의 하이드록시카복실산류, 글리세린산, 멜바론산, 판토산, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산, 디메틸올아세트산, 디메틸올발레르산, 디메틸올카프론산 등을 들 수 있다.
- [0074] 지방족 또는 방향족 아미노카복실산류로는, 예를 들면, 글리신, N-메틸글리신, 2-아미노프로판산, 3-아미노프로판산, 4-아미노부티르산, 6-아미노카프론산, 8-아미노카프릴산, 오르니틴, 리신, 4-아미노벤조산 등을 들 수 있다.
- [0075] 지방족 하이드록시설펜산류로는, 예를 들면, 2-하이드록시에탄설펜산, 4-하이드록시부탄설펜산 등을 들 수 있다.
- [0076] 지방족 또는 방향족 아미노설펜산류로는, 예를 들면, 타우린, N-메틸타우린, N-부틸타우린, 설펜닐산, 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄설펜산, 2,4-디아미노설펜산 등을 들 수 있다.
- [0077] 지방족 또는 방향족 아미노포스폰산류로는, 예를 들면, 아미노메틸포스폰산, 아미노에틸포스폰산, 아미노프로필포스폰산, 아미노페닐포스폰산 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기의 음이온성 친수성 화합물은, 분자량이 500 이하인 것이 바람직하다. 또한, 음이온성 친수성 화합물의 중화에 사용하는 화합물에는 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민 등의 아민류, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 암모니아 등을 사용할 수 있다.
- [0079] 상기의 비이온성 친수성 화합물이나 음이온성 친수성 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물로 블록된 것 이외의 이소시아네이트기는, 2개 이상의 활성 수소를 갖는 저분자량 화합물인 공지의 저분자량쇄 신장제와 반응시켜도 좋다.
- [0081] 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량쇄 신장제로는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올), 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부틸렌글리콜(1,3-부탄디올), 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 네

오펜틸글리콜, 2,4,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 사이클로헥산디에탄올, 수소화 비스페놀 A, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 글리세린, 펜타에리스리톨, 소르비톨 등의 저분자량 다가 알코올; 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디아미노사이클로헥실메탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 하이드라존 등의 저분자량 폴리아민을 들 수 있다. 또한, N-메틸에탄올아민, N-메틸이소프로판올아민과 같은 상이한 관능기를 갖는 화합물도 사용할 수 있다. 이러한 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량쇄 신장제는, 분자량이 400 이하인 것이 바람직하며, 300 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0082] 상기의 저분자량쇄 신장제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0083] 저분자량쇄 신장제를 사용하는 경우, 저분자량쇄 신장제에 의해 도입되는 기의 함유 비율이, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 5질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 비율이 5질량%를 초과하면, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 분산 상태가 나빠지는 경향이 있다. 또한, 저분자량쇄 신장제가 에틸렌옥시기를 함유하는 경우, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트에 있어서의 에틸렌옥시기의 함유량이 3질량% 이하가 되는 것이 바람직하다. 저분자량쇄 신장제는 에틸렌옥시기를 전혀 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0084] 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 예를 들면, 상기의 폴리이소시아네이트 화합물과, 활성 수소 함유 화합물로서 상기 화학식 III으로 표시되는 피라졸 화합물과, 필요에 따라, 상기 기타 블록제나 저분자량쇄 신장제나 친수성 화합물을 소정의 비율로, 20 내지 150°C에서 수분 내지 수일간 반응시킴으로써 수득된다.
- [0085] 폴리이소시아네이트 화합물과 활성 수소 함유 화합물의 반응은, 종래 공지된 원숫법(1단법) 또는 다단법으로 실시할 수 있다. 이 경우, 반응을 촉진시키는 공지의 각종 촉매류를 사용할 수 있다. 이러한 촉매류로는, 유기 주석 화합물, 유기 아연 화합물, 유기 아민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 반응의 어느 하나의 단계에서, 이소시아네이트기와 반응하지 않는 유기 용제를 첨가해도 좋다.
- [0087] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트는, 유리 이소시아네이트기를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0088] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액에는, 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 1종 또는 2종 이상 함유시킬 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액은, 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를, 비이온 계면활성제에 의해, 물이 함유되는 액상 매체 중에서 유화 분산시킴으로써 수득할 수 있다.
- [0090] 비이온 계면활성제로는, 예를 들면, 알코올류, 다환 페놀류, 아민류, 아미드류, 지방산류, 다가 알코올 지방산 에스테르류, 유기류, 및 폴리프로필렌글리콜의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0091] 알코올류로는, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 알코올 또는 알켄올 등을 들 수 있고, 예를 들면, 옥탄올, 데칸올, 라우릴알코올, 밀리스틸알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올, 이소스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 올레일알코올, 리놀레일알코올, 에루실알코올, 엘라이딜알코올, 팔미톨레일알코올 등을 들 수 있다.
- [0092] 다환 페놀류로는, 예를 들면, 페놀, 2-쿠밀페놀, 3-쿠밀페놀, 4-쿠밀페놀, 2-페닐페놀, 3-페닐페놀, 4-페닐페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 크레졸, 부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀 등의 1가의 페놀류; 카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 2가의 페놀류; 피로갈롤(1,2,3-트리하이드록시벤젠), 1,2,4-트리하이드록시벤젠, 플루오로글루시놀(1,3,5-트리하이드록시벤젠) 등의 3가의 페놀류; 테트라하이드록시벤젠 등의 4가의 페놀류; 또는 이들의 스티렌류(스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔) 부가물 또는 벤질클로라이드 반응물 등의 페놀류를 들 수 있다.
- [0093] 아민류로는, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 44의 지방족 아민 등을 들 수 있고, 예를 들면, 옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 아자알킬아민, 데실아민, 라우릴아민, 밀리스틸아민, 세틸아민, 스테아릴아민, 이소스테아릴아민, 베헤닐아민, 올레일아민, 리놀레일아민, 에루실아민, 엘라이딜아민, 팔미톨레일아민, 디아자알킬아민, 디스테아릴아민 등을 들 수 있다.
- [0094] 아미드류로는, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 44의 지방산아미드 등을 들 수 있고, 예를 들면, 카프릴산아

미드, 카프론산아미드, 라우르산아미드, 밀리스트산아미드, 팔미트산아미드, 스테아르산아미드, 베헨산아미드, 올레산아미드, 이소스테아르산아미드 등을 들 수 있다.

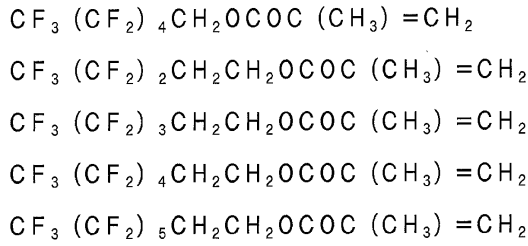
- [0095] 지방산류로는, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 지방산 등을 들 수 있고, 예를 들면, 카프릴산, 카프론산, 라우르산, 밀리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 올레산, 이소스테아르산 등을 들 수 있다.
- [0096] 다가 알코올 지방산 에스테르류로는, 다가 알코올과 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 지방산의 축합 반응물을 들 수 있다.
- [0097] 다가 알코올로는, 예를 들면, 글리세린, 펜타에리스리톨, 소르비트, 소르비탄, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 및 설탕 등을 들 수 있다.
- [0098] 유지류로는, 대두유, 해바라기유, 면실유, 채종유, 올리브유, 피마자유, 야자유, 토르유 등의 식물성 유지; 우지, 돈지, 상어간유, 향유고래유 등의 동물성 유지; 카르나바 납, 칸델릴라 납 등의 식물성 납; 밀랍, 라놀린 등의 동물성 납; 몬탄 납 등의 광물 납; 우지 경화유, 피마자 경화유 등의 경화유 등을 들 수 있다.
- [0099] 상기의 화합물 중에서도, 수분산액의 분산성과 안정성의 관점에서, 다환 페놀류가 바람직하며, 페놀, 4-쿠밀페놀, 4-페닐페놀, 또는 2-나프톨의, (3 내지 8몰) 스티렌 부가물, (3 내지 8몰) α-메틸스티렌 부가물, 또는 (3 내지 8몰) 벤질클로라이드 반응물이 보다 바람직하다.
- [0100] 스티렌 부가물은, 예를 들면, 페놀류에 스티렌류를 120 내지 150℃에서 1 내지 10시간 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 페놀류와 스티렌류의 몰비는 1:1 내지 10이고, 바람직하게는 1:3 내지 8이다.
- [0101] 알킬렌옥사이드 부가물의 알킬렌옥사이드로는, 에틸렌옥사이드, 1,2-프로필렌옥사이드, 1,2-부틸렌옥사이드, 2,3-부틸렌옥사이드, 1,4-부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드, 에피클로로하이드린 등을 들 수 있다. 수분산물의 분산성과 안정성의 관점에서, 알킬렌옥사이드로는, 에틸렌옥사이드, 1,2-프로필렌옥사이드가 바람직하며, 에틸렌옥사이드가 보다 바람직하다.
- [0102] 알킬렌옥사이드의 부가 방법으로는, 에틸렌옥사이드를 단독으로 부가하는 방법, 에틸렌옥사이드 부가 후에 프로필렌옥사이드를 부가하는 방법 또는 프로필렌옥사이드 부가 후에 에틸렌옥사이드를 부가하는 방법 등의 블록 부가 방법, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 혼합물을 부가하는 랜덤 부가 방법 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌옥사이드를 단독으로 부가하는 방법이다.
- [0103] 비이온 계면활성제는, 예를 들면, 상기의 알코올류, 다환 페놀류, 아민류, 아미드류, 지방산류, 다가 알코올 지방산 에스테르류, 유지류, 및 폴리프로필렌글리콜의 1몰에, 에틸렌옥사이드 3 내지 200몰을 130 내지 170℃에서 부가시킴으로써 수득할 수 있다.
- [0104] 알킬렌옥사이드의 부가 몰수는 3 내지 200이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 100이며, 더욱 보다 바람직하게는 10 내지 50이다. 알킬렌옥사이드의 부가 몰수가 3몰보다 적으면, 피라졸 블록 소수성 이소시아네이트 수분산액의 유화 안정성이 나빠지는 경향이 있으며, 200몰을 초과하면, 기능성 섬유 제품의 발수발유성이 나빠지는 경향이 있다.
- [0105] 보다 양호한 수분산액을 수득하는 관점에서, 비이온 계면활성제는 HLB가 10 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, HLB가 10 이상인 1종류의 비이온 계면활성제를 사용하면 좋고, 2종 이상의 활성제를 조합하여 HLB가 10 이상이 되어도 좋다. 비이온 계면활성제의 HLB가 13 이상인 것이 보다 바람직하며, HLB가 15 이상이면 더욱 보다 바람직하다. HLB가 10 미만인 경우, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 유화 분산시키는 효과가 적어지는 경향이 있다. 여기에서 HLB란, 그리핀의 HLB에 의한 것이며, 친수기란 에틸렌옥사이드를 가리킨다.
- [0106] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액에는, 비이온 계면활성제를 1종 또는 2종 이상 함유시킬 수 있다.
- [0107] 본 발명에 있어서는, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 안정성을 향상시킬 목적으로, 음이온 계면활성제나 양이온 계면활성제를 병용할 수 있다.
- [0108] 병용할 수 있는 음이온 계면활성제로는 특별히 제한은 없으며, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 알코올 또는 알켄올의 음이온화물, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 알코올 또는 알켄올의 알킬렌옥사이드 부가물의 음이온화물, 다환 페놀류의 알킬렌옥사이드 부가물의 음이온화물, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 44의 지방족 아민의 알킬렌옥사이드 부가물의 음이온화물, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 44의 지방산 아미드의 알킬렌옥사이드 부가물의 음이온화물, 직쇄 또는 분기쇄의 탄소수 8 내지 24의 지방산의 알킬렌옥사이드 부가물

의 음이온화물 등을 들 수 있다. 이들 음이온 계면활성제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

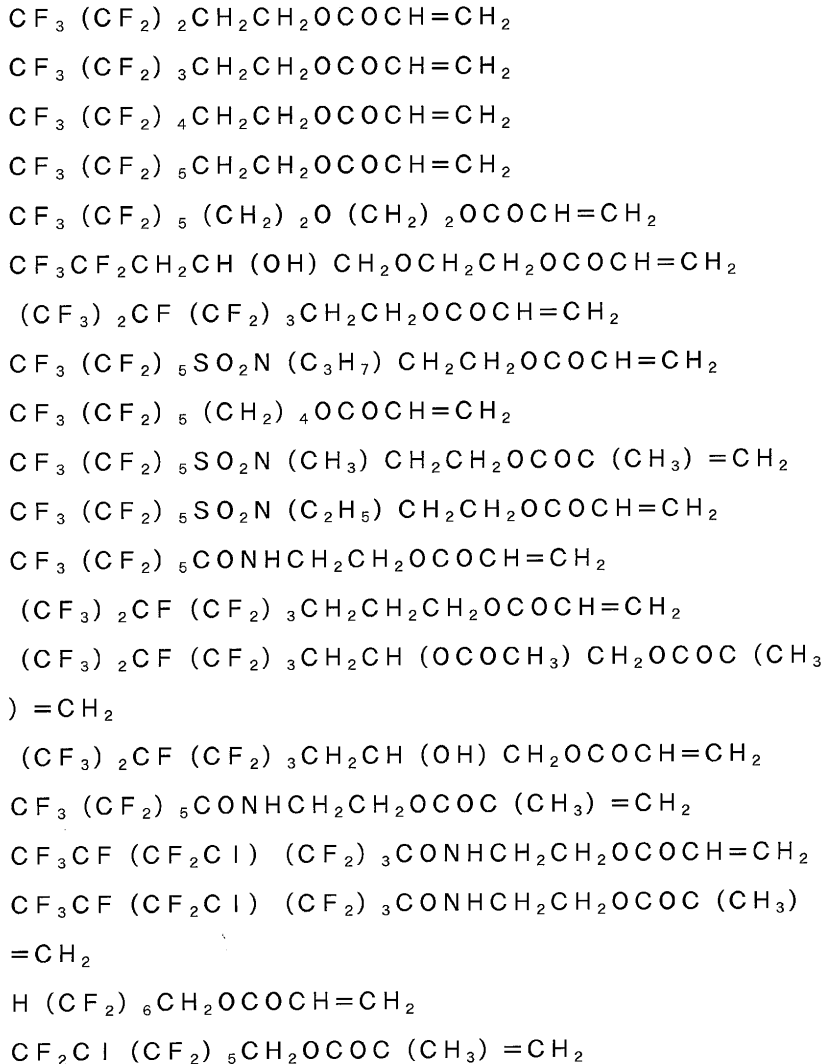
- [0109] 병용할 수 있는 양이온 계면활성제로는 특별히 제한은 없으며, 탄소수 8 내지 24의 모노알킬트리메틸암모늄염, 탄소수 8 내지 24의 디알킬디메틸암모늄염, 탄소수 8 내지 24의 모노알킬아민아세트산염, 탄소수 8 내지 24의 디알킬아민아세트산염, 탄소수 8 내지 24의 알킬이미다졸린 4급염 등을 들 수 있다. 이들 양이온 계면활성제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0110] 비이온 계면활성제(A)와 음이온 계면활성제(B)의 배합 비율(질량 기준)은, (A):(B)=50:50 내지 100:0의 범위이며, 바람직하게는 90:10 내지 100:0이다. 음이온 계면활성제의 배합량이 비이온 계면활성제 50질량부에 대해 50질량부를 초과하면, 발수발유성 성분과의 상용성이 악화되거나, 세탁 내구성이 저하되는 경향이 있다.
- [0111] 비이온 계면활성제(A)와 양이온 계면활성제(C)의 배합 비율(질량 기준)은, (A):(C)=50:50 내지 100:0의 범위이며, 바람직하게는 90:10 내지 100:0이다. 양이온 계면활성제의 배합량이 비이온 계면활성제 50질량부에 대해 50질량부를 초과하면, 세탁 내구성이 저하되는 경향이 있다.
- [0112] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와, 비이온 계면활성제의 배합 비율(질량 기준)은, 100:50 내지 100:1의 범위가 바람직하며, 100:20 내지 100:1의 범위가 보다 바람직하다. 비이온 계면활성제의 배합량이 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 100질량부에 대해 50질량부를 초과하면, 세탁 내구성이 저하되는 경향이 있으며, 1질량부 미만이면, 발수발유성 성분과 혼합했을 때의 안정성이 저하되는 경향이 있다.
- [0113] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액에서의 비이온 계면활성제의 함유량은, 0.1 내지 10질량%가 바람직하며, 0.5 내지 5질량%가 보다 바람직하다. 이 함유량이 0.1질량% 미만이면, 양호한 수분산액을 수득할 수 없는 경향이 있고, 10질량%를 초월하면, 발수성의 저하를 일으키는 경우가 있다.
- [0114] 물 이외의 액상 매체로는, 물과의 혼합시에 분층되는, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 방향족 탄화수소류, 지방족 탄화수소류의 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 들 수 있다. 이들은 물에 대한 용해도가 낮으며, 밀도가 낮은 것이 바람직하며, 예를 들면, 밀도가 1.00g/cm³(20℃) 이하이고, 물에 대한 용해도가 25g/100ml(20℃) 이하인 것이 바람직하다.
- [0115] 이러한 유기 용제로서, 메틸이소부틸케톤(0.801g/cm³(20℃), 용해도 1.91g/100ml(20℃)) 등의 케톤류; 아세트산 에틸(밀도 0.897g/cm³, 용해도 8.3g/100ml(20℃)), 아세트산부틸(밀도 0.88g/cm³, 용해도 0.83g/100ml(25℃)), 부틸글리콜아세테이트(밀도 0.94g/cm³, 용해도 1.1g/100ml(20℃)) 등의 에스테르류; 에틸에테르(밀도 0.713g/cm³, 용해도 6.9g/100ml(20℃)), 디부틸디글리콜(디에틸렌글리콜디부틸에테르)(밀도 0.884g/cm³, 용해도 0.3g/100ml(20℃)), 디에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르(밀도 0.923g/cm³, 용해도 0.3g/100ml(20℃)), 에틸렌글리콜모노헥실에테르(밀도 0.889g/cm³, 용해도 0.99g/100ml(20℃)), 디에틸렌글리콜모노헥실에테르(밀도 0.935g/cm³, 용해도 1.7g/100ml(20℃)), 에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르(밀도 0.883g/cm³, 용해도 0.2g/100ml(20℃)), 디프로필렌글리콜모노프로필에테르(밀도 0.923g/cm³, 용해도 4.8g/100ml(20℃)), 프로필렌글리콜모노부틸에테르(밀도 0.880g/cm³, 용해도 6.4g/100ml(20℃)), 디프로필렌글리콜모노부틸에테르(밀도 0.917g/cm³, 용해도 3.0g/100ml(20℃)) 등의 에테르류; 톨루엔(밀도 0.867g/cm³, 용해도 0.47g/l(20℃)), o-크실렌(밀도 0.88g/cm³, 수불용), m-크실렌(밀도 0.86g/cm³, 수불용), p-크실렌(밀도 0.86g/cm³, 수불용), 메시틸렌(밀도 0.86g/cm³, 수불용) 등의 방향족 탄화수소류; 사이클로헥산(밀도 0.8g/cm³, 물에 거의 불용), 사이클로옥탄(밀도 0.834g/cm³, 용해도 7.90mg/l) 등의 탄소수 6 내지 12의 환상을 함유하는 탄화수소류; 유동 파라핀류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0116] 상기의 유기 용제를 병용함으로써, 분산시에는 미립자화 효과가 향상된다. 또한, 유기 용제를 병용함으로써 점도를 저감시켜, 작은 전단력으로 분산시키는 것이 가능해진다. 저점도이면, 각종 유화 분산기를 사용하는 것도 가능해진다. 또한, 상기와 같이 밀도가 작은 유기 용제는, 에멸전의 침강을 방지할 수 있고, 물과 병용함으로써 수분산액의 안정성을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다. 물과의 혼합시에 분층되지 않는 유기 용제, 또는 물과의 혼합시에 분층이 적은 유기 용제를 사용한 경우에는, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 유화 분산시키는 효과가 적어지는 경향이 있다.
- [0117] 본 발명에 있어서는, 발수발유제 조성물의 보존 안정성, 약제 반입 안정성의 관점에서, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 액상 매체가, 물과 에테르류를 함유하는 혼합물인 것이 바람직하다. 특히, 에테르류로서, 디부틸디글리콜, 디에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르를 사용한 경우에는, 발수발유제 조성물의 보존 안정성, 약제 반입 안정성의 효과가 향상된다. 약제 반입 안정성이란, 발수발유제 조성물이 함유되는 처리

육에, 피처리물에 부착되어 발수발유제 조성물 이외의 약제가 반입된 경우의, 발수발유제 조성물이 함유되는 처리 육의 안정성을 말한다. 발수발유제 조성물 이외의 약제로는, 예를 들면, 픽스제, 분산제, 균염제, pH 조정제, 무기염, 정련제, RC제 등을 들 수 있다.

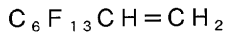
- [0118] 유기 용제의 사용량은, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물과 유기 용제의 배합 비율(질량 기준)이 100:20 내지 300인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100:50 내지 200이다. 유기 용제의 사용량이 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 100질량부에 대해 20질량부 미만이면, 양호한 수분산물이 수득되지 않는 경향이 있고, 300질량부를 초과하면, 계면활성제를 많이 사용할 필요가 있어 성능적, 경제적으로 불리해진다. 물의 사용량은, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물과 물의 배합 비율(질량 기준)이 100:30 내지 1000인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100:50 내지 700이다. 물의 사용량이 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 100질량부에 대해 30질량부 미만이면, 고점도가 되어 물로의 전개성이 나빠지는 경향이 있고, 1000질량부를 초과하면, 양호한 수분산액이 수득되지 않는 경향이 있다.
- [0119] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액은, 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0120] 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를, 상기의 유기 용제(예를 들면, 톨루엔, 메틸이소부틸케톤, 부틸글리콜아세테이트, 디부틸디글리콜, 디에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르 등)에 용해하고, 또한 상기의 비이온 계면활성제(예를 들면, 트리스티렌화 페놀의 에틸렌옥사이드 30몰 부가물)를 용해하고, 여기에 교반하면서 서서히 물을 첨가해감으로써 수분산액을 수득할 수 있다.
- [0121] 수득된 수분산액은, 호모믹서(프라이믹스 가부시키가이샤 제조), 균질기(NIRO SOAVI사 제조) 또는 (APV GAULIN 제조), 나노마이저(요시다카이코교 가부시키가이샤 제조), 알티마이저(가부시키가이샤 스키노머신 제조), 스타버스트(가부시키가이샤 스키노머신 제조) 등의 고압 유평기로 입자를 균일화할 수도 있다.
- [0122] 유기 용제는 수분산액의 제작 도중 또는 제작 후에 감압으로 증류 제거해도 상관없고, 그대로 남겨도 상관없다.
- [0123] 수득되는 수분산액에서의 입자의 평균 입자 직경은 1 μ m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.5 μ m 이하이다. 입자 직경이 1 μ m를 초과하면, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액의 안정성이 저하되는 경향이 있다. 평균 입자 직경은, 레이저 회절식/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(가부시키가이샤 호리마세 사쿠쇼 제조)으로 측정되고, 백분율 적산값이 50%인 입자 직경(메디안 입자 직경)을 평균 입자 직경(μ m)으로 한다.
- [0124] 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액은, 유평 분산 상태에 있는 것이 바람직하다. 여기에서, 유평 분산 상태란, 후술하는 조제예 중의 비율로 배합한 20질량% 수분산액 200ml를 T. K. HOMODISPER(프라이믹스 가부시키가이샤 제조)로, 실온에서 2000rpm \times 10분간 처리한 경우에, 균일한 수분산액이 수득되고, 그 수분산액을 유리 용기에 넣고 밀봉하여 45 $^{\circ}$ C에서 정치한 경우, 12시간 이상 분리나 침강 등이 없이 균일하게 유평 분산되어 있는 상태를 의미한다. 이 유평 분산 상태가 수득되도록, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트, 비이온 계면활성제, 및 수분산액의 액상 매체의 조합을 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0125] 본 발명에서 사용하는 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분으로는, 이하의 (i) 내지 (v)에 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0126] (i) 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와, 이들과 공중합가능한 다른 단량체의 공중합체.
- [0127] 상기의 공중합체를 구성하는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트가 갖는 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 3 내지 6인 것이 바람직하다. 이러한 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로는, 예를 들면, 하기와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0128]



[0129]



[0130]

퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와 공중합가능한 다른 단량체로는, 예를 들면, 라우릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 아지리디닐아크릴레이트, 아지리디닐메타크릴레이트, 하이드록시알킬아크릴레이트, 하이드록시알킬메타크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 알킬렌디올아크릴레이트, 알킬렌디올디메타크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 디아세톤메타크릴아미드, 메틸올화 디아세톤아크릴아미드 등의 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 말레산디부틸 등의 말레산알킬에스테르, 프탈산알킬에스테르, 염화비닐, 염화비닐리덴, 에틸렌, 아세트산비닐, 스티렌, α-메틸스티렌, β-메틸스티렌, 알킬비닐에테르, 할로겐화알킬비닐에테르, 알킬비닐케톤, 사이클로헥실아

크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 무수 말레산, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등을 들 수 있다.

- [0131] 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와, 이들과 공중합가능한 다른 단량체의 양비는, 공중합에 사용하는 전체 단량체 중에서, 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 합계가 40 질량% 이상인 것이 바람직하며, 50 내지 80질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0132] 이러한 공중합체는 비닐 중합의 공지의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 유화 중합에 의해 제조된 것이 바람직하다.
- [0133] 유화 중합시킬 때의 매체에 특별히 제한은 없지만, 물에 수용성 유기 용매를 첨가한 수성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 물에 수용성 유기 용매를 첨가한 수성 용매를 사용하면, 단량체나 공중합체가 응집되기 어려워, 안정된 유화물을 수득할 수 있다. 유화 중합에 사용하는 유화제에 특별히 제한은 없으며, 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성(兩性)의 각 유화제의 거의 모두를 사용할 수 있다. 유화 중합시에는, 수성 용매 중에 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트, 이들과 공중합가능한 다른 단량체, 유화제 등을 첨가하여, 교반하면서 초음파를 전달함으로써 단량체 혼합물을 유화 분산시킨 후, 수용성의 중합 개시제를 첨가하고, 가열하여 중합하는 것이 바람직하다. 사용하는 수용성의 중합 개시제에 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 유기 과산화물, 아조 화합물, 과황산염 등의 각종 중합 개시제를 들 수 있고, 또한 γ 선 등의 전리성 방사선 등을 중합 개시제 대신 사용할 수도 있다.
- [0134] (ii) 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기 함유의 1가 또는 다가 알코올과 불소화되어 있어도 좋은 1가 또는 다가 카복실산의 (폴리)에스테르, 및 불소화되어 있어도 좋은 1가 또는 다가 알코올과 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 1가 또는 다가 카복실산의 (폴리)에스테르.
- [0135] (iii) 일본 공개특허공보 제(소)58-103550호에 나타나 있는 바와 같은, 불소 함유 폴리에스테르 공중합체.
- [0136] (iv) 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 1가 또는 다가 알코올(경우에 따라서는 불소를 함유하지 않는 1가 또는 다가 알코올을 혼합해도 좋다)과 1가 또는 다가 이소시아네이트의 (폴리)우레탄 .
- [0137] 상기 (폴리)우레탄은 분자량이 700 이상인 것이 바람직하다.
- [0138] (v) 이소시아네이트와 반응할 수 있는 반응기(하이드록실기, 아미노기, 카복실기 등)와, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물.
- [0139] 이러한 화합물로는, 예를 들면, $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}COOH$, $C_6F_{13}CONHC_3H_6NHCH_3$, $C_6F_{13}SO_2NHCH_3$ 등을 들 수 있다.
- [0140] (vi) 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 지방족 폴리카보네이트.
- [0141] (ii) 내지 (vi)에 나타난 화합물은, 유화제를 사용하여 유화 분산된 형태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0142] 본 발명의 발수발유제 조성물에 있어서의, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액, 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분의 배합 비율은, 발수발유성 성분 100질량부에 대해, 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트가 5 내지 100질량부가 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 비율이, 발수발유 성분 100질량부에 대해 5질량부 미만이면, 충분한 세탁 내구성을 발현시키는 것이 곤란해질 우려가 있다. 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 비율이, 발수발유 성분 100질량부에 대해 100질량부를 초과하면, 사용량에 걸맞는 효과는 수득되지 않고, 반대로 발수발유성이 나빠져 경제적으로 불리해질 우려가 있다.
- [0143] 본 발명의 발수발유제 조성물에는, 난연제, 염료 안정제, 주름 방지제, 향균제, 향곰팡이제, 방충제, 방오제, 대전방지제, 아미노플라스틱 수지, 아크릴 중합체, 글리옥살 수지, 멜라민 수지, 천연 왁스, 실리콘 수지, 증점제, 고분자 화합물 등을 본 발명의 효과가 저해되지 않을 정도로 배합할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 발수발유제 조성물의 형태는, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액과, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분이 1액으로 되어 있는 것이라도 좋고, 각각이 A액 및 B액으로 나누어져 있는 2액형이라도 좋다. 2액형의 경우, 섬유 기재를 처리하기 위한 처리액을 제작할 때에 혼합해도 좋고, 또는 A액을 함유하는 처리액 및 B액을 함유하는 처리액을 각각 제작하고, 섬유 기재를 처리해도 좋다.
- [0145] 예를 들면, 섬유 기재를, 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성

제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액이 함유되는 처리액 A 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분이 함유되는 처리액 B에 접촉시키거나, 또는 상기 화학식 I로 표시되는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트와 비이온 계면활성제를 함유하는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액 및 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분이 함유되는 처리액 C에 접촉시킴으로써, 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 제조할 수 있다.

- [0146] 상기 처리액 C는, 예를 들면, 발수발유성 성분이 함유되는 액에, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 첨가함으로써 제작할 수 있다. 또한, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액과 발수발유성 성분의 첨가순이나 첨가법은 어떤 순서나 방법이라도 상관없다.
- [0147] 상기 처리액 A 및 처리액 B로 처리하는 경우, 별도의 욕으로 처리해도 좋고, 같은 욕으로 처리해도 좋다. 처리의 순서, 첨가의 타이밍에 제한은 없다. 예를 들면, 섬유 기재를, 처리액 A로 처리한 후에 처리액 B로 처리하거나, 또는 처리액 B로 처리한 후에 처리액 A로 처리할 수 있다.
- [0148] 1액화한 형태로 처리하는 경우, 또는 2액화된 형태로 처리하는 경우, 상기의 저분자량쇄 신장제를 처리 욕 중에 배합해도 좋다. 이 경우, 저분자량쇄 신장제의 사용량은, 수득되는 기능성 섬유 제품의 성능을 고려하여 적절히 조정하면 좋지만, 기능성 섬유 제품의 감축의 관점에서, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 질량을 기준으로 하여 5질량% 이하가 되는 것이 바람직하다. 단, 저분자량쇄 신장제가 그 분자 중에 에틸렌옥시기를 함유하는 경우에는, 에틸렌옥시기가 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 3질량% 이하가 되도록 사용되는 것이 바람직하다. 저분자량쇄 신장제는 에틸렌옥시기를 전혀 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 발수발유제 조성물에 의한 섬유 기재로의 가공은 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 패드법, 침지법, 스프레이법, 코팅법 등으로 실시할 수 있다. 이들 중에서 패드법을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0150] 예를 들면, 섬유 기재를 처리액에 침지하고, 망글 등을 사용하여 소정의 픽업량으로 조정한 후, 바람직하게는 100℃ 이상의 온도에서 건조시킬 수 있다. 필요에 따라, 건조 후에 100℃ 이상의 온도, 바람직하게는 110 내지 180℃ 정도의 온도에서 10초 내지 10분간, 바람직하게는 30초 내지 3분간 정도 가열 처리(큐링)함으로써 내구성이 양호한 기능성 섬유 제품을 수득할 수 있다. 상기 처리액 A 및 처리액 B와 같이 2액화된 형태로 처리하는 경우, 제1 처리 후, 처리된 섬유 기재를 바람직하게는 100℃ 이상의 온도에서 건조시킬 수 있다.
- [0151] 상기의 열처리에 의해, 피라졸 블록 이소시아네이트기가 고활성의 -N=C=O기로 전화하고, 그 고반응성에 의해 섬유 기재 위에 형성된 발수발유제막의 강도, 밀착성, 내구성이 높아진다.
- [0152] 섬유 기재는 섬유 제품이라도 좋고, 섬유 제품을 구성하는 섬유 소재라도 좋다. 섬유 기재의 재질에 관해서는, 예를 들면, 면, 카폭, 아마, 모시풀, 대마, 황마, 마닐라마, 사이잘마, 양모, 캐시미어, 모헤어, 알파카, 낙타의 털, 비단, 깃털 등의 천연 섬유, 레이온, 폴리노직, 큐프라, 텐셀 등의 재생 섬유, 아세트산셀룰로스 섬유, 프로믹스 등의 반합성 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유, 폴리올레핀 섬유, 폴리비닐알코올 섬유, 폴리염화비닐 섬유, 폴리우레탄 섬유, 폴리옥시메틸렌 섬유, 폴리테트라플루오로에틸렌 섬유, 벤조에이트 섬유, 폴리파라페닐렌벤즈비스티아졸 섬유, 폴리파라페닐렌벤즈비스옥사졸 섬유, 폴리이미드 섬유 등의 합성 섬유, 석면, 유리 섬유, 탄소 섬유, 알루미늄 섬유, 실리콘카바이드 섬유, 보론 섬유, 티라노 섬유, 무기 위스카, 록 파이버, 슬래그 파이버 등의 무기 섬유, 이들의 복합 섬유, 혼방 섬유 등을 들 수 있다.
- [0153] 섬유 기재의 형태에 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 실, 직물, 편물, 부직포, 합성지 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 우레탄 수지나 아크릴 수지 등에서 코팅 또는 라미네이트되어 있는 섬유 기재도 처리할 수 있다.
- [0154] 상기의 처리액 A 내지 C에는, 난연제, 염료 안정제, 주름 방지제, 향균제, 향품광이제, 방충제, 방오제, 대전방지제, 아미노플라스틱 수지, 아크릴 중합체, 글리옥살 수지, 멜라민 수지, 천연 왁스, 실리콘 수지, 증점제, 고분자 화합물 등을 본 발명의 효과가 저해되지 않을 정도로 배합할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 처리 전후에, 상기의 약제가 함유되는 다른 처리액에 의해 섬유 기재를 처리해도 좋다.
- [0155] 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분은, 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분에 비해, 블록 폴리이소시아네이트 병용시의 내구 발수발유성이 떨어진다. 이것에 대해, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 병용함으로써, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분에 의해, 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 사용한 경우와 동등한 내구 발수발유성을 나타내는 것이 가능해진다. 이 이유를 본 발명자들은, 본 발명에 따르는 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액이 양호한 유화 분산 상태를 취할 수 있는 점에서 본 발명에 따르는 피라졸

블록 소수성 폴리이소시아네이트를 섬유 기재 위에 균일하게 부착시킬 수 있는 것, 피라졸기가 다른 블록기에 비해 해리 온도가 낮기 때문에, 저온에서도 이소시아네이트기가 발현되어 고반응성이 획득되는 것 등에 의한 것이라고 생각하고 있다.

[0156] 또한, 피라졸 블록 폴리이소시아네이트가 친수성기를 많이 함유하는 경우, 발수성이 충분하게 획득되지 않는다. 또한, 처리액 중에서 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트의 침강 분리 등이 발생하면, 충분한 내구 발수발유성을 획득하는 것이 곤란해진다.

[0157] 실시예

[0158] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 제한되는 것은 아니다.

[0159] <원료 이소시아네이트의 준비>

[0160] 블록 폴리이소시아네이트를 합성하기 위한 원료 이소시아네이트로서, 이하의 화합물을 준비하였다.

[0161] 듀라네이트 THA-100: 헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아놀레이트 타입, NCO 관능기 수 3, 아사히카세이케미칼즈 제조, 상품명, 함유량 100%.

[0162] 듀라네이트 24A-100: 헥사메틸렌다이소시아네이트의 뷰렛 타입, NCO 관능기 수 3, 아사히카세이케미칼즈 제조, 상품명, 함유량 100%.

[0163] <유기 용제의 준비>

[0164] 블록 폴리이소시아네이트의 수분산액을 조제하기 위한 유기 용제로서, 이하의 용제를 준비하였다.

[0165] 소수성 유기 용제: 부틸글리콜아세테이트(밀도 0.94g/cm³, 용해도 1.1g/100ml(20℃)), 디부틸디글리콜(디에틸렌글리콜디부틸에테르)(밀도 0.884g/cm³, 용해도 0.3g/100ml(20℃)).

[0166] 친수성 유기 용제: 트리프로필렌글리콜(밀도 1.02g/cm³, 물에 임의로 용해(20℃)), 메틸에틸케톤(밀도 0.805g/cm³, 용해도 29g/100ml(20℃)).

[0167] <블록 폴리이소시아네이트의 합성>

[0168] (합성예 1: 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트)

[0169] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 144질량부를 서서히 주입하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시킴으로써, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.8질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 획득하였다.

[0170] (합성예 2: 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트)

[0171] 반응 용기에, 듀라네이트 24A-100을 239질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 144질량부를 서서히 주입하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시킴으로써, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.7질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 획득하였다.

[0172] (합성예 3: 메틸에틸케토옥심 함유 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트)

[0173] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 메틸에틸케토옥심 43.5질량부를 적하하고, 또한 3,5-디메틸피라졸 96질량부를 적하하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시킴으로써, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.7질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 획득하였다.

- [0174] (합성예 4: 에틸렌옥시기 3질량% 함유 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트)
- [0175] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 109.6질량부를 적하하고, 1시간 교반하였다. 또한, 에틸렌글리콜 11.1질량부를 적하하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시킴으로써, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.7질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 수득하였다.
- [0176] (합성예 5: 카복실레이트기(COO⁻) 1질량% 함유 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트)
- [0177] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 127.2질량부를 적하하고, 1시간 교반하였다. 또한, 디메틸올프로피온산 11.7질량부를 적하하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시켰다. 그 후, 2-(디메틸아미노)-2-메틸-1-프로판올 10.2질량부로 중화함으로써, 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.8질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 수득하였다.
- [0178] (비교 합성예 1: 메틸에틸케토옥심 블록 폴리이소시아네이트)
- [0179] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 메틸에틸케토옥심 130.5질량부를 서서히 주입하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응시킴으로써, 메틸에틸케토옥심 블록 폴리이소시아네이트 화합물을 98.7질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 수득하였다.
- [0180] (비교 합성예 2: 에틸렌옥시기 11.4질량% 함유 피라졸 블록 친수성 폴리이소시아네이트)
- [0181] 반응 용기에, 듀라네이트 THA-100을 252질량부, 및 메틸이소부틸케톤을 5질량부 첨가하고, 60 내지 70℃까지 가열하였다. 이어서, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수 평균 12) 50질량부를 서서히 주입하고, 1시간 반응시켰다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 135.5질량부를 서서히 주입하고, 60 내지 70℃에서 적외 분광 광도계에서 확인되는 이소시아네이트 함량이 제로가 될 때까지 반응함으로써, 피라졸 블록 친수성 폴리이소시아네이트 화합물을 98.9질량% 함유하는 무색 투명 점조액상 조성물을 수득하였다.
- [0182] <계면활성제의 합성>
- [0183] (합성예 6: 스테아릴알코올 5몰 에틸렌옥사이드 부가물(HLB=9.0), 이하 「St5E」 라고 약칭한다)
- [0184] 스테아릴알코올 270질량부(1몰)와 가성 소다 3.0질량부를 오토클레이브에 주입하고, 가열 승온시켜 약 130℃로 한 후, 에틸렌옥사이드 220질량부(5몰)를 가하고, 온도 155 내지 165℃, 압력 0.39MPa 이하에서 반응시켰다. 알킬렌옥사이드 부가 반응 종료 후 냉각시키고, 빙초산으로 pH 7로 중화하여 담황색 고체의 비이온 계면활성제를 수득하였다.
- [0185] (합성예 7: 스테아릴알코올 10몰 에틸렌옥사이드 부가물(HLB=12.4), 이하 「St10E」 라고 약칭한다)
- [0186] 에틸렌옥사이드의 부가 몰수를 10몰로 한 것 이외에는, 합성예 6과 같이 합성을 실시하여, 담황색 고체의 비이온 계면활성제를 수득하였다.
- [0187] (합성예 8: 스테아릴알코올 28몰 에틸렌옥사이드 부가물(HLB=16.4), 이하 「St28E」 라고 약칭한다)
- [0188] 에틸렌옥사이드의 부가 몰수를 28몰로 한 것 이외에는, 합성예 6과 같이 합성을 실시하여, 담황색 고체의 비이온 계면활성제를 수득하였다.

온 계면활성제를 수득하였다.

- [0189] (합성에 9: 3스티렌화 페놀 30몰 에틸렌옥사이드 부가물(HLB=15.3), 이하 「T30E」라고 약칭한다)
- [0190] 페놀 47질량부(0.5몰)와 황산 0.1질량부를 반응 용기에 주입하고, 교반 후, 페놀 47질량부(0.5몰)를 추가로 주입하고, 질소 가스 기류하에서 가열 승온시켜 약 80℃로 하였다. 다시 가열 승온시켜 105 내지 135℃에서 스티렌 단량체 312질량부(3몰)를 적하하고, 125 내지 135℃에서 약 3시간 부가 반응시키고, 그 후 냉각시켜 갈색 투명 점액상의 트리스티렌화 페놀을 수득하였다.
- [0191] 수득된 트리스티렌화 페놀 406질량부(1몰)와 가성 소다 3.5질량부를 오토클레이브에 주입하고, 가열 승온시켜 약 130℃로 한 후, 에틸렌옥사이드 1320질량부(30몰)를 가하고, 온도 155 내지 165℃, 압력 0.39MPa 이하에서 반응시켰다. 알킬렌옥사이드 부가 반응 종료 후 냉각시키고, 빙초산으로 pH 7로 중화하여 담황색 고체의 비이온 계면활성제를 수득하였다.
- [0192] <발수발유성 성분의 합성>
- [0193] (합성에 10: 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분(플루오로아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 및 염화비닐의 공중합체))
- [0194] 플라스크에, $CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_nF_{2n+1}$ (n=4, 6, n의 평균 약 6) 100질량부, 스테아릴아크릴레이트 15질량부, N-메틸올아크릴아미드 3질량부, 순수 248.5질량부, 3-메틸-3-메톡시부탄올 50질량부, 폴리옥시에틸렌(10몰) 라우릴에테르 18질량부 및 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드 4질량부를 주입하고, 45℃에서 교반 혼합하고, 초음파를 전달하여 유화 분산시켰다. 수득된 유화물을 오토클레이브에 주입하고, 2,2-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 2염산염 1.5질량부를 첨가하여 밀폐한 후, 염화비닐 20질량부를 압입하고, 60℃에서 6시간 반응시켜 공중합체의 농도가 30질량%인 불소계 발수발유성 성분의 수용액(이하 「C6F 수용액」이라고 약칭한다)을 수득하였다.
- [0195] (비교 합성에 3: 탄소수 8의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분(플루오로아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 및 염화비닐의 공중합체))
- [0196] 플라스크에, $CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_nF_{2n+1}$ (n=6, 8, n의 평균 약 8) 100질량부, 스테아릴아크릴레이트 15질량부, N-메틸올아크릴아미드 3질량부, 순수 248.5질량부, 3-메틸-3-메톡시부탄올 50질량부, 폴리옥시에틸렌(10몰) 라우릴에테르 18질량부 및 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드 4질량부를 주입하고, 45℃에서 교반 혼합하고, 초음파를 전달하여 유화 분산시켰다. 수득된 유화물을 오토클레이브에 주입하고, 2,2-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 2염산염 1.5질량부를 첨가하여 밀폐한 후, 염화비닐 20질량부를 압입하고, 60℃에서 6시간 반응시켜 공중합체의 농도가 30질량%인 불소계 발수발유성 성분의 수용액(이하 「C8F 수용액」이라고 약칭한다)을 수득하였다.
- [0197] <블록 폴리이소시아네이트의 수분산액의 조제>
- [0198] (조제예 1)
- [0199] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트로서 합성에 1에서 수득된 조성물을 180질량부, 유기 용제로서 부틸글리콜아세테이트를 140질량부, 비이온 계면활성제로서 합성에 8에서 수득된 St28E를 20질량부 혼합하고, 균일화하였다. 교반하면서 서서히 물을 주입한 후, 30MPa로 균질기 처리를 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.35 μ m이었다.
- [0200] (조제예 2)
- [0201] 비이온 계면활성제를 합성에 8에서 수득된 St28E로부터 합성에 9에서 수득된 T30E로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였

다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.33 μm 이었다.

[0202] (조제예 3)

[0203] 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.34 μm 이었다.

[0204] (조제예 4)

[0205] 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.33 μm 이었다.

[0206] (조제예 5)

[0207] 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 7에서 수득된 St10E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.07 μm 이었다.

[0208] (조제예 6)

[0209] 비이온 계면활성제로서 St10E를 15질량부, 양이온 계면활성제로서 아쿠드 T-28(라이온 가부시키가이샤 제조, 유효 성분 28%, 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드)을 18질량부 사용하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.02 μm 이었다.

[0210]

[0211] (조제예 7)

[0212] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 합성예 2에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.32 μm 이었다.

[0213] (조제예 8)

[0214] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 합성예 3에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.31 μm 이었다.

[0215] (조제예 9)

[0216] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 합성예 4에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용

제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.31 μm 이었다.

[0217] (조제예 10)

[0218] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 합성예 5에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.30 μm 이었다.

[0219] (조제예 11)

[0220] 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 6에서 수득된 St5E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 디부틸디글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.30 μm 이었다.

[0221] (조제예 12)

[0222] 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 트리프로필렌글리콜로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.33 μm 이었다.

[0223] (조제예 13)

[0224] 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 메틸에틸케톤으로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.10 μm 이었다.

[0225] (조제예 14)

[0226] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 합성예 4에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트로부터 메틸에틸케톤으로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 1.24 μm 이었다.

[0227] (비교 조제예 1)

[0228] 피라졸 블록 소수성 폴리이소시아네이트를 합성예 1에서 수득된 조성물로부터 비교 합성예 1에서 수득된 조성물로 변경하고, 비이온 계면활성제를 합성예 8에서 수득된 St28E로부터 합성예 9에서 수득된 T30E로 변경하고, 유기 용제를 부틸글리콜아세테이트 140질량부로부터 메틸에틸케톤 20질량부로 변경한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 조작을 실시하여, 불휘발분 20질량%의 메틸에틸케토옥심 블록 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.31 μm 이었다.

- [0229] (비교 조제에 2)
- [0230] 비교 합성에 2에서 수득된 피라졸 블록 친수성 폴리이소시아네이트 조성물(180질량부)에, 교반하면서 서서히 물을 주입한 후, 30MPa로 균질기 처리를 실시하여, 불휘발분 18질량%의 피라졸 블록 친수성 폴리이소시아네이트 수분산액을 수득하였다. 이 수분산액 중의 입자의 평균 입자 직경은 0.29 μ m이었다.
- [0231] <기능성 섬유 제품의 제조>
- [0232] (실시에 1)
- [0233] 발수발유 성분으로서 합성에 10에서 수득된 C6F 수용액 60질량부, 및 블록 이소시아네이트 성분으로서 조제에 1에서 수득된 수분산액 11질량부를 혼합하고, 이 혼합물을 이온 교환수로 고형분 농도가 20질량%가 되도록 희석하여 발수발유제 조성물을 수득하였다. 또한, 블록 이소시아네이트 성분으로서 조제에 1에서 수득된 수분산액은, 조제 직후의 것을 사용하였다.
- [0234] 하기의 조건으로, 폴리에스테르 100% 태피터 또는 6-나일론 100% 태피터를 염색하고, 이어서, 발수발유제 조성물에 의해 처리하여, 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 수득하였다.
- [0235] 또한, 사용한 포백(布帛)의 염색 조건 및 픽스 조건을 하기에 나타낸다.
- [0236] [폴리에스테르 태피터의 염색 처리 조건]
- [0237] 공시 천: 폴리에스테르 100% 태피터(평량(目付け) 110g/cm²)(미염색 천)
- [0238] 처리 조건: 염색→RC→수세(5분×2회)→탈수→풍건(風乾)
- [0239] (염색)
- [0240] 염색: 130℃×30분(승온: 2℃/분)
- [0241] 욱비: 1:20
- [0242] 욱 조성: 분산 염료(Dianix Blue UN-SE) 2.0% o.w.f., 80% 아세트산 0.4g/L, 분산 균염제(닛카선솔트 RM-340E, 닛카가가쿠 가부시킴이샤 제조) 0.5g/L
- [0243] (RC(환원 세정))
- [0244] RC: 80℃×15분
- [0245] 욱비: 1:20
- [0246] 욱 조성: 선물 RC-120 2g/L
- [0247] [6-나일론 태피터의 염색 처리 조건]
- [0248] 공시 천: 6-나일론 100% 태피터(평량 110g/cm²)(미염색 천)
- [0249] 처리 조건: 염색→수세(5분×2회)→탈수→풍건
- [0250] 온도 시간: 98℃×30분(승온: 2℃/분)
- [0251] 욱비: 1:20
- [0252] 욱 조성: 밀링 염료(Kayanol Milling Blue BW) 2.0% o.w.f., 80% 아세트산1.5% o.w.f, 아세트산암모늄 3.0% o.w.f, 균염제(뉴본 TS-400, 닛카가가쿠 가부시킴이샤 제조) 2.0% o.w.f.
- [0253] [6-나일론 태피터 염색 천의 픽스 처리 조건]

- [0254] 공시 천: 6-나일론 태피터(염색 천)
- [0255] 처리 조건: 픽스→수세(1회)→탈수→풍건
- [0256] 온도 시간: 90℃×20분(승온 2℃/분)
- [0257] 욱비: 1:20
- [0258] 픽스제: 선라이프 E-37(닛카가가쿠 가부시키키가이샤 제조) 2% o.w.f
- [0259] 또한, 발수발유제 조성물에 의한 포백의 처리 조건을 하기에 나타낸다.
- [0260] [발수발유제 조성물에 의한 처리 조건]
- [0261] 공시 천: 폴리에스테르 태피터 염색 천
- [0262] 처리 조건: 패드→드라이→큐어
- [0263] 패드: 욱 조성(발수발유제 조성물(불휘발분 20%) 5% soln., 유니카 레진380K(유니온가가쿠 가부시키키가이샤 제조) 0.3% soln., 유니카 카타리스트 3-P(유니온가가쿠 가부시키키가이샤 제조) 0.1% soln.), 1딤-1넙(처리 욱에 1회 침지(딤)하고, 1회 짜기(넙)), 픽업 60%
- [0264] 드라이: 120℃×1분
- [0265] 큐어: 180℃×30초
- [0266] 공시 천: 6-나일론 태피터 염색 천(픽스 천)
- [0267] 처리 조건: 패드→드라이→큐어
- [0268] 패드: 욱 조성(발수발유제 조성물(불휘발분 20%) 5% soln., 유니카 레진 380K(유니온가가쿠 가부시키키가이샤 제조) 0.3% soln., 유니카 카타리스트 3-P(유니온가가쿠 가부시키키가이샤 제조) 0.1% soln.), 1딤-1넙(처리 욱에 1회 침지(딤)하고, 1회 짜기(넙)), 픽업 85%
- [0269] 드라이: 120℃×1분
- [0270] 큐어: 170℃×30초
- [0271] (실시에 2 내지 14 및 비교예 1 내지 4)
- [0272] 실시예 1에 있어서의 발수발유제 성분 및 블록 폴리이소시아네이트 성분을 표 1 내지 5에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 같이 조작하여, 실시예 2 내지 14 및 비교예 1 내지 4의 발수발유성을 갖는 기능성 섬유 제품을 각각 수득하였다.
- [0273] <기능성 섬유 제품의 평가>
- [0274] 실시예 및 비교예에서 수득된 기능성 섬유 제품에 관해서, 이하의 발수발유 시험 및 세탁 내구성 시험을 실시하였다. 수득된 결과를 표 1 내지 5에 기재한다.
- [0275] (1) 발수성
- [0276] 수득된 가공 천에 관해서, JIS L 1092:2009의 7.2 발수도 시험(스프레이 시험)에 준거하여 평가를 실시하였다. 평가는 하기의 기준에 따라 실시하고, 성능이 약간 양호한 경우에는 등급에 「+」를 붙이고, 성능이 약간 떨어지는 경우에는 등급에 「-」를 붙였다. 또한, 「++」는, 「+」보다 더 약간 양호한 경우를 의미한다.
- [0277] 5: 표면에 물방울의 부착이나 습윤이 없는 것.
- [0278] 4: 표면에 약간 물방울의 부착 또는 습윤을 나타내는 것.
- [0279] 3: 표면에 부분적 습윤을 나타내는 것.

- [0280] 2: 표면의 약 절반에 습윤을 나타내는 것.
- [0281] 1: 표면 전체에 습윤을 나타내는 것.
- [0282] (2) 발유성
- [0283] 수득된 가공 천에 관해서, AATCC TM118-2002에 준거하여 시험을 실시하였다. 즉, 표 6에 기재된 시험 용액을 시료 천 위의 2개소에 직경이 약 4mm가 되도록 몇방울 두고, 30초 후에 2개소 모두 침투하지 않는 시험액의 최고 등급을, 발유성으로 하였다.
- [0284] (3) 세탁 내구성
- [0285] 수득된 가공 천에 관해서, JIS L 0217(1995) 첨부 표 1의 103법에 준거하여 세탁을 실시하고, 수득된 세탁 천에 관해서, 상기의 발수성 및 발유성의 시험을 실시하였다. 또한, L0는, 세탁 전의 결과를 나타내고, L10, 20, 30은 각각, 세탁 10회 후, 20회 후, 30회 후의 결과를 나타낸다.
- [0286] <블록 이소시아네이트 성분의 소수성(자기 유화성)의 평가>
- [0287] 합성에 및 비교 합성예에서 수득된 블록 이소시아네이트의 18질량% 수분산액 200ml를 T. K. HOMODISPER(프라이믹스 가부시킴이샤 제조)로, 실온에서 2000rpm×10분간 처리하였다. 처리 직후의 수분산액의 상태와, 그 수분산액을 마요네즈병 225(니혼타이산빙고교 가부시킴이샤 제조)에 넣고 밀봉하여 45℃에서 정치했을 때의 상태에 관해서, 이하의 평가 기준에 따라서 평가하였다.
- [0288] A: 2000rpm×10분간 처리로 균일한 수분산액이 수득되지 않거나, 또는 균일한 수분산액이 수득되어도 45℃에서 12시간 미만에서 분리된다.
- [0289] B: 2000rpm×10분간 처리로 균일한 수분산액이 수득되고, 45℃에서 12시간 이상 분리되지 않는다.
- [0290] <블록 이소시아네이트 수분산액의 안정성의 평가(안정성 1)>
- [0291] 조제예 및 비교 조제예에서 수득된 블록 이소시아네이트 수분산액의 안정성에 관해서, 수분산액을 45℃에서 정치했을 때에 침강이 확인된 주수(週數) 또는 일수에 의해 평가하였다.
- [0292] <발수발유제 조성물의 보존 안정성의 평가(안정성 2)>
- [0293] 실시예 및 비교예에서 수득된 발수발유제 조성물의 보존 안정성에 관해서, 발수발유제 조성물을 45℃에서 정치했을 때에 침강이 확인된 주수 또는 일수에 의해 평가하였다.
- [0294] <약제 반입 안정성의 평가(안정성 3)>
- [0295] 나일론용 픽스제가 발수발유제 조성물 처리 욕에 혼합된(반입된) 경우의 처리 욕의 안정성에 관해서, 이하의 방법에 따라서 평가하였다.
- [0296] 하기 조성의 시험욕 300ml에서 폭기(曝氣) 시험을 실시하고, 이것을 흑면포로 여과했을 때의 흑면포 위의 잔사를 육안 판정하였다.
- [0297] (시험욕 조성)
- [0298] 발수발유 성분의 수용액 5.0% soln.
- [0299] 블록 이소시아네이트 성분 0.8% soln.

- [0300] 선라이프 E-37(넛카가가쿠 가부시키가이샤 제조, 나일론용 픽스제) 240ppm
- [0301] (폭기 조건)
- [0302] 실온×10분간, 공기 유량 2L/분, 키노시타식 불 필터 사용
- [0303] (평가 기준)
- [0304] A: 흑면포 위에 잔사 없음.
- [0305] B: 흑면포 위에 잔사가 조금 있음.
- [0306] C: 흑면포 위에 잔사 다량 있음.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	
발수발유 성분	합성예	합성예 10	합성예 10	합성예 10	합성예 10	
	발수발유 성분	C6F 수용액	C6F 수용액	C6F 수용액	C6F 수용액	
블록 이소시아네이트 성분	조제예	조제예 1	조제예 2	조제예 3	조제예 4	
	NCO 성분	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	
	블록제	DMP(3)	DMP(3)	DMP(3)	DMP(3)	
	권수성 블록제	없음	없음	없음	없음	
	소수성	A	A	A	A	
계면활성제 성분	합성예	합성예 8	합성예 9	합성예 8	합성예 9	
	계면활성제	St28E	T30E	St28E	T30E	
용제		BGAc	BGAc	DBDG	DBDG	
안정성 1		3주	4주 이상	3주	4주 이상	
안정성 2		3주	4주 이상	3주	4주 이상	
안정성 3		C	C	A	A	
폴리에스테르 테퍼터	발수성	L0	5	5	5	5
		L10	5	5	5	5
		L20	4	4	4	4
		L30	4-	4-	4-	4-
	발유성	L0	6	6	6	6
		L10	2	2	2	2
		L10	2	2	2	2
6-나일론 테퍼터	발수성	L0	5	5	5	5
		L10	4-	4-	4-	4-
		L20	3++	3++	3++	3++
		L30	3+	3+	3+	3+
	발유성	L0	6	6	6	6
		L10	2	2	2	2
		L10	2	2	2	2

- [0307]
- [0308] DMP: 3,5-디메틸피라졸, ()안은 물 수
- [0309] MEKO: 메틸에틸케토옥심, ()안은 물 수
- [0310] T-28: 아큐드 T-28
- [0311] EO: 에틸렌옥시기, ()안은 블록 이소시아네이트 화합물 중의 EO 함유량(질량%)
- [0312] 카복실레이트의 ()안은, 블록 이소시아네이트 화합물 중의 카복실레이트기 함유량(질량%)
- [0313] BGAc: 부틸글리콜아세테이트
- [0314] DBDG: 트리프로필렌글리콜
- [0315] MEK: 메틸에틸케톤

표 2

		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
발수발유 성분	합성예	합성예 10	합성예 10	합성예 10	합성예 10
	발수발유 성분	O6F 수용액	O6F 수용액	O6F 수용액	O6F 수용액
블록 이소시아네이트 성분	조제예	조제예 5	조제예 6	조제예 7	조제예 8
	NCO 성분	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	퓨렛	이소시아놀레이트
	블록제	DMP(3)	DMP(3)	DMP(3)	DMP(2) +MEKO(1)
	권수성 블록제	없음	없음	없음	없음
	소수성	A	A	A	A
개면활성제 성분	합성예	합성예 7	합성예 7 + 양이온	합성예 9	합성예 9
	개면활성제	S110E	S110E +T-28	T30E	T30E
용제		DBDG	DBDG	DBDG	DBDG
안정성 1		1주	3주	4주 이상	4주 이상
안정성 2		1주	3주	4주 이상	4주 이상
안정성 3		A	A	A	A
폴리에스테르 테피터	발수성	L0	5	5	5
		L10	5	5	5
		L20	4	4	4
		L30	4-	4-	4-
	발유성	L0	6	6	6
		L10	2	2	2
6-나일론 테피터	발수성	L0	5	5	5
		L10	4-	4-	4-
		L20	3++	3++	4-
		L30	3+	3+	3+
	발유성	L0	6	6	6
		L10	2	2	2

[0316]

[0317] DMP: 3,5-디메틸피라졸, ()안은 물 수

[0318] MEKO: 메틸에틸케토옥심, ()안은 물 수

[0319] T-28: 아큐드 T-28

[0320] EO: 에틸렌옥시기, ()안은 블록 이소시아네이트 화합물 중의 EO 함유량(질량%)

[0321] 카복실레이트의 ()안은, 블록 이소시아네이트 화합물 중의 카복실레이트기 함유량(질량%)

[0322] BGAc: 부틸글리콜아세테이트

[0323] DBDG: 트리프로필렌글리콜

[0324] MEK: 메틸에틸케톤

표 3

		실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	
발수발유 성분	합성예	합성예 10	합성예 10	합성예 10	합성예 10	
	발수발유 성분	C6F 수용액	C6F 수용액	C6F 수용액	C6F 수용액	
블록 이소시아네이트 성분	조제예	조제예 9	조제예 10	조제예 11	조제예 12	
	NCO 성분	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	
	블록제	DMP(2, 2B)	DMP(2, 65)	DMP(3)	DMP(3)	
	친수성 블록제	EO(3%)	카복실레이트 (1%)	없음	없음	
	소수성	A	A	A	A	
계면활성제 성분	합성예	합성예 9	합성예 9	합성예 6	합성예 8	
	계면활성제	T30E	T30E	S15E	S128E	
용제		DBDG	DBDG	BGAc	TPG	
안정성 1		4 주 이상	4 주 이상	1 일 미만	1 일 미만	
안정성 2		4 주 이상	4 주 이상	1 일 미만	1 일 미만	
안정성 3		A	A	C	C	
폴리에스테르 테피터	발수성	L0	5	5	5	5
		L10	4+	4+	5	5
		L20	4-	4-	4	4
		L30	3++	3+	4-	4-
	발유성	L0	6	6	6	6
		L10	2	2	2	2
6- 나일론 테피터	발수성	L0	5	5	5	5
		L10	4-	3++	4-	4-
		L20	3+	3+	3++	3++
		L30	3	3	3+	3+
	발유성	L0	6	6	6	6
		L10	2	2	2	2

[0325]

[0326]

DMP: 3,5-디메틸피라졸, ()안은 몰 수

[0327]

MEKO: 메틸에틸케토옥심, ()안은 몰 수

[0328]

T-28: 아쿠드 T-28

[0329]

EO: 에틸렌옥시기, ()안은 블록 이소시아네이트 화합물 중의 EO 함유량(질량%)

[0330]

카복실레이트의 ()안은, 블록 이소시아네이트 화합물 중의 카복실레이트기 함유량(질량%)

[0331]

BGAc: 부틸글리콜아세테이트

[0332]

DBDG: 트리프로필렌글리콜

[0333]

MEK: 메틸에틸케톤

표 4

		실시예 13	실시예 14	
발수발유 성분	합성예	합성예 10	합성예 10	
	발수발유 성분	C6F 수용액	C6F 수용액	
블록 이소시아네이트 성분	조제예	조제예 13	조제예 14	
	NCO 성분	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	
	블록제	DMP(3)	DMP(2.28)	
	친수성 블록제	없음	EO(3%)	
	소수성	A	A	
계면활성제 성분	합성예	합성예 9	합성예 9	
	계면활성제	T30E	T30E	
용제		MEK	MEK	
안정성 1		3일	3일	
안정성 2		3일	3일	
안정성 3		C	C	
폴리에스테르 테피터	발수성	L0	5	5
		L10	5	4+
		L20	4	4-
		L30	4-	3++
	발유성	L0	6	6
		L10	2	2
6-나일론 테피터	발수성	L0	5	5
		L10	4-	4-
		L20	3++	3+
		L30	3+	3
	발유성	L0	6	6
		L10	2	2

[0334]

[0335]

DMP: 3,5-디메틸피라졸, ()안은 물 수

[0336]

MEKO: 메틸에틸케토옥심, ()안은 물 수

[0337]

T-28: 아큐드 T-28

[0338]

EO: 에틸렌옥시기, ()안은 블록 이소시아네이트 화합물 중의 EO 함유량(질량%)

[0339]

카복실레이트의 ()안은, 블록 이소시아네이트 화합물 중의 카복실레이트기 함유량(질량%)

[0340]

BGAc: 부틸글리콜아세테이트

[0341]

DBDG: 트리프로필렌글리콜

[0342]

MEK: 메틸에틸케톤

표 5

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
발수발유 성분	합성예	합성예 10	합성예 10	합성예 11	합성예 11
	발수발유 성분	C8F 수용액	C8F 수용액	C8F 수용액	C8F 수용액
블록 이소시아네이트 성분	조제예	비교조제예 1	비교조제예 2	비교조제예 1	조제예 1
	NCO 성분	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트	이소시아놀레이트
	블록제	MEKO(3)	DMP(2, 82)	MEKO(3)	DMP(3)
	친수성 블록제	없음	EO(11.4%)	없음	없음
	소수성	A	B	A	A
계면활성제 성분	합성예	합성예 9	-	합성예 8	합성예 8
	계면활성제	T30E	없음	S128E	S128E
용제		MEK	없음	MEK	BGAc
안정성 1		4주 이상	4주 이상	4주 이상	3주
안정성 2		4주 이상	4주 이상	4주 이상	3주
안정성 3		C	BC	C	C
폴리에스테르 테퍼티	발수성	L0	5	5	5
		L10	3	4-	5
		L20	2	3+	4
		L30	2	3	4-
	발유성	L0	6	6	6
		L10	1	2	2
6-나일론 테퍼티	발수성	L0	5	5	5
		L10	3	3+	4-
		L20	2	3	3++
		L30	2	3-	3+
	발유성	L0	6	6	6
		L10	1	2	2

[0343]

[0344] DMP: 3,5-디메틸피라졸, ()안은 물 수

[0345] MEKO: 메틸에틸케토옥심, ()안은 물 수

[0346] T-28: 아큐드 T-28

[0347] EO: 에틸렌옥시기, ()안은 블록 이소시아네이트 화합물 중의 EO 함유량(질량%)

[0348] 카복실레이트의 ()안은, 블록 이소시아네이트 화합물 중의 카복실레이트기 함유량(질량%)

[0349] BGAc: 부틸글리콜아세테이트

[0350] DBDG: 트리프로필렌글리콜

[0351] MEK: 메틸에틸케톤

표 6

등급	시험 용액	표면장력 ($\mu\text{N/cm}$)
8	n-헵탄	200
7	n-옥탄	218
6	n-데칸	235
5	n-도데칸	250
4	n-테트라데칸	267
3	n-헥사데칸	273
2	n-헥사데칸 / 누출 = 35 / 65(질량비)의 혼합 용액	296
1	누출	312
0	1에 미치지 않는 것	-

[0352]

[0353] 표 1 내지 4에 기재되는 바와 같이, 실시예 1 내지 14의 가공 천은, 양호한 내구 발수발유성을 갖는 것을 알 수 있다. 이들 중, 친수성기를 전혀 함유하지 않는 소수성 폴리이소시아네이트를 사용한 실시예 1 내지 8, 11 내지 13의 가공 천은, 특히 양호한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0354] 이것에 대해, 피라졸 화합물 이외에 모두 블록된 비교예 1이나, 친수성기를 많이 함유하는 비교예 2는 발수성이 반급(半級)에서 1급 정도 낮아져 있다.

[0355] 또한, 실시예 1 내지 14의 가공 천은, 탄소수 8의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유 성분에 이소시아네이트 성분을 병용한 비교예 3, 4의 가공 천과 비교해도 손색없는 내구 발수발유성을 가지고 있다. 이것으로부터, 본

발명에 의하면, PFOA 문제가 지적되고 있는 탄소수 8의 퍼플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분의 대체 또는 저감이 가능하다고 할 수 있다.