

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
D06M 13/196(11) 공개번호 특2000-0004967
(43) 공개일자 2000년01월25일

(21) 출원번호	10-1998-0707571
(22) 출원일자	1998년09월24일
번역문제출원일자	1998년09월24일
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/01059
(86) 국제출원출원일자	1997년03월27일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 미국
(30) 우선권주장	96-76265 1996년03월29일 일본(JP)
(71) 출원인	다이킹 고오교 가부시키가이샤 이노우에 노리유끼 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센타 빌딩
(72) 발명자	구보 모또노부 일본 오오사까후 세쓰시 니시히또쓰야 1방 1고 다이킹 고오교 가부시끼가이 샤 요도가와 세이사꾸쇼 나이 야마나 마사유끼 일본 오오사까후 세쓰시 니시히또쓰야 1방 1고 다이킹 고오교 가부시끼가이 샤 요도가와 세이사꾸쇼 나이 에노모도 다까시 일본 오오사까후 세쓰시 니시히또쓰야 1방 1고 다이킹 고오교 가부시끼가이 샤 요도가와 세이사꾸쇼 나이 사까이 아끼오 일본 효고Ken 히까미군 가이바라쵸 가이바라 3216-13 오마쓰 히로요시 일본 효고Ken 히까미군 가스가쵸 노꼬노 1808반찌 쓰지 마사아끼 일본 시가Ken 구사쓰시 미나미가사쵸 536-122
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음(54) 발수발유제 조성물**요약**

차단된 이소시아네이트, 계면활성제 및 액체 매질을 함유하는 차단된 이소시아네이트 유화액 (여기에서 차단된 이소시아네이트 대 계면활성제의 중량비는 60/40 내지 90/10 이고, 유화액 입자의 입자 직경은 250 nm 이하이다) 과 발수발유제를 혼합함으로써 장기간동안 침전되지 않을 정도로 안정한 발수발유 조성물을 제조할 수 있다.

영세서**기술분야**

본 발명은 차단된(blocked) 이소시아네이트 유화액, 발수발유제(撥水撥油劑) 조성물, 및 발수발유제 조성물로 처리한 섬유제품에 관한 것이다.

배경기술

종래부터 세탁내구성 및 오염방지성을 개선하기 위해, 퍼플루오로알킬기 함유 성분을 발수발유 성분으로서 함유하는 발수발유제에 차단된 이소시아네이트 화합물을 첨가하는 것이 제안되어 왔다 (일본 특허 공개공보 제 165072/1981 호, 일본 특허 공고공보 제 11239/1989 호, 등).

그러나, 발수발유제 유화액을 차단된 이소시아네이트 유화액과 혼합하여 처리액을 제조할 때는, 혼합시

안정성이 나쁘고 이로 인해 발수발유 성분 또는 차단된 이소시아네이트 화합물의 침전이 발생하여 이 침전물이 직물에 달라붙거나 발수발유성이 저하하는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명의 목적은 발수발유제를 차단된 이소시아네이트 유화액과 혼합하더라도 오랫동안 침전이 일어나지 않는 안정한 발수발유제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 차단된 이소시아네이트, 1 종 이상의 양이온성 계면활성제를 포함하는 계면활성제, 및 액체 매질을 함유하는 차단된 이소시아네이트 유화액을 제공하며, 여기에서 차단된 이소시아네이트 대 계면활성제의 중량비는 60/40 내지 90/10이며 유화액 입자의 평균 입자 직경은 250 nm 이하이다.

본 발명은 또한 상기 차단된 이소시아네이트 유화액, 및 폴리플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 함유하는 발수발유제 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 발수발유제 조성물로 처리한 섬유제품도 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에서 사용되는 차단된 이소시아네이트 유화액은 차단된 이소시아네이트, 계면활성제 및 액체 매질을 함유하며, 차단된 이소시아네이트 대 계면활성제의 중량비는 60/40 내지 90/10이고 유화액 입자의 평균 입자 직경은 250 nm 이하이다.

본 발명에서 사용되는 차단된 이소시아네이트는 공지된 다관능성 이소시아네이트를 차단제로 차단함으로써 수득된다.

다관능성 이소시아네이트의 예로는 툴릴렌 디이소시아네이트 (예, 2,4- 또는 2,6-툴릴렌 디이소시아네이트), 디페닐메탄 디이소시아네이트 (4,4'-대칭 구조 외에 2,4'-구조, 3,4'-구조 등의 이성질체를 함유하는 MDI, 및 3 개 이상의 다헥체를 함유하는 폴리메릭 MDI 를 포함), 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 핵사메틸렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 그의 이랑체 또는 삼량체 또는 이들 삼량체 등과 폴리올의 부가물, 트리메틸올프로판/툴릴렌 디이소시아네이트 부가물, 트리메틸올에탄/툴릴렌 디이소시아네이트 부가물, 글리세린/툴릴렌 디이소시아네이트 부가물 등이 있다.

차단제의 예로는 옥심, 예컨대 메틸 에틸 케톡심, 폐놀, 알콜, ϵ -카프로락탐 등이 있다.

차단된 이소시아네이트를 유화시키기 위한 계면활성제는 바람직하게 비이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제이다.

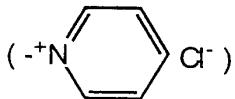
비이온성 계면활성제는 물에서 이온해리되지 않는 히드록실기 OH, 에테르 결합 -O- 등을 친수성 기로서 갖는 계면활성제이다.

비이온성 계면활성제는 크게 폴리에틸렌 글리콜 유형의 계면활성제와 다가 알콜 유형의 계면활성제로 분류된다. 폴리에틸렌 글리콜 유형의 계면활성제의 예로는 고급 알콜/에틸렌 옥시드 부가물, 알킬 폐놀/에틸렌 옥시드 부가물, 지방산/에틸렌 옥시드 부가물, 다가 알콜 지방산 에스테르/에틸렌 옥시드 부가물, 고급 알킬아민/에틸렌 옥시드 부가물, 지방산 아미드의 에틸렌 옥시드 부가물, 유지류의 에틸렌 옥시드 부가물, 폴리프로필렌 글리콜/에틸렌 옥시드 부가물 등이 있다. 다가 알콜 유형의 계면활성제의 예로는 글리세롤의 지방산 에스테르, 펜타에리트리톨의 지방산 에스테르, 소르비톨 및 소르비탄의 지방산 에스테르, 수크로오스의 지방산 에스테르, 다가 알콜의 알킬 에테르, 알칸올아민의 지방산 아미드 등이 있다. 또한 산성 수용액에서 양이온성 계면활성제로서 작용하는 아민 옥시드 (예, $-N^+(CH_3)_2-O^-$), 술 폭시드 (예, $-S^+(CH_3)-O^-$), 아민아이미드 (예, $-N^+(CH_3)_2-N^-CO^-$) 등과 같은 몇몇 종류의 계면활성제도 있다. 또한 소수성 기로서 실록산기를 갖고 친수성 기로서 폴리에테르기 (예, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드)를 갖는 실리콘 계면활성제, 및 소수성 기로서 폴루오로알킬기를 갖는 불소-함유 계면활성제도 있다.

비이온성 계면활성제의 구체적인 예로는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레이일 에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 모노올레이트, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레아이트, 소르비탄 세스퀴올레아이트, 소르비탄 트리올레아이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레아이트, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 폴리에테르-변성 실리콘 오일 (상표명 : 도레·다우코닝·실리콘(주)(Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd) 제 SH3746, SH3748, SH3749 및 SH3771), 퍼플루오로알킬/에틸렌 옥시드 부가물 (상표명 : 다이킹 공업(주)(Daikin Industries Ltd.) 제 유니딘(Unidine) DS-401 및 DS-403), 폴루오로알킬/에틸렌 옥시드 부가물 (상표명 : 다이킹 공업(주)제 유니딘 DS-406), 퍼플루오로알킬 올리고머 (상표명 : 다이킹 공업(주)제 유니딘 DS-451) 등이 있다.

양이온성 계면활성제는 긴-사슬 알킬기를 소수성 기로서 갖고, 수용액중에서 이온화하여 양이온이 되는 기를 친수성 기로서 갖는 계면활성제이다. 양이온성 계면활성제는 통상 아민 염, 4차 암모늄 염(-

$N^+(CH_3)_3X^-$ (X^- 는 할로겐 또는 $OCOCH_3$ 이다)), 피리디늄 염



술포늄 염($-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$), 포스포늄 염($-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$), 또는 폴리에틸렌 폴리아민($-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_m\text{H}$)을 친수성 기로서 함유한다.

양이온성 계면활성제의 예로는 디알킬($\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$) 디메틸암모늄 클로라이드, 알킬(코코넛) 디메틸벤질암모늄 클로라이드, 옥타데실아민 아세테이트 염, 테트라데실아민 아세테이트 염, 우지(牛脂) 알킬프로필렌디아민 아세테이트 염, 옥타데실트리메틸암모늄 클로라이드, 알킬(우지) 트리메틸암모늄 클로라이드, 도데실트리메틸암모늄 클로라이드, 베헤닐트리메틸암모늄 클로라이드, 4차 알킬(우지) 이마다졸린 염, 테트라데실디메틸벤질암모늄 클로라이드, 옥타데실디메틸벤질암모늄 클로라이드, 디올레일디메틸암모늄 클로라이드, 폴리옥시에틸렌 도데실모노메틸암모늄 클로라이드, 폴리옥시에틸렌 알킬($\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$) 벤질암모늄 클로라이드, 폴리옥시에틸렌 라우릴모노메틸암모늄 클로라이드, 1-히드록시에틸-2-알킬(우지) 이마다졸린 4차 염, 소수성 기로서 실록산기를 갖는 실리콘 양이온성 계면활성제, 소수성 기로서 플루오로알킬기를 갖는 불소-함유 양이온성 계면활성제 (상표명 : 다이깅 공업(주)제 유니딘 DS-202) 등이 있다.

비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제의 조합물이 사용될 수 있다. 비이온성 계면활성제 대 양이온성 계면활성제의 중량비는 5:95 내지 95:5, 예컨대 10:90 내지 90:10 일 수 있다.

특히 바람직한 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제의 조합은 하기와 같다:

- (i) 디알킬(경화 우지) 디메틸암모늄 클로라이드 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체,
- (ii) 디알킬(경화 우지) 디메틸암모늄 클로라이드 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체, 및 /또는 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르,
- (iii) 디알킬(경화 우지) 디메틸암모늄 클로라이드 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 및 /또는 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르 및 /또는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트.

액체 매질은 물 또는 물과 유기 용매의 혼합물이며, 이중 유기 용매의 양은 물을 기준으로 10 중량% 이하이다. 유기 용매의 예로는 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 알콜, 예컨대 에탄올, 이소프로판올, 부단올, 1,3-부단디올 및 1,5-펜단디올; 할로겐화 탄화수소, 예컨대 퍼클로로에틸렌, 트리클로렌, 1,1-디클로로-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판, 1,3-디클로로-1,2,2,3,3-펜타플루오로프로판 및 1,1-디클로로-1-플루오로에탄; 탄화수소, 예컨대 옥탄, 석유, 톨루엔 및 크릴렌; 디프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜이 있다.

차단된 이소시아네이트 유화액은 예컨대 하기의 방법으로 제조될 수 있다. 차단된 이소시아네이트 화합물을 유기 용매(예, 톨루엔 및 메틸 이소부틸 케톤)에 녹이고 여기에 유화제(예, 양이온성 유화제 및 비이온성 유화제)를 녹인 다음, 교반하에 물을 천천히 첨가하여 이들을 유화시킨다. 유기 용매는, 유화후 감압하에 증류 제거할 수 있다. 물을 첨가하여 전상유화(phase inversion emulsification)를 완료한 후, 호모믹서(homomixer)나 고압유화기(high-pressure emulsifying device)로 균일화를 수행할 수도 있다.

차단된 이소시아네이트 대 계면활성제의 중량비는 60/40 내지 90/10, 바람직하게 60/40 내지 85/15 이다. 계면활성제의 양이 40 중량%를 초과할 때는, 세탁내구성이 나쁘고, 이 양이 10 중량% 미만일 때는, 발수발유제와 혼합할 때의 안정성이 나쁘다.

유화액중에 분산된 입자의 평균 입자 직경은 250 nm 이하이며, 예를 들면 50 nm 내지 250 nm 이다. 입자 직경이 250 nm 를 초과하면 차단된 이소시아네이트 유화액의 안정성이 나쁘다. 평균 입자 직경은 오오쓰까 덴시(주)(Ohtsuka Denshi Co., Ltd.)제 레이저 입경 해석 시스템 LPA-3000/3100 으로 측정된다.

유화액의 제타전위는 0 mV 보다 크고 100 mV 이하인 것이 바람직하다. 제타전위가 0 mV 미만이면, 발수발유제와 혼합시 안정성이 나쁘다. 제타전위는 오오쓰까 덴시(주)제 전기영동 광산란 광도계 ELS-800 으로 측정한다.

유화액을 pH 7.0±0.3 의 1 mM KCl 수용액으로 희석한 후, 25 °C 에서 제타전위를 측정한다.

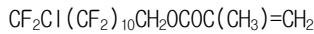
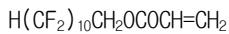
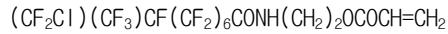
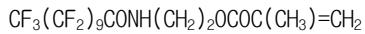
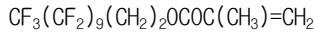
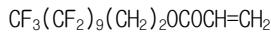
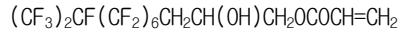
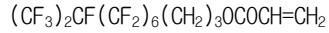
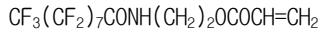
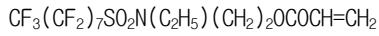
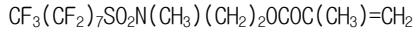
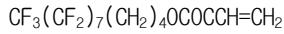
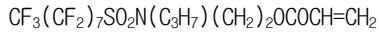
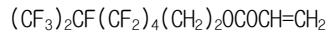
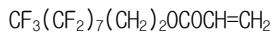
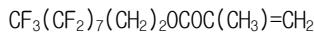
X-선 회절에 의하면, 차단된 이소시아네이트는 5 개 이하의 결정 피크를 갖는 것이 바람직하다.

X-선 회절은 리가꾸덴끼(주)(Rigaku Denki Co., Ltd)제 X-선 회절장치 RAD-RA 형을 사용하여 반사법으로 측정한다.

본 발명에서 사용되는 발수발유성 성분은 폴리플루오로알킬기를 함유하는 화합물이고, 폴리플루오로알킬기는 탄소수가 3 내지 21, 바람직하게 6 내지 16 인 플루오로알킬기를 갖는다. 이러한 화합물의 예는 하기와 같다.

(1) 탄소수가 3 내지 21 인 플루오로알킬기를 함유하는 비닐 단량체의 단일중합체 또는 불소를 함유하지 않은 비닐 단량체와 상기 비닐 단량체의 공중합체.

플루오로알킬기를 갖는 비닐 단량체의 예로는 하기가 있다:



불소를 함유하지 않는 비닐 단량체의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 스티렌, (메트)아크릴산과 알콜 또는 알킬아민 (이들 모두의 탄소수는 22 이하이다) 의 에스테르 또는 아미드, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 비닐 아세테이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 실록산 결합을 갖는 비닐화합물이 있다. 어떠한 단량체라도 조합하여 사용될 수 있다.

이들 단일중합체 또는 공중합체는 공자의 비닐 중합방법에 의해 제조될 수 있지만, 통상 유화중합법이 사용된다. 유화중합시, 매질로서, 물 또는 물과 유기 용매의 혼합물이 사용될 수 있다.

본 발명에서, 유화중합은 바람직하게 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제를 사용하여 수행된다.

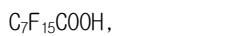
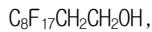
사용될 수 있는 양이온성 계면활성제의 예로는 도데실트리메틸암모늄 클로라이드, 도데실트리메틸암모늄 아세테이트, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드, 트리메틸옥타데실암모늄 클로라이드, 디메틸옥타데실암모늄 클로라이드, 디메틸헥사데실암모늄 클로라이드 및 (도데시메틸벤질)트리메틸암모늄 클로라이드가 있다.

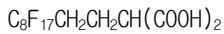
비이온성 계면활성제의 예로는 에틸렌 옥시드와 이소옥틸 페놀, 노닐 페놀, 헥사데칸올, 올레산, 알킬(C_{12} – C_{18}) 아민 등의 축합 생성물이 있다.

양이온성 계면활성제 대 비이온성 계면활성제의 바람직한 중량비는 10:90 내지 90:10 이다.

(2) 불화될 수도 있는 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산과 탄소수가 3 내지 21 인 플루오로알킬기를 갖는 일가 또는 다가 알콜의 (폴리)에스테르, 또는 불화될 수도 있는 일가 또는 다가 알콜과 탄소수가 3 내지 21 인 플루오로알킬기를 갖는 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산의 (폴리)에스테르.

이 경우에 사용되는 성분의 예로는 하기가 있다:



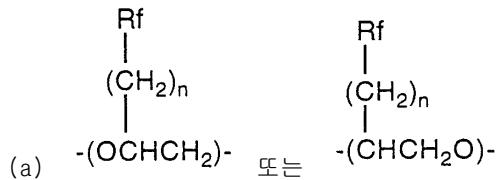


벤조산, 아디프산, 세바스산, 프탈산, 말레산, 트리멜리트산, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세린, 폴리프로필렌 글리콜, 2-에틸헥산올 및 스테아릴 알콜.

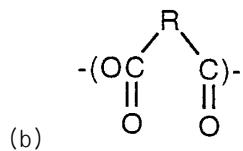
(폴리)에스테르는 1,000 이상의 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

(3) 일본 특허 공개공보 제 103550/1983 호에 기술된 불소-함유 폴리에스테르 공중합체.

하기의 반복 단위를 갖는 불소-함유 폴리에스테르 공중합체를 사용할 수 있다:



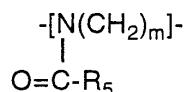
[식중, Rf 는 탄소수 3 내지 21 의 퍼플루오로알킬기이고, n 은 0 또는 1 이다], 및



[식중, R 는 고리상 산무수율로부터 $-\text{COOCO}-$ 를 제거하고 남은 잔기이다], 및 필요할 경우,

(c) $-(\text{OCR}_1\text{R}_2\text{CR}_3\text{R}_4)-$

[식중, R₁ 내지 R₄ 는 수소 원자, 알킬기 또는 치환기를 갖는 알킬기, 또는 아릴기 또는 치환기를 갖는 아릴기를 나타낸다], 및/또는



[식중, R₅ 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이고, m 은 2 또는 3 의 정수이다].

(4) 탄소수 3 내지 21 의 플루오로알킬기를 갖는 일가 또는 다가 알콜 (경우에 따라서 불소를 함유하지 않은 일가 또는 다가 알콜을 첨가할 수 있다) 과 일관능성 또는 다관능성 이소시아네이트 (예, 페닐 이소시아네이트, 툴릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트) 의 (폴리)우레탄.

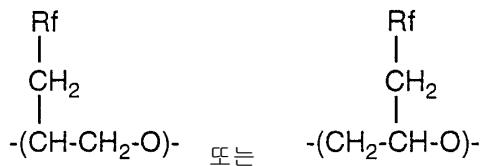
(폴리)우레탄은 바람직하게 700 이상의 분자량을 갖는다.

(5) 이소시아네이트와 반응할 수 있는 반응성 기 (예, 히드록실기, 아미노기 및 카르복실기) 및 폴리플루오로알킬기를 함유하는 화합물.

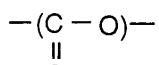
그 예로는 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}_8\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{C}_9\text{F}_{19}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{COOH}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{F}_{17}$ (식중, n 은 1 내지 200, 예를 들면 2 내지 30 의 정수이다).

(6) 기본 단위로서,

(a) 하기식으로 표현되는 치환된 옥시에틸렌기:



[식중, Rf 는 탄소수가 3 내지 21 인 퍼플루오로알킬기이다], 및



(b) 식 $-\text{C} \begin{array}{c} \text{—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} —$ 로 표현되는 옥시카르보닐기를 갖는 지방족 불소-함유 폴리카르보네이트.

플루오로알킬기-함유 화합물 (2) 내지 (6) 은 또한 상기에서 언급한 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제를 사용하여 유화되는 것이 바람직하다.

발수발유제 조성물에서, 차단된 이소시아네이트의 양은 발수발유성 성분 100 중량부를 기준으로 5 내지 600 중량부가 바람직하다. 이 양이 600 중량부를 초과하면 발수발유성이 저하된다. 이 양이

5 중량부 미만이면 세탁내구성 및 드라이클리닝내구성이 불량하다.

차단된 이소시아네이트는 통상 발수발유제와 함께 일액체(one-liquid) 형태로 되지만, 발수발유제를 함유하는 가공조에 차단된 이소시아네이트가 첨가될 수도 있다. 두 경우 모두 지극히 안정하다.

처리된 직물을 유연하게 하고, 정전기를 방지하고, 발수발유성을 개선하거나 방축성을 개선하기 위해, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 정도내에서 대전방지제, 아미노플라스트 수지, 아크릴 중합체, 글리وك랄 수지, 멜라민 수지, 천연 액스 및 실리콘 수지가 첨가될 수 있다.

본 발명의 발수발유 가공은 침지법 외에, 스프레이법 및 코팅법으로 수행될 수 있다.

피처리물 (예, 섬유제품)을 본 발명의 발수발유 조성물로 처리할 때, 피처리물은, 상기의 다양한 방법으로 발수발유 조성물을 적용한 후, 내구성을 증가시키기 위해 100 °C 이상의 온도, 바람직하게 약 110 - 170 °C에서, 10 초 내지 60 분간, 바람직하게 1 분 내지 20 분간 가열처리할 수 있다. 그러한 열 처리에 의해, 차단된 이소시아네이트는 고활성의 $-N=C=O$ 기로 전화되고 각종 기재(substrate)와 반응하여, 블록 이소시아네이트와 발수발유제가 기재에 밀착된다. 따라서 본 발명에서는, $-N=C=O$ 기와 반응할 수 있는, 활성 수소기와 같은 관능기를 함유하는 피처리물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 발수발유제 조성물로 처리하는 물품에 특별한 제한은 없으며, 다양한 피처리물을 예시할 수 있다. 그 예로는 섬유제품, 유리, 종이, 목재, 피혁, 모피, 석면, 벽돌, 시멘트, 금속 및 산화물, 요업제품, 플라스틱, 도장된 표면 및 벽토(plaster)가 있다. 섬유제품의 예로는 동식물성 천연 섬유, 예컨대 면, 마, 모 및 실크; 합성 섬유, 예컨대 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리프로필렌; 반합성 섬유, 예컨대 레이온 및 아세테이트; 무기 섬유, 예컨대 유리 섬유 및 아스베스토 섬유; 이들의 혼합섬유; 및 상기 섬유로부터 제조한 실(yarn) 및 직물(예, 직포, 부직포 및 니트)이 있다.

실시예

본 발명은 하기의 실시예 및 비교예를 통해 설명될 것이나, 이들이 본 발명을 제한하지는 않는다. 실시예 및 비교예에서, "부" 와 "%"는 특별한 지시가 없는 한 중량부 및 중량%이다.

발수성 및 발유성은 하기대로 평가한다. 발수성은 JIS (Japanese Industrial Standard) L-1092에 따른 스프레이법으로 측정한 발수성 번호 (참조 : 표 1)로 표현된다. 발유성은 하기 표 2에 지시된 시험 용액을 샘플 천의 표면에 한 방울(직경 : 약 5 mm) 떨어뜨리고 30 초 후의 방울의 침투 상태를 관찰함으로써 측정한다 (AATCC-TM118-1992). 발수성 번호 상단의 "+"와 "-"는 결과가 상기 발수성에 대해 상대적으로 약간 더 양호함과 약간 더 불량함을 나타낸다.

[표 1]

발수성 번호	상태
100	표면이 전혀 젖지 않음
90	표면이 약간 젖음
80	표면이 부분적으로 젖음
70	표면이 젖음
50	전표면에 걸쳐서 젖음
0	표면의 앞뒤가 모두 완전히 젖음

[표 2]

발유성	시험 용액	표면장력 (dyne/cm, 25°C)
8	n-헵탄	20.0
7	n-옥탄	21.3
6	n-데칸	23.5
5	n-도데칸	25.0
4	n-테트라데칸	26.7
3	n-헥사데칸	27.3
2	n-헥사데칸/누출 (35/65) 혼합물	29.6
1	누출	31..2
0	1 보다 작은 것	

내구성 시험은 하기대로 수행한다. 세탁내구성 시험은, 피처리시험직물을, 세제 (상표명 : 하이탑 (Hi-Top), 라이온주식회사(Lion Co., Ltd.)) 0.83 g/L를 함유하는 물중에서, 40 °C의 온도 및 1:40 (직물:처리액(g:g))의 욕액비하에 가정용 세탁기에서 5 분간 세탁하고, 이어서 물로 15 분간 헹구고 난 다음 공기 건조시킨다 (1 순환). 이 순환을 10회, 20회 및 30 회 반복한 후, 발수발유성을 측정하여 세탁내구성 값을 매긴다.

제조예 1

차단된 이소시아네이트 유화액 1 (트리메틸올프로판/톨릴렌 디이소시아네이트 부가물의 메틸 에틸 케톡심-차단체의 유화액) 의 제조

트리메틸올프로판/톨릴렌 디이소시아네이트 부가물의 메틸 에틸 케톡심-차단체 50 부를 메틸 이소부틸 케톤 50 부에 녹인다. 그 다음 디알킬 (경화우지) 디메틸암모늄 클로라이드 1.5 부 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 7.4 부를 첨가하고 교반을 시작한다. 물 72 부를 교반과 함께 천천히 첨가하고, 첨가완료후, 호모믹서로 분산 조작을 수행한다. 그 다음, 메틸 이소부틸 케톤을 감압하에 증류 제거하여 고체 함량이 45% 인 유화액을 만든다.

수득되는 유화액에서, 제타전위는 +39 mV 이고, 평균 입자 직경은 204 nm 이다. X-선 회절 결과, 결정 피크가 관찰되지 않았다.

제조예 2

차단된 이소시아네이트 유화액 2 (디페닐메탄 디이소시아네이트/폴리올 부가물의 메틸 에틸 케톡심-차단체의 유화액) 의 제조

디페닐메탄 디이소시아네이트/1,3-부탄디올 부가물의 메틸 에틸 케톡심-차단체 50 부를 메틸 이소부틸 케톤 50 부에 녹인다. 그 다음 디알킬 (경화우지) 디메틸암모늄 클로라이드 4.1 부 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 8.2 부를 첨가하고 교반을 시작한다. 물 76 부를 교반과 함께 천천히 첨가하고, 첨가완료후, 호모믹서로 분산 조작을 수행한다. 그 다음, 메틸 이소부틸 케톤을 감압하에 증류 제거하여 고체 함량이 45% 인 유화액을 만든다.

수득되는 유화액에서, 제타전위는 +30 mV 이고, 평균 입자 직경은 168 nm 이다. X-선 회절 결과, 결정 피크가 관찰되지 않았다.

제조예 3

차단된 이소시아네이트 유화액 3 (헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체의 메틸 에틸 케톡심-차단체의 유화액) 의 제조

차단체 50 부를 메틸 이소부틸 케톤 50 부에 녹이고, 디알킬 (경화우지) 디메틸암모늄 클로라이드 1 부와 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 10 부를 첨가하는 것을 제외하고는 제조예 2 에서와 동일한 방법에 의해, 고체 함량이 44.5% 인 유화액을 수득한다.

수득되는 유화액에서, 제타전위는 +20 mV 이고, 평균 입자 직경은 220 nm 이다. X-선 회절 결과, 단 하나의 결정 피크가 관찰되었다.

제조예 4

발수발유 성분-함유 액체 A 의 제조

식 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OOCCH=CH_2$ 로 표현되는 화합물 (n 이 3, 4, 5 인 화합물의 혼합물, 중량비 5:3:1) 60 g, $C_{18}H_{37}OOCCH=CH_2$ 39 g, $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_2Cl$ 1 g, 탈산소시킨 고순도의 물 250 g, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 30 g, n-도데실메르캅탄 0.2 g, 옥타데실트리메틸암모늄 클로라이드 3 g 및 폴리옥시에틸렌 알킬 페놀 3 g 을 플라스크에 넣고, 질소 기류하에서 60 °C 에서 1 시간 동안 교반한다. 그 후, 1 g 의 아조비스이소부틸아미딘 히드로클로라이드를 10 g 의 물에 녹여 제조한 용액을 첨가하고, 질소 기류하에서 60 °C 에서 5 시간 동안 교반하면서 공중합반응을 수행한다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 공중합반응의 전화율은 99% 이상이었다. 이 전화율은 수득되는 공중합체종의 각 구성 단위의 비율이 대략 충전된 단량체의 비율과 상응함을 보여준다. 수득되는 공중합체의 유화 분산물 (발수발유 성분-함유 액체) 은 고체 함량이 25.9% 이다.

제조예 5

차단된 이소시아네이트 유화액 4 (트리메틸올프로판/톨릴렌 디이소시아네이트 부가물의 메틸 에틸 케톡심-차단체의 유화액) 의 제조

한 종류의 유화제 (폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 (4.2 부)) 를 첨가하는 것을 제외하고는 제조예 2 에서와 동일한 방법에 의해, 고체 함량이 43% 인 유화액을 수득한다.

수득되는 유화액에서, 제타전위는 ±0 mV 이고, 평균 입자 직경은 295 nm 이다.

제조예 6

차단된 이소시아네이트 유화액 5 의 제조

디알킬 (경화우지) 디메틸암모늄 클로라이드 2.5 부, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 2.5 부, 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르 3.7 부 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 3.6 부의 혼합물을 유화제로서 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2 에서와 동일한 방법에 의해, 고체 함량이 45% 인 유화액을 수득한다. 수득되는 유화액에서, 제타전위는 35 mV 이고, 평균 입자 직경은 160 nm 이다.

제조예 7

차단된 이소시아네이트 유화액 6 의 제조

폴리옥시에틸렌 알킬 (경화우지) 벤질암모늄 클로라이드 6.2 부, 폴리옥시에틸렌 옥틸 페놀 3.1 부 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 3.1 부의 혼합물을 유화제로서 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2 에서와 동일한 방법에 의해, 고체 함량이 45% 인 유화액을 수득한다. 수득되는 유화액에서, 제타전위는 +30 mV 이고, 평균 입자 직경은 230 nm 이다.

제조 예 8

차단된 이소시아네이트 유화액 7 의 제조

폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 슬레이트 암모늄 염 2.5 부 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 중합체 9.8 부의 혼합물을 유화제로서 사용하는 것을 제외하고는 제조 예 2 에서와 동일한 방법에 의해, 고체 함량이 45% 인 유화액을 수득한다. 수득되는 유화액에서, 제타전위는 -10 mV 이고, 평균 입자 직경은 350 nm 이다.

실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2

상기 배합으로 제조한 유화액 및 발수발유 성분-함유 액체 각각을 탈이온수(deionized water)로 희석하여 고체 함량을 18% 로 맞춘다. 그 후, 50 중량부의 유화액과 50 중량부의 발수발유성 성분-함유 액체를 혼합하여 발수발유제 조성물을 만들고, 40 °C 에서 상기 발수발유제 조성물의 안정성을 조사한다.

40 °C 에서 20 일간 보존한 발수발유제 조성물을 물로 희석하여 고체 함량이 1.8% 인 처리조를 제조한다. 브로드(broad)-직물 (면 100%) 을 상기 처리조에 침지시키고, 물로 압착하고, 110 °C 에서 3 분간 예열시키고 160 °C 에서 3 분간 열처리함으로써 발수발유 조성물을 처리한다.

상기 피처리시험직물에 대해 발수발유 시험 및 세탁내구성 시험을 실시한다. 이 결과는 표 3 에 나타낸다.

직물의 오염은 육안으로 평가하였다.

[표 3]

실시예 번호	발수발유 성분	블록화된 이소시아네이트 유 화액	안정성, 40°C × 20일	발수발유내구성*				직물의 얼룩
				0회	10회	20회	30회	
실시예 1	A	유화액 1	○	100 ⁺ /4	90/1	80 ⁺ /0	80/0	없음
실시예 2	A	유화액 2	○	100 ⁺ /4	90 ⁺ /2	90/0	80 ⁺ /0	없음
실시예 3	A	유화액 3	○	100 ⁺ /4	90/1	80/0	70 ⁺ /0	없음
실시예 4	A	유화액 5	○	100 ⁺ /4	90 ⁺ /1	80 ⁺ /0	80/0	없음
실시예 5	A	유화액 6	○	100 ⁺ /3	90/1	80/0	70 ⁺ /0	없음
비교예 1	A	유화액 4	×	90/0	0/0	0/0	0/0	관찰됨
비교예 2	A	유화액 7	×	80/0	0/0	0/0	0/0	관찰됨

주) 안정성: ○ : 양호, × : 침전이 발생
발수발유 내구성의 세로열에서, 왼쪽 수치는 발수성을 나타내고 오른쪽 수치는 발유성을 나타낸다.
*: 40 °C 에서 20 일간 보존한 발수발유제 조성물을 사용한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

차단된 이소시아네이트, 1 종 이상의 양이온성 계면활성제를 함유하는 계면활성제 및 액체 매질을 함유하는 차단된 이소시아네이트 유화액에 있어서,

차단된 이소시아네이트 대 계면활성제의 중량비가 60/40 내지 90/10 이고 유화 입자의 평균 입자 직경이 250 nm 이하인 차단된 이소시아네이트 유화액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 차단된 이소시아네이트가 X-선 회절 분석시 5 개 이하의 결정 피크를 갖는 저-결정성 또는 비-결정성의 차단된 이소시아네이트인 차단된 이소시아네이트 유화액.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 액체 매질이 물, 또는 물과 유기 용매의 혼합물이고, 여기에서 유기 용매의 양은 물을 기준으로 10 종량% 이하인 차단된 이소시아네이트 유화액.

청구항 4

제 1 항의 차단된 이소시아네이트 유화액, 및 폴리플루오로알킬기를 갖는 발수발유성 성분을 함유하는 발수발유 조성물.

청구항 5

제 4 항의 발수발유 조성물로 처리한 섬유제품.