



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0145424
(43) 공개일자 2023년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/06 (2006.01) C08F 214/06 (2006.01)
C08F 214/08 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) C09D 133/26 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C09K 3/18 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 133/06 (2013.01)
C08F 214/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7031161
(22) 출원일자(국제) 2022년03월31일
심사청구일자 2023년09월12일
(85) 번역문제출일자 2023년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/016847
(87) 국제공개번호 WO 2022/230617
국제공개일자 2022년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-075207 2021년04월27일 일본(JP)

(71) 출원인
다이킨 고교 가부시카이사
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메
13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
가와베 루미
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠
나카자키-니시 2-쵸메 4-12 우메다 센터 빌딩 다
이킨 고교 가부시카이사 내
야마모토 이쿠오
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠
나카자키-니시 2-쵸메 4-12 우메다 센터 빌딩 다
이킨 고교 가부시카이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 분산액

(57) 요약

탄소수 2 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위, 및, 염화비닐 및 염화비닐 리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 비불소 공중합체(A), 및, 히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 액상 매체(B)를 포함하고, 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도가 10.0ppm 이하인 분산액에 의해, 제품 안정성 및 발수성을 나타내는 신규의 분산액을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 214/08 (2013.01)
C08F 220/18 (2022.08)
C08F 220/56 (2013.01)
C09D 133/26 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C09D 7/20 (2018.01)
C09K 3/18 (2013.01)
D06M 15/263 (2013.01)

(72) 발명자

미야하마 마사히로

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

나카무라 게이스케

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

탄소수 2 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위, 및, 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 비불소 공중합체(A), 및,

히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 액상 매체(B)를 포함하고,

미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도가 10.0ppm 이하인, 분산액.

청구항 2

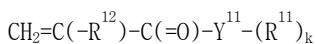
제1항에 있어서,

상기 소수성 단량체(a1)에 있어서의 상기 탄화수소기가 탄소수 10 이상의 직쇄상 알킬기인, 분산액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소수성 단량체(a1)가 식:



[식 중,

R^{11} 은 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기이며,

R^{12} 는 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이며,

Y^{11} 은 직접 결합, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 및 $-\text{NR}'-(\text{R}'$ 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기이며,

k 는 1 내지 3임]

로 나타내어지는 화합물인, 분산액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 단량체(a1)가, 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 분산액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체(A)가, 또한 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 분산액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체(A)가, 또한 가교성 단량체(a4)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 분산액.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위의 양이, 상기 공중합체(A)에 있어서 20중량% 이상이며,

상기 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위의 양이, 상기 공중합체(A)에 있어서 80중량% 이하인, 분산액.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

수분산액인, 분산액.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 유기 용매(b1)가, 글리콜 화합물 또는 그 모노알킬에테르체인, 분산액.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 유기 용매(b1)의 양이, 상기 공중합체(A) 100중량부당 5중량부 이상 80중량부 이하인, 분산액.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미반응의 상기 염화물 단량체(a2)의 농도가 5.0ppm 이하인, 분산액.

청구항 12

중합 용매 중, 소수성 단량체(a1), 및 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)를 공중합하여 비불소 공중합체(A)를 포함하는 중합체액을 얻는 공정(i), 및

얻어진 중합체액 중의 상기 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도를 10.0ppm 이하까지 저감시키는 공정(ii)을 포함하고,

상기 중합 용매가 수용성 유기 용매(b1)를 포함하거나, 또는, 상기 중합체액에 수용성 유기 용매(b1)가 첨가되고,

상기 수용성 유기 용매(b1)는 히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는, 분산액의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 분산액인 발수제.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 분산액을 기재에 적용하는 공정을 포함하는, 처리 제품의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 분산액으로 처리된 섬유 제품.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는, 분산액에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 폴리플루오로알킬기 함유 단량체, 염화비닐 또는 염화비닐리덴, 및 그 밖의 공중합 가능한 단량체를 공중합하여 얻어지는 공중합체를 포함하고, 미반응의 염화비닐 단량체 또는 염화비닐리덴 단량체 농도를 10ppm 이하로 하여 이루어지는 수분산형 발수 발유제를 사용함으로써, 발수 발유제의 형태 변화나 성능의 저하 등의 문제가 저감된 보존 안정성이 우수한 발수 발유제를 제공할 수 있는 것이 알려져 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평4-80218호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 불소 함유 중합체 이외를 사용하지 않고, 비불소 공중합체를 사용한 경우에는, 제품 안정성 및 발수성이 충분하지 않다. 본 개시의 목적은, 제품 안정성 및 발수성을 양립 가능하게 하는 신규의 분산액을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시에 있어서의 일 실시 형태는 다음과 같다:

[0006] [항 1]

[0007] 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위, 및, 염화비닐 및 염화비닐리덴으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 비불소 공중합체(A), 및,

[0008] 히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 액상 매체(B)를 포함하고,

[0009] 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도가 10.0ppm 이하인, 분산액.

[0010] [항 2]

[0011] 상기 소수성 단량체(a1)에 있어서의 상기 탄화수소기가 탄소수 10 이상의 직쇄상 알킬기인, 항 1에 기재된 분산액.

[0012] [항 3]

[0013] 상기 소수성 단량체(a1)가 식:

[0014] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{11}-(\text{R}^{11})_k$

[0015] [식 중,

[0016] R^{11} 은 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기이며,

[0017] R^{12} 는 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이며,

[0018] Y^{11} 은 직접 결합, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 및 $-\text{NR}'-(\text{R}'\text{는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기})$ 에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기이며,

[0019] k는 1 내지 3임]

[0020] 로 나타내어지는 화합물인, 항 1 또는 2에 기재된 분산액.

- [0021] [항 4]
- [0022] 상기 소수성 단량체(a1)가, 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0023] [항 5]
- [0024] 상기 공중합체(A)가, 또한 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0025] [항 6]
- [0026] 상기 공중합체(A)가, 또한 가교성 단량체(a4)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 항 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0027] [항 7]
- [0028] 상기 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위의 양이, 상기 공중합체(A)에 있어서 20중량% 이상이며,
- [0029] 상기 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위의 양이, 상기 공중합체(A)에 있어서 80중량% 이하인, 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0030] [항 8]
- [0031] 수분산액인, 항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0032] [항 9]
- [0033] 상기 수용성 유기 용매(b1)가, 글리콜 화합물 또는 그 모노알킬에테르체인, 항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0034] [항 10]
- [0035] 상기 수용성 유기 용매(b1)의 양이, 상기 공중합체(A) 100중량부당 5중량부 이상 80중량부 이하인, 항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0036] [항 11]
- [0037] 상기 미반응의 상기 염화물 단량체(a2)의 농도가 5.0ppm 이하인, 항 1 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 분산액.
- [0038] [항 12]
- [0039] 중합 용매 중, 소수성 단량체(a1), 및 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)를 공중합하여 비불소 공중합체(A)를 포함하는 중합체액을 얻는 공정(i), 및
- [0040] 얻어진 중합체액 중의 상기 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도를 10.0ppm 이하까지 저감시키는 공정(ii)을
- [0041] 포함하고,
- [0042] 상기 중합 용매가 수용성 유기 용매(b1)를 포함하거나, 또는, 상기 중합체액에 수용성 유기 용매(b1)가 첨가되고,
- [0043] 상기 수용성 유기 용매(b1)는 히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는, 분산액의 제조 방법.
- [0044] [항 13]
- [0045] 항 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 분산액인 발수제.
- [0046] [항 14]
- [0047] 항 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 분산액을 기재에 적용하는 공정을 포함하는, 처리 제품의 제조 방법.
- [0048] [항 15]
- [0049] 항 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 분산액이 적용된 섬유 제품.

발명의 효과

[0050] 본 개시에 있어서의 분산액은 제품 안정성 및 발수성이 우수하다. 또한, 본 개시에 있어서의 분산액으로 제품을 처리함으로써, 내초크 마크성, 마찰 견뢰도와 같은, 제품의 사용감, 내구성 등을 개선할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] <분산액>

[0052] 본 개시에 있어서의 분산액(특히 수분산액)은,

[0053] 비불소 공중합체(A), 및

[0054] 액상 매체(B)

[0055] 를 포함하여 이루어진다. 분산액은, 또한

[0056] 계면 활성제, 및/또는

[0057] 경화제

[0058] 를 포함해도 된다. 분산액은, 또한, 다른 성분을 포함해도 된다. 분산액은 불소 함유 화합물을 포함하지 않아도 된다.

[0059] [비불소 공중합체(A)]

[0060] 비불소 공중합체(A)는, 불소 원자를 갖지 않는다.

[0061] 비불소 공중합체(A)는,

[0062] 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위, 및

[0063] 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위

[0064] 를 포함한다. 비불소 공중합체(A)는, 또한

[0065] 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3), 및/또는

[0066] 가교성 단량체(a4)

[0067] 를 포함해도 된다. 비불소 공중합체(A)는, 그 밖에 단량체(a5)를 포함해도 된다.

[0068] (소수성 단량체(a1))

[0069] 소수성 단량체(a1)는, 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기를 갖는다.

[0070] 소수성 단량체(a1)는 적어도 하나의 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기를 갖고 있어도 된다. 당해 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기, 특히 포화의 지방족 탄화수소기, 특별히 알킬기인 것이 바람직하다. 당해 탄화수소기는 직쇄상 또는 분지쇄상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다. 당해 탄화수소기의 탄소수는 2 이상, 3 이상, 4 이상, 6 이상, 8 이상, 10 이상, 11 이상, 12 이상, 14 이상, 또는 16 이상이어도 되고, 바람직하게는 6 이상이다. 당해 탄화수소기의 탄소수는 40 이하, 30 이하, 25 이하, 22 이하, 또는 20 이하여도 되고, 바람직하게는 30 이하이다.

[0071] 소수성 단량체(a1)는 식:

[0072] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-R}^{12})\text{-C(=O)-Y}^{11}\text{-(R}^{11})_k$

[0073] [식 중,

[0074] R^{11} 은 탄소수 2 내지 40의 탄화수소기이며,

[0075] R^{12} 는 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이며,

[0076] Y^{11} 은 직접 결합, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{C(=O)}-$, $-\text{S(=O)}_2-$ 및 $-\text{NR}'\text{-(R}'\text{'는, 수소$

원자 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이며,

[0077] k는 1 내지 3임]

[0078] 로 나타내어지는 단량체여도 된다.

[0079] R^{11} 은, 분지상 또는 직쇄상(바람직하게는 장쇄의 직쇄상)의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기, 특히 포화의 지방족 탄화수소기, 특별히 알킬기인 것이 바람직하다. $-CH_3$ 기는 $-CH_2-$ 에 비해 표면 자유 에너지가 낮아 발액성을 나타내기 쉽다. 이 때문에 분지가 많고, $-CH_3$ 기가 많은 구조가 바람직하다. 또한, 한편으로 일정한 길이의 장쇄 알킬기는 그 결정성 유래의 높은 발액성을 나타낸다. 따라서, 분지상의 탄화수소기(예를 들어, 분지상의 알킬기), 특히 t-부틸기나 이소프로필기, 다분지 구조의 기, 혹은 장쇄의 탄화수소기(혹은 장쇄의 직쇄상 탄화수소기), 예를 들어 알킬기여도 된다. R^{11} 의 탄소수는, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 6 이상, 8 이상, 10 이상, 11 이상, 12 이상, 14 이상, 16 이상, 또는 18 이상이어도 되고, 바람직하게는 10 이상이다. R^{11} 의 탄소수는 40 이하, 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하, 또는 12 이하여도 된다.

[0080] k는 1, 2 또는 3이다. Y^{11} 이 4개의 탄소수 1의 탄화수소기를 갖는 경우 등에 있어서, k=3이다. Y^{11} 이 3개의 탄소수 1의 탄화수소기를 갖는 경우 등에 있어서, k=2이다. Y^{11} 이 3개 및 4개의 탄소수 1의 탄화수소기를 갖지 않는 경우(예를 들어, Y^{11} 이 2개의 탄소수 1의 탄화수소기($-CH_2-$)를 (예를 들어 1 내지 6개) 갖는 경우)에, k=1이다.

[0081] R^{12} 는, 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 벤질기, 치환 또는 비치환의 페닐기여도 된다. 혹은, $-CF_3$ 기여도 된다. R^{12} 의 예는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 불소 원자, $-CF_3$ 기, 시아노기이다. R^{12} 는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자인 것이 바람직하다. R^{12} 는 메틸기인 것이 보다 바람직하다. R^{12} 가 메틸기임으로써, 보다 높은 발액성이 얻어진다. R^{12} 는, 특히 반응성의 관점에서, 수소 원자여도 된다.

[0082] Y^{11} 은, 2개의 기인 것이 바람직하다. 2 내지 4개의 탄소수 1의 탄화수소기의 예는, $-CH_2-$, 분지 구조를 갖는 $-CH=$ 및 분지 구조를 갖는 $-C\equiv$ 이다.

[0083] Y^{11} 은, $-Y'-$, $-Y'-Y'-$, $-Y'-C(=O)-$, $-C(=O)-Y'-$, $-Y'-C(=O)-Y'-$, $-Y'-X'-$, $-Y'-X'-Y'-$, $-Y'-X'-Y'-C(=O)-$, $-Y'-X'-C(=O)-Y'-$, $-Y'-X'-Y'-C(=O)-Y'-$, 또는 $-Y'-X'-Y'-X'-$

[0084] [식 중, Y' 는 각각 독립적으로, 직접 결합, $-O-$, $-NR'-$ (R' 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기) 또는 $-S(=O)_2-$ 이며,

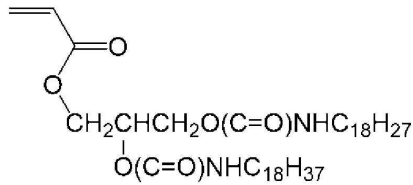
[0085] X' 는 $-(CH_2)_m-$ (m은 1 내지 5의 정수임), 탄소수 1 내지 5의 불포화 결합을 갖는 직쇄상의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 5의 분지 구조를 갖는 탄화수소기, 또는 $-(CH_2)_1-C_6H_4-(CH_2)_1-$ (1은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며, $-C_6H_4-$ 는 페닐렌기임)

[0086] 여도 된다. Y^{11} 은 2개의 탄화수소기만이 아닌 것이 바람직하다.

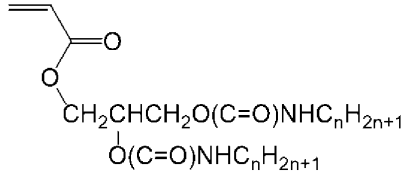
[0087] Y^{11} 의 구체예는, $-O-$, $-NH-$, $-O-C(=O)-$, $-NH-C(=O)-$, $-O-C(=O)-NH-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-NH-$, $-O-C_6H_4-$, $-NH-C_6H_4-$, $-O-(CH_2)_m-O-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-O-$, $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$, $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$, $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$, $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$, $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$, $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$, $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$, $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$, $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$, $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$, 또는 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 이다[식 중, m은 1 내지 5의 정수, 특히 2 또는 4이다].

- [0088] Y^{11} 은, $-O-$, $-NH-$, $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$, $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 또는 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$, $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$, $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$
- [0089] [식 중, m 은 1 내지 5의 정수, 특히 2 또는 4임]
- [0090] 인 것이 바람직하다. Y^{11} 은, $-O-$, $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$, $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$, 또는 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$, $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 또는 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$, 특히 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 소수성 단량체(a1)는, 반응성기 또는 친수성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 반응성기의 예는, 에폭시기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기, 이소시아네이트기, 블록 이소시아네이트기이다. 친수성기의 예는, 히드록실기, 폴리알킬렌 옥시드기, 아미노기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 카르복실산, 술폰산, 인산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속염기, 염소 또는 브롬, 요오드 이온이 상대 음이온인 암모늄염기, 그 밖에 이온성기 등이다. 여기서, 반응성기와 친수성기는 서로 중복되어 있어도 된다.
- [0092] 소수성 단량체(a1)는 그 25℃ 수용해도가 10g/l 이하, 5g/l 이하, 3g/l 이하, 1g/l 이하, 0.5g/l 이하, 또는 0.1g/l 이하여도 되고, 바람직하게는 3g/l 이하이다. 소수성 단량체(a1)의 호모 폴리머는 그 25℃ 수용해도가 10g/l 이하, 5g/l 이하, 3g/l 이하, 1g/l 이하, 0.5g/l 이하, 또는 0.1g/l 이하여도 되고, 바람직하게는 3g/l 이하이다.
- [0093] 소수성 단량체(a1)의 호모 폴리머의 물 접촉각은 75° 이상, 80° 이상, 85° 이상, 90° 이상, 95° 이상 100° 이상, 101° 이상, 103° 이상, 105° 이상, 110° 이상, 115° 이상, 또는 120° 이상이어도 되고, 바람직하게는 90° 이상, 또는 100° 이상이다. 소수성 단량체(a1)의 호모 폴리머의 물 접촉각은 160° 이하, 150° 이하, 140° 이하, 130° 이하, 125° 이하, 또는 110° 이하여도 된다. 물 접촉각이 상기 범위에 있는 것이 공중합체의 발액성, 특히 발수성의 관점 등에서 바람직하다. 호모 폴리머의 물 접촉각은 호모 폴리머의 고형분 농도 1.0%의 클로로포름 용액을 실리콘 웨이퍼 기판 상에 스핀 코팅하고, 도막 상에, 2 μ L의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 접촉각을 측정하여 얻어진 값이어도 된다.
- [0094] 소수성 단량체(a1)의 구체예는, 다음과 같다. 하기의 화학식의 화합물은, α 위치가 수소 원자인 아크릴 화합물이지만, α 위치가 메틸기인 메타크릴 화합물 및 α 위치가 염소 원자인 α 클로로아크릴 화합물이어도 된다.
- [0095] $CH_2=CHC(=O)OC_{18}H_{37}$
- [0096] $CH_2=CHC(=O)OC_nH_{2n+1}$
- [0097] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4OC(=O)NHC_{18}H_{37}$
- [0098] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)OC_{18}H_{37}$
- [0099] $CH_2=CHC(=O)OC_mH_{2m}NHC(=O)C_nH_{2n+1}$
- [0100] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4OC(=O)NHC_nH_{2n+1}$
- [0101] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)OC_nH_{2n+1}$
- [0102] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)NHC_nH_{2n+1}$
- [0103] $CH_2=CHC(=O)OC_4H_8OC(=O)NHC_nH_{2n+1}$

[0104] $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{NHC}_m\text{H}_{2m}\text{OC}(=\text{O})\text{NHC}_n\text{H}_{2n+1}$



[0105]

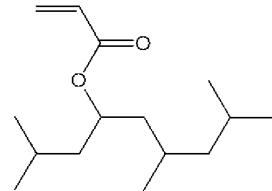


[0106]

[0107] $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{NHSO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

[0108] $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{SO}_2\text{NHC}_n\text{H}_{2n+1}$

[0109] [상기 식 중, n은 3 내지 40의 수이며, m은 1 내지 5의 수임]



[0110]

[0111] 소수성 단량체(a1)의 바람직한 구체예로서는, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 이코실(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 스테아릴 α 클로로아크릴레이트, 이코실 α 클로로아크릴레이트, 베헤닐 α 클로로아크릴레이트, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 2-스테아라미드에틸아크릴레이트, $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0112] 분산액의 발액성의 관점에서, 소수성 단량체(a1)는, 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)를 포함하는 것이 바람직하다. 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)와 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖지 않는 소수성 단량체(a1)의 조합이어도 된다. 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)의 예로서는, $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{11}$, $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{11}$, $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{11}$, 및 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{11}$ 등을 들 수 있다. 소수성 단량체(a1)는, $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{11}$ 을 포함하고 있어도 된다.

[0113] (염화물 단량체(a2))

[0114] 비불소 공중합체(A)는, 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 염화물 단량체(a2)는 염화비닐인 것이 바람직하다.

[0115] (환상 탄화수소기 함유 단량체(a3))

[0116] 비불소 공중합체(A)는 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도되는 반복 단위를 가져도 된다. 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)는, 환상 탄화수소기를 갖는 단량체이며, 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 환상 탄화수소기를 갖는 단량체여도 된다.

[0117] 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합으로서 (메트)아크릴기를 갖는 것이

바람직하고, 예를 들어 에틸렌성 불포화 이중 결합으로서 (메트)아크릴레이트기 또는 (메트)아크릴아미드기를 가져도 된다.

[0118] 환상 탄화수소기는, 지방족 또는 방향족이어도 되고, 지방족인 것이 바람직하다. 환상 탄화수소기는, 포화 또는 불포화여도 되고, 포화인 것이 바람직하다. 환상 탄화수소기는, 단환기, 다환기, 가교환기여도 되고, 가교환기가 바람직하다. 환상 탄화수소기는 쇠상기(예를 들어, 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄화수소기)를 갖고 있어도 된다.

[0119] 환상 탄화수소기의 탄소수는 4 이상, 6 이상, 또는 8 이상이어도 되고, 30 이하, 26 이하, 22 이하, 18 이하, 또는 14 이하여도 된다.

[0120] 환상 탄화수소기의 구체예로서는, 시클로헥실기, t-부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 보르닐기, 이소보르닐기, 노르보르닐기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 벤질기, 페닐기, 나프틸기, 2-t-부틸페닐기, 이들 기로부터 1 이상의 수소 원자를 제거한 잔기(예를 들어, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 등) 및 이들의 치환체인 기 등을 들 수 있다.

[0121] 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)의 구체예로서는, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, t-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 트리스클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 이들 아크릴레이트를 아크릴아미드로 치환한 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0122] (가교성 단량체(a4))

[0123] 비불소 공중합체(A)는 가교성 단량체(a4)로부터 유도되는 반복 단위를 가져도 된다. 가교성 단량체(a4)는 공중합체에 가교성을 부여하는 것이 가능한 단량체이며, 반응성기 및 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어지는 군으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개를 가져도 된다. 가교성 단량체(a4)는, 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 반응성기를 갖는 화합물이어도 된다.

[0124] 가교성 단량체(a4)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합으로서 (메트)아크릴기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 에틸렌성 불포화 이중 결합으로서 (메트)아크릴레이트기 또는 (메트)아크릴아미드기를 가져도 된다.

[0125] 반응성기의 예로서는, 히드록실기, 에폭시기, 클로로메틸기, 블록 이소시아네이트기, 아미노기, 카르복실기, 카르보닐기, 이소시아네이트기(블록 이소시아네이트기) 등을 들 수 있다.

[0126] 가교성 단량체(a4)의 구체예로서는, 디아세톤(메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, 히드록시에틸(메트)아크릴아미드, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 모노클로로아세트산비닐, 메타크릴산비닐, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 이들 아크릴레이트를 아크릴아미드로 치환한 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0127] (그 밖에 단량체(a5))

[0128] 비불소 공중합체(A)는 단량체(a1) 내지 (a4) 이외의 그 밖에 단량체(a5)로부터 유도된 반복 단위를 함유해도 된다.

[0129] 그 밖에 단량체(a5)의 구체예로서는, 예를 들어 에틸렌, 할로젠화 올레핀, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 및 비닐알킬에테르 등이 포함된다. 다른 비불소 단량체는 이들 예에 한정되지는 않는다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0130] (중합체의 조성)

[0131] 소수성 단량체(a1)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 15중량% 이상, 20중량% 이상, 25중량% 이상, 35중량% 이상, 45중량% 이상, 55중량% 이상, 또는 65중량% 이상이어도 된다. 소수성 단량체(a1)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 98중량% 이하, 95중량% 이하, 90

중량% 이하, 80중량% 이하, 70중량% 이하 또는 60중량% 이하여도 된다.

- [0132] 소수성 단량체(a1)로부터 유도된 반복 단위 중, 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)의 비율은, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 50중량% 이상, 또는 75중량% 이상이어도 된다. 소수성 단량체(a1)로부터 유도된 반복 단위 중, 아미드기, 우레아기 또는 우레탄기를 갖는 소수성 단량체(a1)의 비율은, 100중량% 이하, 90중량% 이하, 80중량% 이하, 또는 70중량% 이하여도 된다.
- [0133] 염화물 단량체(a2)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 15중량% 이상, 또는 20중량% 이상, 25중량% 이상, 35중량% 이상이어도 된다. 염화물 단량체(a2)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 80중량% 이하, 70중량% 이하, 60중량% 이하, 50중량% 이하, 40중량% 이하, 30중량% 이하, 20중량% 이하, 또는 10중량% 이하여도 되고, 바람직하게는 60중량% 이하이다.
- [0134] 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 0.5중량% 이상, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 또는 4중량% 이상이어도 된다. 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 30중량% 이하, 20중량% 이하, 15중량% 이하, 10중량% 이하, 7.5중량% 이하, 또는 5중량% 이하여도 된다. 여도 된다.
- [0135] 가교성 단량체(a4)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 0.5중량% 이상, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 또는 4중량% 이상이어도 된다. 가교성 단량체(a4)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 30중량% 이하, 20중량% 이하, 15중량% 이하, 10중량% 이하, 7.5중량% 이하, 또는 5중량% 이하여도 된다.
- [0136] 그 밖에 단량체(a5)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 0.5중량% 이상, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 또는 4중량% 이상이어도 된다. 그 밖에 단량체(a5)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 비불소 공중합체(A)에 대하여, 30중량% 이하, 20중량% 이하, 15중량% 이하, 10중량% 이하, 또는 5중량% 이하여도 된다.
- [0137] 염화물 단량체(a2)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 25중량부 이상, 50중량부 이상, 75중량부 이상, 또는 100중량부 이상이어도 된다. 염화물 단량체(a2)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 150중량부 이하, 125중량부 이하, 100중량부 이하, 75중량부 이하, 50중량부 이하, 또는 25중량부 이하여도 된다.
- [0138] 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 2.5중량부 이상, 5중량부 이상, 12.5중량부 이상, 25중량부 이상, 35중량부 이상, 또는 45중량부 이상이어도 된다. 환상 탄화수소기 함유 단량체(a3)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 75중량부 이하, 60중량부 이하, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 또는 10중량부 이하여도 된다.
- [0139] 가교성 단량체(a4)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 2.5중량부 이상, 5중량부 이상, 12.5중량부 이상, 25중량부 이상, 35중량부 이상, 또는 45중량부 이상이어도 된다. 가교성 단량체(a4)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 75중량부 이하, 60중량부 이하, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 또는 10중량부 이하여도 된다.
- [0140] 그 밖에 단량체(a5)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 2.5중량부 이상, 5중량부 이상, 12.5중량부 이상, 25중량부 이상, 35중량부 이상, 또는 45중량부 이상이어도 된다. 그 밖에 단량체(a5)로부터 유도된 반복 단위의 양은, 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위 100중량부에 대하여, 75중량부 이하, 60중량부 이하, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 또는 10중량부 이하여도 된다.
- [0141] 소수성 단량체(a1)로부터 유도되는 반복 단위, 염화물 단량체(a2)로부터 유도되는 반복 단위, 및 탄화수소기 함유 단량체(c)로부터 유도되는 반복 단위의 합계가, 비불소 공중합체(A)에 대하여 75중량% 이상, 80중량% 이상, 85중량% 이상, 90중량% 이상, 또는 95중량% 이상이어도 된다.

[0142] [미반응의 염화물 단량체(a2)]

[0143] 미반응의 염화물 단량체(a2)는, 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이다.

[0144] [액상 매체(B)]

[0145] 분산액은, 액상 매체(B)를 포함한다. 액상 매체(B)는, 수용성 유기 용매(b1)를 포함한다. 액상 매체(B)는, 수용성 유기 용매(b1)와 물의 혼합물이어도 된다. 액상 매체(B)는 또한, 그 밖의 용매를 포함하고 있어도 된다.

[0146] 수용성 유기 용매(b1)는, 히드록시기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 기를 갖는 수용성 유기 용매이다. 수용성 유기 용매(b1)는 지방족인 것이 바람직하고, 예를 들어 직쇄상 지방족기여도 된다. 수용성 유기 용매(b1)는 탄소 원자, 수소 원자, 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물이어도 된다. 수용성 유기 용매(b1)를 함유함으로써, 분산액으로 처리된 제품의 사용감, 내구성 등을 개선할 수 있다. 예를 들어, 염료의 블리드, 내열성의 저하, 마찰 견뢰도의 저하 등의 과제를 개선할 수 있다.

[0147] 수용성 유기 용매(b1)는 적어도 하나의 히드록시기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 수용성 유기 용매(b1)는, 하나의 히드록시기와, 히드록시기 및 에테르기에서 선택되는 적어도 하나의 기를 갖는 것이 바람직하다. 수용성 유기 용매(b1)가 갖는 히드록시기의 수는 1 이상, 2 이상, 3 이상, 또는 4 이상이어도 되고, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하여도 되고, 예를 들어 1(모노올), 2(디올), 3(트리올)이다. 수용성 유기 용매(b1)는 에테르기를 가져도 갖지 않아도 된다. 수용성 유기 용매(b1)가 갖는 에테르기의 수는 1 이상, 2 이상, 3 이상, 또는 4 이상이어도 되고, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하여도 되고, 예를 들어 1(모노에테르), 2(디에테르), 또는 3(트리에테르)이다. 수용성 유기 용매(b1)는 글리콜 화합물 또는 그 모노알킬에테르체여도 된다.

[0148] 수용성 유기 용매(b1)의 비점은, 100℃ 이상, 120℃ 이상, 140℃ 이상, 160℃ 이상, 180℃ 이상, 200℃ 이상, 220℃ 이상, 240℃ 이상, 또는 260℃ 이상이어도 되고, 바람직하게는 140℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상이다. 수용성 유기 용매(b1)의 비점은, 425℃ 이하, 400℃ 이하, 375℃ 이하, 350℃ 이하, 325℃ 이상, 300℃ 이하, 275℃ 이하, 250℃ 이하, 225℃ 이하, 또는 200℃ 이하여도 되고, 350℃ 이하가 바람직하다.

[0149] 수용성 유기 용매(b1)의 25℃ 수용해도(g/100g)는, 50 이상, 70 이상, 100 이상, 또는 무한대(수혼화성)여도 되고, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 무한대(수혼화성)이다. 수용성 유기 용매(b1)의 25℃ 수용해도(g/100g)는, 200 이하, 또는 150 이하여도 된다.

[0150] 수용성 유기 용매(b1)의 구체예로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 1,6-헥실렌글리콜, 1,2-헥실렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 티오디글리콜, 디티오디글리콜 등의 (C2 내지 C6) 알킬렌 단위를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리알킬렌글리콜 또는 티오글리콜인 글리콜; 글리세린, 헥산-1,2,6-트리올 등의 폴리올(특히 트리올); 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르(부틸카르비톨) 또는 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르 또는 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 다가 알코올의 (C1 내지 C4) 알킬에테르(바람직하게는 모노에테르, 디에테르) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 이상을 병용해도 된다.

[0151] 그 밖의 용매의 예로서는, 에스테르(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 에스테르, 구체적으로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸), 케톤(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 케톤, 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤), 알코올(예를 들어, 탄소수 1 내지 30의 알코올, 구체적으로는, 이소프로필알코올), 에테르, 알칸, 톨루엔계 용제, 할로젠화 카본 등이어도 된다. 그 밖의 용매의 구체예로서는, 아세톤, 이소프로필알코올, 클로로포름, HCHC225, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 석유 에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 테트라클로로디플루오로에탄, 트리클로로트리플루오로에탄 및 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0152] 액상 매체(B)는, 중합 반응을 행하기 위한 중합 용매여도 된다. 액상 매체(B)는, 중합 후에 각 용매를 첨가함으로써 조제된 것이어도 된다. 예를 들어, 단량체를 유기 용매의 존재 하에서 중합하여, 비불소 공중합체(A)를 제조한 후에, 물을 첨가 후, 필요에 따라 유기 용매를 증류 제거해도 된다.

[0153] [계면 활성제]

- [0154] 분산액은, 수성 분산액인 경우에, 계면 활성제를 포함해도 된다. 계면 활성제는, 비이온성 계면 활성제 및 양이온성 계면 활성제 및 음이온 계면 활성제 중 적어도 1종을 포함한다. 또한, 계면 활성제는, 양성 계면 활성제를 포함해도 된다. 또한, 계면 활성제를 함유하지 않아도 된다. 분산액은, 수성 분산액인 경우에, 일반적으로, 계면 활성제를 포함한다. 계면 활성제는, 중합 전 또는 중합 후에 첨가해도 되고, 혹은 첨가하지 않아도 된다. 계면 활성제를 첨가하지 않는 경우에도, 비불소 공중합체(A) 자체의 특성에 의해, 수성 매체에 분산된 수성 분산액이 얻어질 수 있다.
- [0155] 비이온성 계면 활성제는, 옥시알킬렌기를 갖는 비이온성 계면 활성제이다. 옥시알킬렌기에 있어서의 알킬렌기의 탄소수는, 2 내지 10인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제의 분자에 있어서의 옥시알킬렌기의 수는, 일반적으로, 2 내지 100인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제는, 직쇄상 및/또는 분지상의 지방족(포화 및/또는 불포화)기의 알킬렌옥사이드 부가물, 직쇄상 및/또는 분지상 지방산(포화 및/또는 불포화)의 폴리알킬렌글리콜에스테르, 폴리옥시에틸렌(POE)/폴리옥시프로필렌(POP) 공중합체(랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체), 아세틸렌글리콜의 알킬렌옥사이드 부가물 등이어도 된다. 이들 중에서 알킬렌옥사이드 부가 부분 및 폴리알킬렌글리콜 부분의 구조가 폴리옥시에틸렌(POE) 또는 폴리옥시프로필렌(POP) 또는 POE/POP 공중합체(랜덤 공중합체여도 블록 공중합체여도 됨)인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제는, 지방족인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제의 구체예로서는, 폴리옥시에틸렌도넨페닐에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시아랄킬알킬에테르 등의 에테르계 화합물, 폴리옥시에틸렌올레산, 폴리옥시에틸렌올레산에스테르, 폴리옥시에틸렌 디스테아르산에스테르, 소르비탄라우레이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레레이트, 소르비탄세스퀴올레이트, 폴리옥시에틸렌모노올레레이트, 폴리옥시에틸렌스테아레이트 등의 에스테르계 화합물, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 등의 아세틸렌글리콜계 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0156] 양이온성 계면 활성제는, 아민염, 4급 암모늄염, 옥시에틸렌 부가형 암모늄염이어도 된다. 양이온성 계면 활성제의 구체예로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 알킬아민염, 아미노알코올지방산 유도체, 폴리아민지방산 유도체, 이미다졸린 등의 아민염형 계면 활성제, 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬디메틸벤질암모늄염, 피리디늄염, 알킬이소퀴놀리늄염, 염화벤제토늄 등의 4급 암모늄염형 계면 활성제 등을 들 수 있다. 양이온성 계면 활성제의 구체예로서는, 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드, 도데실트리메틸암모늄아세테이트, 트리메틸테트라데실암모늄클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드, 트리메틸옥타데실암모늄클로라이드, (도데실메틸벤질)트리메틸암모늄클로라이드, 벤질도데실디메틸암모늄클로라이드, 메틸도데실디(히드로폴리옥시에틸렌)암모늄클로라이드, 벤질도데실디(히드로폴리옥시에틸렌)암모늄클로라이드, N-[2-(디에틸아미노)에틸]올레아미드염산염을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0157] 음이온성 계면 활성제의 예로서는, 지방산염(지방산의 탄소수는 예를 들어 8 내지 30임), 술폰산염(예를 들어, 알킬술폰산, 알킬벤젠술폰산염(알킬기의 탄소수는 예를 들어 8 내지 30임)), 황산에스테르염(예를 들어, 알킬황산에스테르염(알킬기의 탄소수는 예를 들어 8 내지 30임))을 들 수 있다.
- [0158] 음이온성 계면 활성제의 예는, 라우릴황산나트륨, 라우릴황산트리에탄올아민, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌도넨페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르황산트리에탄올아민, 코코일사르코신나트륨, 나트륨N-코코일메틸타우린, 폴리옥시에틸렌야자알킬에테르황산나트륨, 디에테르헥실술폰숙신산나트륨, α-올레핀술폰산나트륨, 라우릴인산나트륨, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르인산나트륨 등이 포함된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0159] 양성 계면 활성제로서는, 알라닌류, 이미다졸리늄베타인류, 아미드베타인류, 아세트산베타인 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴카르복시메틸히드록시에틸이미다졸륨베타인, 라우릴디메틸아미노아세트산베타인, 지방산아미도프로필디메틸아미노아세트산베타인 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0160] 비이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 및 양성 계면 활성제의 각각이 1종 또는 2 이상의 조합이어도 된다. 계면 활성제는 비이온성 계면 활성제 및/또는 양이온성 계면 활성제인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제와 양이온성 계면 활성제의 조합이어도 된다.
- [0161] [경화제]
- [0162] 분산액은, 경화제(활성 수소 반응성 화합물 또는 활성 수소 함유 화합물)를 포함해도 된다. 비불소 공중합체

(A)를 중합한 후에, 분산액에 경화제를 첨가해도 된다.

- [0163] 비불소 공중합체(A)를 양호하게 경화시키기 위해, 분산액은, 경화제(가교제)를 포함하고 있어도 된다. 경화제는, 비불소 공중합체(A)가 갖는 활성 수소 또는 활성 수소 반응성기와 반응하는 활성 수소 반응성 화합물 또는 활성 수소 함유 화합물이어도 된다. 활성 수소 반응성 화합물의 예는, 폴리이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 클로로메틸기 함유 화합물, 카르복실기 함유 화합물 및 히드라지드 화합물이다. 활성 수소 함유 화합물의 예는, 히드록실기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물 및 카르복실기 함유 화합물, 케톤기 함유 화합물, 히드라지드 화합물 및 멜라민 화합물이다.
- [0164] 경화제는 폴리이소시아네이트 화합물이어도 된다. 폴리이소시아네이트 화합물은, 1분자 중에 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 폴리이소시아네이트 화합물은, 가교제로서 작용한다. 폴리이소시아네이트 화합물의 예는, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 이들 폴리이소시아네이트의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0165] 지방족 폴리이소시아네이트의 예는, 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 1,2-부틸렌다이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이소시아네이트, 1,3-부틸렌다이소시아네이트, 2,4,4- 또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,6-다이소시아나토메틸카프로에이트의 지방족 다이소시아네이트, 및 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,4,8-트리이소시아나토옥탄, 1,6,11-트리이소시아나토운데칸, 1,8-다이소시아나토-4-이소시아나토메틸옥탄, 1,3,6-트리이소시아나토헥산, 2,5,7-트리메틸-1,8-다이소시아나토-5-이소시아나토메틸옥탄 등의 지방족 트리이소시아네이트 등이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0166] 지환족 폴리이소시아네이트의 예는, 지환족 다이소시아네이트 및 지환족 트리이소시아네이트 등이다. 지환족 폴리이소시아네이트의 구체예는, 1,3-시클로펜텐다이소시아네이트, 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트(이소포론다이소시아네이트), 1,3,5-트리이소시아나토시클로헥산이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0167] 방향 지방족 폴리이소시아네이트의 예는, 방향 지방족 다이소시아네이트 및 방향 지방족 트리이소시아네이트이다. 방향 지방족 폴리이소시아네이트의 구체예는, 1,3- 혹은 1,4-크실릴렌다이소시아네이트 또는 그의 혼합물, 1,3- 또는 1,4-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠(테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트) 혹은 그의 혼합물, 1,3,5-트리이소시아나토메틸벤젠이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0168] 방향족 폴리이소시아네이트의 예는, 방향족 다이소시아네이트, 방향족 트리이소시아네이트, 방향족 테트라이소시아네이트이다. 방향족 폴리이소시아네이트의 구체예는, m-페닐렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 혹은 그의 혼합물, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌다이소시아네이트 혹은 그의 혼합물, 트리페닐메탄-4,4',4'-트리이소시아네이트, 및 4,4'-디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 등이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0169] 폴리이소시아네이트의 유도체는, 예를 들어 상기한 폴리이소시아네이트 화합물의 다이머, 트리머, 뷰렛, 알로파네이트, 카르보디이미드, 우레트디온, 우레톤이민, 이소시아누레이드, 이미노옥사디아진디온 등의 각종 유도체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0170] 이들 폴리이소시아네이트는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0171] 폴리이소시아네이트 화합물로서, 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 블록제로 블록한 화합물인 블록화 폴리이소시아네이트 화합물(블록 이소시아네이트)을 사용하는 것이 바람직하다. 수용액 중에서도 비교적 안정되며, 분산액과 동일한 수용액 중에서도 사용 가능한 것 등의 이유로부터 블록화 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0172] 블록제는, 유리의 이소시아네이트기를 봉쇄하는 것이다. 블록화 폴리이소시아네이트 화합물은, 예를 들어 100℃ 이상, 예를 들어 130℃ 이상으로 가열함으로써, 이소시아네이트기가 재생되어, 히드록실기와 용이하게 반응할 수 있다. 블록제의 예는, 페놀계 화합물, 락탐계 화합물, 지방족 알코올계 화합물, 옥심계 화합물 등이다. 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0173] 에폭시 화합물은, 에폭시기를 갖는 화합물이다. 에폭시 화합물의 예는, 폴리옥시알킬렌기를 갖는 에폭시 화합

물, 예를 들어 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르; 그리고 소르비톨폴리글리시딜에테르 등이다.

[0174] 클로로메틸기 함유 화합물은 클로로메틸기를 갖는 화합물이다. 클로로메틸기 함유 화합물의 예는, 클로로메틸 폴리스티렌 등이다.

[0175] 카르복실기 함유 화합물은 카르복실기를 갖는 화합물이다. 카르복실기 함유 화합물의 예는, (폴리)아크릴산, (폴리)메타크릴산 등이다.

[0176] 케톤기 함유 화합물의 구체예로서는, (폴리)디아세톤아크릴아미드, 디아세톤 알코올 등을 들 수 있다.

[0177] 히드라지드 화합물의 구체예로서는, 히드라진, 카르보히드라지드, 아디프산히드라지드 등을 들 수 있다.

[0178] 멜라민 화합물의 구체예로서는, 멜라민 수지, 메틸에테르화 멜라민 수지 등을 들 수 있다.

[0179] [다른 성분]

[0180] 분산액은, 상기 성분 이외의 다른 성분을 포함해도 된다. 일반적으로, 비불소 공중합체(A)를 제조한 후에, 다른 성분을 첨가한다. 다른 성분의 예로서는, 발수 및/또는 발유제, 슬립 방지제, 대전 방지제, 방부제, 자외선 흡수제, 향균제, 소취제, 향료, 반응성 실리콘 성분, 실리콘 레진 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용하여 사용해도 된다. 상기 성분 이외에, 그 밖에 성분으로서, 질감 조정제, 유연제, 향균제, 난연제, 도료 정착제, 주름 방지제, 건조 속도 조정제, 가교제, 조막 보조제, 상용화제, 동결 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, pH 조정제, 방충제, 소포제, 수축 방지제, 세탁 주름 방지제, 형상 유지제, 트레이프성 유지제, 다립질성 향상제, 증백제, 백화제, 직물 유연화 클레이, 폴리비닐피롤리돈 등의 이염 방지제, 고분자 분산제, 오염 박리제, 스킴 분산제, 4,4-비스(2-술포스티릴)비페닐디나트륨(시바 스페셜티 케미컬즈제 티노팔 CBS-X) 등의 형광 증백제, 염료 고정제, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진 등의 퇴색 방지제, 얼룩 제거제, 섬유 표면 개질제로서 셀룰라아제, 아밀라아제, 프로테아제, 리파아제, 케라티나아제 등의 효소, 거품 억제제, 수분 흡방출성 등 건의 질감·기능을 부여할 수 있는 것으로서 실크 단백질 파우더, 그것들의 표면 개질물, 유화 분산액이 있고, 구체적으로는 K-50, K-30, K-10, A-705, S-702, L-710, FP 시리즈(이데미쓰 세키유 가가쿠), 가수 분해 실크액(조모), 실크젠 G 솔루션 S(이치마루파르코스), 알킬렌테레프탈레이트 및/또는 알킬렌이소프탈레이트 단위와 폴리옥시알킬렌 단위로 이루어지는 비이온성 고분자 화합물, 예를 들어 고오 가가쿠 고교제 FR627, 클라리안트채펜제 SRC-1 등의 오염 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0181] (발수 및/또는 발유제)

[0182] 발수 및/또는 발유제의 예로서는, 포화 또는 불포화의 탄화수소 화합물 또는 실리콘계 화합물 등을 들 수 있다. 발수 및/또는 발유제는 비불소여도 된다. 포화 또는 불포화의 탄화수소계 화합물은 포화의 탄화수소인 것이 바람직하다. 포화 또는 불포화의 탄화수소계 화합물의 탄소수는, 15 이상, 바람직하게는 20 내지 300, 예를 들어 25 내지 100이어도 된다. 포화 또는 불포화의 탄화수소계 화합물의 구체예로서는, 파라핀 등을 들 수 있다. 실리콘계 화합물은, 예를 들어 실리콘, 실록산기 함유 아크릴 중합체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0183] (슬립 방지제)

[0184] 슬립 방지제의 예로서는, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 실리콘(반응성 실리콘, 실리콘 레진 등), 및 이들의 조합인 수지, 알루미늄 화합물(예를 들어 알루미늄), 규소 화합물(예를 들어 실리카), 티타늄 화합물 등의 무기 입자(소수성 표면 처리가 이루어져 있어도 됨) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0185] (대전 방지제)

[0186] 대전 방지제의 예로서는, 제4급 암모늄염, 피리디늄염, 제1, 제2, 제3 아미노기 등의 양이온성 관능기를 갖는 양이온형 대전 방지제; 술포산염이나 황산에스테르염, 포스폰산염, 인산에스테르염 등의 음이온성 관능기를 갖는 음이온형 대전 방지제; 알킬베타인 및 그의 유도체, 이미다졸린 및 그의 유도체, 알라닌 및 그의 유도체 등의 양성형 대전 방지제, 아미노알코올 및 그의 유도체, 글리세린 및 그의 유도체, 폴리에틸렌글리콜 및 그의 유도체 등의 비이온형 대전 방지제 등을 들 수 있다. 이들 양이온형, 음이온형, 양성 이온형의 이온 도전성기를 갖는 단량체를 중합 혹은 공중합하여 얻어진 이온 도전성 중합체여도 된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고,

또한 2 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0187] (방부제)

[0188] 방부제는, 주로, 방부력, 살균력을 강화하여, 장기 보존 중의 방부성을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 방부제로서는, 예를 들어 이소티아졸론계 유기 황 화합물, 벤즈이소티아졸론계 유기 황 화합물, 벤조산류, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판디올 등을 들 수 있다. 방부제의 함유량은, 분산액의 총 중량에 대해, 0.0001 내지 1중량 %인 것이 바람직하다. 방부제의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 방부제의 첨가 효과가 충분히 얻어지고, 상한값 이하이면, 분산액의 보존 안정성이 양호하다.

[0189] (자외선 흡수제)

[0190] 자외선 흡수제는, 자외선을 방어하는 효과가 있는 약제이며, 자외선을 흡수하여, 적외선이나 가시광선 등으로 변환하여 방출하는 성분이다. 자외선 흡수제로서는, 예를 들어 아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 신남산 유도체, 벤조페논 유도체, 아졸계 화합물, 4-t-부틸-4'-메톡시벤조일메탄 등을 들 수 있다.

[0191] (항균제)

[0192] 항균제는, 섬유 상에서의 균의 증식을 억제하고, 나아가 미생물의 분해물 유래의 역한 냄새의 발생을 억제하는 효과를 갖는 성분이다. 항균제로서는, 예를 들어 4급 암모늄염(단 (A) 성분을 제외함) 등의 양이온성 살균제, 비스-(2-피리딜티오-1-옥시드)아연, 폴리헥사메틸렌비구아니딘염산염, 8-옥시퀴놀린, 폴리리신 등을 들 수 있다.

[0193] (소취제)

[0194] 소취제로서는, 클러스터텍스트린, 메틸-β-시클로텍스트린, 2-히드록시프로필-β-시클로텍스트린, 모노아세틸-β-시클로텍스트린, 아실아미드프로필디메틸아민옥시드, 아미노카르복실산계 금속 착체(국제 공개 제 2012/090580호에 기재된 메틸글리신디아세트산3나트륨의 아연 착체) 등을 들 수 있다.

[0195] (향료)

[0196] 향료로서는 특별히 한정되지는 않지만, 사용할 수 있는 향료 원료의 리스트는, 다양한 문헌, 예를 들어 「Perfume and Flavor Chemicals」, Vol. I and II, Steffen Arctander, Allured Pub. Co. (1994) 및 「합성 향료 화학과 상품 지식」, 인도 모토이치저, 가가쿠 고교 닛포사(1996) 및 「Perfume and Flavor Materials of Natural Origin」, Steffen Arctander, Allured Pub. Co. (1994) 및 「향기의 백과」, 일본 향료 협회편, 아사쿠라 쇼텐(1989) 및 「Perfumery Material Performance V. 3. 3」, Boelens Aroma Chemical Information Service(1996) 및 「Flower oils and Floral Compounds In Perfumery」, Danute Lajaujis Anonis, Allured Pub. Co. (1993) 등에서 볼 수 있고, 각각을 인용함으로써 본 명세서의 개시의 일부로 된다.

[0197] (반응성 실리콘 성분)

[0198] 분산액은 기능 향상의 관점에서 반응성 실리콘 성분을 포함하고 있어도 된다. 반응성 실리콘 성분에는, 측쇄, 편말단, 양말단, 측쇄 및 양말단, 반응기를 갖는 폴리실록산을 들 수 있지만, 활탈성이 우수함과 동시에 방오성(SR성)이 우수한 관점에서, 측쇄 및/또는 양말단에 반응기를 갖는 폴리실록산이면 바람직하다. 반응성 실리콘 성분으로서, 분자 내에 반응기를 갖는 것이면, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 아미노 변성 실리콘, 에폭시 변성 실리콘, 카르복시 변성 실리콘, 메틸하이드로젠실리콘 등을 들 수 있다.

[0199] 아미노 변성 실리콘으로서, 규소 원자에 직결한 유기기에, 아미노기가 결합한 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 유기기는 알킬렌기, 2가의 방향족기 중 어느 것이어도 된다. 알킬렌기로서는 탄소수 2 이상의 것이 바람직하다. 2가의 방향족기로서는 탄소수 6 이상의 것이 바람직하다. 아미노기로서는, 1급 아미노기, 2급 아미노기, 3급 아미노기 중 어느 것이어도 된다. 아미노기가 결합한 유기기로서는 이하의 것이 예시된다. 2-아미노에틸기, N-메틸-2-아미노에틸기, N,N-디메틸-2-아미노에틸기, N-에틸-2-아미노에틸기, N,N-디에틸-2-아미노에틸기, N,N-메틸에틸-2-아미노에틸기, 3-아미노프로필기, N-메틸-3-아미노프로필기, N,N-디메틸-3-아미노프로필기, N-에틸-3-아미노프로필기, N,N-디에틸-3-아미노프로필기, N,N-메틸에틸-3-아미노프로필기. 이들의 관능기는 폴리실록산의 측쇄에 있어도, 말단에 있어도 된다.

[0200] 에폭시 변성 실리콘으로서, 규소 원자에 직결한 유기기에, 에폭시기가 결합한 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 유기기는 알킬렌기, 2가의 방향족기 중 어느 것이어도 된다. 이와 같은 형태로서는 상기 유기기와와의 사이에서 글리시딜에테르의 형태로 결합하는 것이 통상이다. 이와 같은 관능기로서는 3-글리시독시프로필기, 2-글리시독

시에틸기가 예시된다. 이들 관능기는 폴리실록산의 측쇄에 있어도, 말단에 있어도 된다.

[0201] 카르복시 변성 실리콘으로서의 규소 원자에 직결한 유기기에 카르복시기가 결합한 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 유기기는 알킬렌기, 2가의 방향족기 중 어느 것이어도 된다. 알킬렌기로서는 탄소수 2 이상의 것이 바람직하다. 2가의 방향족기로서는 탄소수 6 이상의 것이 바람직하다. 이와 같은 관능기로서는 3-카르복시프로필기, 2-카르복시에틸기가 예시된다. 이들 관능기는 폴리실록산의 측쇄에 있어도, 말단에 있어도 된다.

[0202] 메틸하이드로젠실리콘이란 폴리디오르가노실록산의 측쇄의 일부가 수소로 치환되어, 수소 원자가 규소 원자에 직결한 것이다. 메틸하이드로젠실리콘의 사용에 있어서는, 반응성을 향상시키기 위해 측매를 사용해도 된다. 예를 들어 아연, 주석, 망간, 코발트, 철 및 아민계의 측매를 사용할 수 있다. 이들 측매로서는 유기산 금속염이 바람직하고, 유기산으로서 지방산이 바람직하다. 안전성의 관점에서는 스테아르산아연 등을 사용할 수 있다. 측매는 메틸하이드로젠실리콘에 대해 10 내지 40% 사용하면 효과를 발휘하기 쉬워지므로 바람직하다. 아미노 변성, 에폭시 변성 실리콘, 카르복시 변성 실리콘 및 메틸하이드로젠실리콘은 2종 이상이 혼합되어 있어도 된다. 모두 반응기를 갖는 실리콘이며, 조막성을 갖는 실리콘인 것이 바람직하다. 조막성이란, 해당 실리콘을 각각 에멀션 상태로 섬유 표면에 부착시킨 후, 오일상이나 겔상이 아니라, 고체상의 막을 형성하는 것을 말한다.

[0203] (실리콘 레진)

[0204] 분산액은 기능 향상의 관점에서 실리콘 레진을 포함하고 있어도 된다. 실리콘 레진은, $R_3SiO_{1/2}$ 단위(M 단위), $RSiO_{3/2}$ 단위(T 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위)에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 실리콘 레진이며, R은 직쇄 또는 분지의 탄소수 1 내지 18의 1가 알킬기이며, 또한 M 단위만 및 Q 단위만으로 이루어지는 실리콘 레진을 제외한다. 실리콘 레진(B)은, $R_2SiO_{2/2}$ 단위(D 단위)를 포함하지 않는 쪽이, 본원 효과를 발휘하는 관점에서, 바람직하다.

[0205] 실리콘 레진은, 졸의 상태이면 바람직하다. R을 예시하면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 세틸기, 스테아릴기 등을 들 수 있지만, 실리콘 레진(B)이 졸의 상태인 경우에 있어서의 안정성, 원료의 입수의 용이함 및 가격면에서, R은 메틸기인 것이 바람직하고, 특히 모든 R의 90% 이상이 메틸기인 것이 바람직하다. 또한, R은 다른 종류의 기를 병용해도 된다.

[0206] 실리콘 레진에 $R_2SiO_{2/2}$ 단위(D 단위)를 포함하면, 발수제의 저화탈성이 손상될 수 있다. 또한, Q 단위만으로 이루어지는 실리콘 레진은 발수제로서의 발수 성능을 저해할 수 있다.

[0207] 실리콘 레진의 구조는, (i) M 단위와 Q 단위, (ii) M 단위와 T 단위와 Q 단위, (iii) M 단위와 T 단위, (iv) T 단위와 Q 단위, (v) T 단위만으로 이루어지는 실리콘 레진이 예시되며, 바람직하게는 i) M 단위와 Q 단위로 이루어지는 실리콘 레진 및 (v) T 단위만으로 이루어지는 실리콘 레진이어도 된다. (i) M 단위와 Q 단위로 이루어지는 실리콘 레진의 M 단위와 Q 단위의 몰 비율(M/Q)은, $M/Q=0.6$ 내지 1.3 인 것이 바람직하고, $M/Q=0.8$ 내지 1.1 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이들 실리콘 레진은 2종 이상을 병용해도 된다.

[0208] 또한, 실리콘 레진(B)은 규소 원자에 결합한 수산기를 포함하는 구성 단위를 함유할 수 있다. 구체적으로는, $(HO)RSiO_{2/2}$ 단위나, $(HO)_2RSiO_{1/2}$ 단위, $(HO)SiO_{3/2}$ 단위, $(HO)_2SiO_{2/2}$ 단위, $(HO)_3SiO_{1/2}$ 단위를 들 수 있고, 수산기의 일부가 RO기로 표시되는 알콕시기여도 된다.

[0209] 실리콘 레진을 포함하는 졸은, 특허 제3852921호에 기재된 바와 같이, 오르가노디실록산과 테트라알콕시실란 및 그 부분 가수 분해 축합물을, 계면 활성제를 포함하는 수중에서 균일 분산 및 중합을 행하는 제조 방법이나, 이하에 나타내는 실란 화합물을 수중에서 가수 분해시키는 제조 방법으로 얻을 수 있다.

[0210] 실란 화합물을 수중에서 가수 분해시키는 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다. 제조하기 위한 원료로서, 가수 분해성기의 종류가 클로르 혹은 알콕시이며, 가수 분해성기를 1개, 3개 또는 4개 함유하고, 상기 조건을 만족시키는 알킬기를 갖는 실란 화합물이면 어떤 것이라도 사용 가능하다. 구체적으로는, 테트라클로로실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리아이소프로톡시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리클로로실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리클로로실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리클로로실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 부틸트리클로로실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 이소부틸트리클로로실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 헥실트리클로로실란, 헥실트

리메톡시실란, 헥실텐트리메톡시실란, 2-에틸헥실텐트리클로로실란, 2-에틸헥실텐트리메톡시실란, 2-에틸헥실텐트리메톡시실란, 데실텐트리클로로실란, 데실텐트리메톡시실란, 데실텐트리메톡시실란, 세틸트리클로로실란, 세틸트리메톡시실란, 세틸트리메톡시실란, 스테아릴트리클로로실란, 스테아릴트리메톡시실란, 스테아릴트리메톡시실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸이소프로폭시실란, 디메틸에틸클로로실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸에틸메톡시실란, 디메틸프로필클로로실란, 디메틸프로필메톡시실란, 디메틸프로필메톡시실란, 디메틸이소프로필클로로실란, 디메틸이소프로필메톡시실란, 디메틸이소프로필메톡시실란, 디메틸헥실텐클로로실란, 디메틸헥실텐메톡시실란, 디메틸헥실텐메톡시실란, 디메틸데실텐클로로실란, 디메틸데실텐메톡시실란, 디메틸데실텐메톡시실란, 디메틸세틸클로로실란, 디메틸세틸메톡시실란, 디메틸세틸메톡시실란, 디메틸스테아릴클로로실란, 디메틸스테아릴메톡시실란, 디메틸스테아릴메톡시실란, 및 이들의 부분 가수 분해물 등이 사용 가능한 실란 화합물로서 들 수 있지만, 사용 가능한 실란 화합물은 이것에 한정되는 것은 아니다. 조작성, 부생물의 증류 제거의 용이함, 및 원료의 입수의 용이함으로부터, 메톡시실란 혹은 에톡시실란을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 실란 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용해도 된다.

[0211] 실란 화합물을 수중에서 가수 분해시키는 방법으로서로는 통상 알려진 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 즉, 수중에 실란 화합물을 적하하면서 가수 분해 반응을 행하는 방법이나, 물과 실란 화합물을 일괄로 혼합하고 그 후에 가수 분해 반응을 행하는 방법이다.

[0212] 가수 분해 반응을 실시할 때, 가수 분해 촉매를 사용해도 된다. 가수 분해 촉매로서로는 종래 공지의 촉매를 사용할 수 있고, 산성 또는 알칼리성의 것을 사용하는 것이 좋다. 산성 촉매의 경우에는 할로젠화수소, 카르복실산, 술폰산, 산성 혹은 약산성의 무기염, 이온 교환 수지 등의 고체산이 바람직하다. 알칼리성 촉매의 경우에는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 등의 알칼리 금속염, 나트륨실라놀레이트, 칼륨실라놀레이트 등의 알칼리 금속 실라놀레이트, 트리에틸아민, 디에틸아민, 아닐린 등의 아민류, 암모니아수 등을 사용할 수 있다. 촉매량은 수용액의 pH가 2 내지 7 및 7 내지 12로 되도록 첨가량을 조정하는 것이 바람직하다. 또한 반응 종료 후에는 필요에 따라서, 산성 또는 알칼리성 촉매를 중화하는 중화제를 첨가해도 된다.

[0213] 수용액에는 실란 화합물 및 가수 분해 반응 생성물을 수중에 분산시키기 위해 계면 활성제를 첨가해도 된다. 계면 활성제에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 알킬황산염, 알킬벤젠술포산염, 알킬인산염 등의 음이온계 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌옥시프로필렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르 등의 비이온계 계면 활성제, 4급 암모늄염, 알킬아민아세트산염 등의 양이온계 계면 활성제, 알킬베타인, 알킬이미다졸린 등의 양성 계면 활성제 등이 사용 가능하고, 이들을 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 또한 계면 활성제로서 산성 또는 알칼리성을 나타내는 것은, 가수 분해 촉매로서도 사용할 수 있다. 계면 활성제를 첨가할 때의 첨가량에 특별히 제한은 없지만, 실란 화합물 100중량부에 대하여 1 내지 50중량부인 것이 바람직하다. 1중량부보다 적으면 계면 활성제를 첨가하는 효과를 충분히 얻을 수 없고, 50중량부보다 많으면 발수제의 발수성이 손상될 가능성이 있다.

[0214] 물과 실란 화합물의 혼합물에, 필요에 따라서 가수 분해 촉매 및 계면 활성제를 첨가하고, 0 내지 90℃에서 10분간 내지 24시간 가수 분해 반응을 행해도 된다. 그 후에 필요에 따라서 중화 반응을 행함으로써 실리콘 레진을 얻을 수 있다. 또한 가수 분해 반응에 의해 부생한 알코올류나 중화염 등은 감압 증류 제거나 여과 등으로 제거할 수 있다. 이 실리콘 레진에는 다양한 첨가제를 배합할 수 있다. 예를 들어 목적에 따라서 방부제, 증점제 등을 배합할 수 있다.

[0215] [각 성분의 양]

[0216] (비불소 공중합체(A)의 양)

[0217] 비불소 공중합체(A)의 양은, 분산액에 대하여, 0.01중량% 이상, 0.5중량% 이상, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상이어도 된다. 비불소 공중합체(A)의 양은, 분산액에 대하여, 60중량% 이하, 50중량% 이하, 40중량% 이하, 30중량% 이하, 20중량% 이하, 10중량% 이하, 5중량% 이하, 또는 3중량% 이하여도 된다. 예를 들어, 보관 시에 있어서는, 고농도로 보관해 두고, 반발제(발수 발유제, 발수제, 또는 발유제)로서 사용할 때 필요에 따라서 액상 매체를 첨가하여 임의의 농도로 희석하여 사용해도 된다. 제품 안정성이 향상됨으로써, 종래 안정성의 면에서 공급에 문제가 있었던 고농도품을 공급하는 것이 가능해질 수 있다.

[0218] (미반응의 염화물 단량체(a2)의 양)

- [0219] 분산액 중에 있어서의 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도는, 10.0ppm 이하, 9.0ppm 이하, 8.0ppm 이하, 7.0ppm 이하, 6.0ppm 이하, 5.5ppm 이하, 5.0ppm 이하, 4.5ppm 이하, 4.0ppm 이하, 3.5ppm 이하, 3.0ppm 이하, 2.5ppm 이하, 2.0ppm 이하, 1.5ppm 이하, 1.0ppm 이하, 0.8ppm 이하, 0.5ppm 이하, 0.3ppm 이하, 또는 0.1ppm 이하여도 된다.
- [0220] (액상 매체(B)의 양)
- [0221] 액상 매체(B)의 양은, 분산액에 대하여, 40중량% 이상, 50중량% 이상, 60중량% 이상, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 90중량% 이상, 95중량% 이상, 또는 97중량% 이상이어도 된다. 액상 매체(B)의 양은, 분산액에 대하여, 99.9중량% 이하, 99중량% 이하, 95중량% 이하, 90중량% 이하, 80중량% 이하, 70중량% 이하, 60중량% 이하, 또는 50중량% 이하여도 된다.
- [0222] (수용성 유기 용매(b1)의 양)
- [0223] 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 분산액에 대하여, 0.5중량% 이상, 1중량% 이상, 2중량% 이상, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 7.5중량% 이상, 10중량% 이상, 12.5중량% 이상, 15중량% 이상, 또는 20중량% 이상이어도 된다. 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 분산액에 대하여, 분산액에 대하여, 75중량% 이하, 50중량% 이하, 40중량% 이하, 30중량% 이하, 25중량% 이하, 20중량% 이하, 15중량% 이하, 10중량% 이하, 또는 5중량% 이하여도 된다.
- [0224] 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 또는 40중량% 이상이어도 된다. 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 55중량% 이하, 45중량% 이하, 35중량% 이하, 25중량% 이하, 15중량% 이하, 12.5중량% 이하, 7.5중량% 이하, 또는 5.0중량% 이하여도 된다.
- [0225] 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 1중량부 이상, 3중량부 이상, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 20중량부 이상, 30중량부 이상, 40중량부 이상, 또는 50중량부 이상이어도 된다. 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 200중량부 이하, 175중량부 이하, 150중량부 이하, 125중량부 이하, 100중량부 이하, 80중량부 이하, 60중량부 이하, 40중량부 이하, 20중량부 이하, 또는 10중량부 이하여도 된다.
- [0226] 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 물 100중량부에 대하여, 0.5중량부 이상, 1중량부 이상, 1.5중량부 이상, 3중량부 이상, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 15중량부 이상, 20중량부 이상, 30중량부 이상, 또는 40중량부 이상이어도 된다. 수용성 유기 용매(b1)의 양은, 물 100중량부에 대하여, 100중량부 이하, 75중량부 이하, 50중량부 이하, 25중량부 이하, 10중량부 이하, 또는 5중량부 이하여도 된다.
- [0227] (물의 양)
- [0228] 물의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 40중량% 이상, 50중량% 이상, 60중량% 이상, 70중량% 이상, 또는 80중량% 이상이어도 된다. 물의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 99중량% 이하, 95중량% 이하, 90중량% 이하, 80중량% 이하, 70중량% 이하, 60중량% 이하, 또는 50중량% 이하여도 된다.
- [0229] (그 밖의 용매의 양)
- [0230] 그 밖의 용매의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 1중량% 이상, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 또는 40중량% 이상이어도 된다. 그 밖의 용매의 양은, 액상 매체(B)에 대하여, 55중량% 이하, 45중량% 이하, 35중량% 이하, 25중량% 이하, 15중량% 이하, 12.5중량% 이하, 7.5중량% 이하, 또는 5.0중량% 이하여도 된다. 분산액은 그 밖의 용매를 포함하지 않아도 된다.
- [0231] (계면 활성제의 양)
- [0232] 계면 활성제의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상, 1중량부 이상, 3중량부 이상, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 15중량부 이상, 또는 20중량부 이상이어도 된다. 계면 활성제의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하여도 된다. 계면 활성제를 사용하지 않고, 비불소 공중합체(A)의 분산액(자기 유화형 분산액)을 형성해도 된다.
- [0233] (경화제의 양)

- [0234] 경화제의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상, 1중량부 이상, 3중량부 이상, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 15중량부 이상, 또는 20중량부 이상이어도 된다. 경화제의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하이어도 된다.
- [0235] (다른 성분의 양)
- [0236] 다른 성분의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상, 1중량부 이상, 3중량부 이상, 5중량부 이상, 10중량부 이상, 15중량부 이상, 또는 20중량부 이상이어도 된다. 다른 성분의 양은, 비불소 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 50중량부 이하, 40중량부 이하, 30중량부 이하, 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하이어도 된다.
- [0237] 상기 분산액 중의 각 성분의 양과 분산액의 제조에 있어서의 중합 단계에 있어서의 각 성분의 양은 동일해도 된다.
- [0238] <분산액의 제조 방법>
- [0239] 본 개시에 있어서의 분산액의 제조 방법은,
- [0240] 중합 용매 중, 소수성 단량체(a1), 및 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 염화물 단량체(a2)를 공중합하여 비불소 공중합체(A)를 포함하는 중합체액을 얻는 공정(i), 및
- [0241] 얻어진 중합체액 중의 미반응의 염화물 단량체(a2)의 농도를 10.0ppm 이하까지 저감시키는 공정(ii) 및
- [0242] 을 포함하고,
- [0243] 중합 용매가 수용성 유기 용매(b1)를 포함하거나, 또는, 중합체액에 수용성 유기 용매(b1)가 첨가된다.
- [0244] [비불소 공중합체(A)를 포함하는 중합체액을 얻는 공정(i)]
- [0245] 본 개시에 있어서의 비불소 공중합체(A)는 통상의 중합 방법 중 어느 것으로도 제조할 수 있고, 또한 중합 반응의 조건도 임의로 선택할 수 있다. 이와 같은 중합 방법의 예로서, 유화 중합, 용액 중합, 현탁 중합을 들 수 있다. 비불소 공중합체(A)를 유화 중합법 또는 용액 중합법에 의해 제조하는 것이 바람직하고, 특히 유화 중합법으로 제조하는 것이 바람직하다. 중합 반응에 있어서의 중합 용매는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하거나, 또는, 중합 후의 중합체액에 수용성 유기 용매(b1)가 첨가된다. 중합 용매가 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 것이 바람직하다. 수용성 유기 용매(b1)를 포함함으로써, 분산액의 유화성 및 공중합성을 향상시키는 것이 가능하다. 또한, 발액 성능의 관점에서도 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 분산액 중의 각 성분의 양은, 중합 공정에서의 중합 용매에 있어서의 각 성분의 양과 동일해도 된다. 중합 단계에 있어서의 각 성분의 양과 상기 분산액 중의 각 성분의 양은, 동일해도 된다.
- [0246] (유화 중합)
- [0247] 유화 중합에서는, 중합 개시제 및 필요에 따라 계면 활성제의 존재 하에서, 단량체를 중합 용매에 유화시켜, 질소 치환 후, 50 내지 80℃의 범위에서 30분간 내지 48시간, 예를 들어 3 내지 24시간, 교반하여 중합시키는 방법이 채용되어도 된다. 중합 용매는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 개시제는, 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, t-부틸퍼벤조에이트, 1-히드록시시클로헥실히드로과산화물, 3-카르복시프로피오닐과산화물, 과산화 아세틸, 아조비스이소부틸아미딘-이염산염, 아조비스이소부티로니트릴, 과산화 나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 수용성의 것이나 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등의 유용성의 것이 사용된다. 중합 개시제는 단량체 100중량부에 대하여, 0.01중량부 이상, 0.1중량부 이상, 1중량부 이상이어도 되고, 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하이어도 된다.
- [0248] 방지 안정성이 우수한 분산액을 얻기 위해서는, 고압 호모지나이저나 초음파 호모지나이저와 같은 강력한 파쇄 에너지를 부여할 수 있는 유화 장치를 사용하여, 단량체를 수중에 미립자화하여 중합하는 것이 바람직하다. 또한, 계면 활성제로서는 음이온성, 양이온성 혹은 비이온성의 각종 계면 활성제를 사용할 수 있고, 단량체 100중량부에 대하여, 0.5 내지 20중량부의 범위에서 사용되어도 된다. 음이온성 및/또는 비이온성 및/또는 양이온성의 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0249] (용액 중합)

- [0250] 용액 중합에서는, 중합 개시제의 존재 하에서, 단량체를 중합 용매에 용해시켜, 질소 치환 후, 30 내지 120℃의 범위에서 30분간 내지 48시간, 예를 들어 3 내지 24시간, 가열 교반하는 방법이 채용되어도 된다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-*t*-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, *t*-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등을 들 수 있다. 중합 개시제의 양은 단량체 100중량부에 대하여, 0.01중량부 이상, 0.1중량부 이상, 1중량부 이상이어도 되고, 20중량부 이하, 10중량부 이하, 5중량부 이하여도 된다.
- [0251] 중합 용매는, 단량체에 불활성으로 이들을 용해하는 것이며, 예를 들어 에스테르(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 에스테르, 구체적으로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸), 케톤(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 케톤, 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤), 알코올(예를 들어, 탄소수 1 내지 30의 알코올, 구체적으로는, 이소프로필알코올), 에테르, 알칸, 톨루엔계 용제, 할로젠화 카본 등이어도 된다. 중합 용매의 구체예로서는, 아세톤, 클로로포름, HCHC225, 이소프로필알코올, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 석유 에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 테트라클로로디플루오로에탄, 트리클로로트리플루오로에탄 및 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 중합 용매는 수용성 유기 용매(b1)를 포함하고 있어도 된다. 중합 용매는 단량체의 합계 100중량부에 대하여, 30중량부 이상, 50중량부 이상, 100중량부 이상, 200중량부 이상, 또는 300중량부 이상이어도 되고, 2000중량부 이하, 1500중량부 이하, 1000중량부 이하, 750중량부 이하, 또는 500중량부 이하여도 된다.
- [0252] (기타)
- [0253] 중합에 있어서는, 연쇄 이동제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제의 사용량에 따라서, 중합체의 분자량을 변화시킬 수 있다. 연쇄 이동제의 예는, 라우릴머캅탄, 티오글리콜, 티오글리세롤 등의 머캅탄기 함유 화합물(특히, (예를 들어 탄소수 1 내지 30의) 알킬머캅탄), 차아인산나트륨, 아황산수소나트륨 등의 무기염 등이다. 연쇄 이동제의 사용량은, 단량체의 총량 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 예를 들어 0.1 내지 5중량부의 범위에서 사용해도 된다.
- [0254] 중합체액에, 용매(물, 수용성 유기 용매(b2) 등)는, 비불소 공중합체(A)를 추가해도 된다. 예를 들어, 단량체를 유기 용매의 존재 하에서 중합하여, 비불소 공중합체(A)를 제조한 후에, 중합체 혼합물에 물을 첨가하고, 그 후 필요에 따라 유기 용매를 증류 제거해도 된다. 계면 활성제는, 중합 전 또는 중합 후에 첨가해도 되고, 혹은 첨가하지 않아도 된다. 계면 활성제를 첨가하지 않은 경우에도, 중합체의 자기 유화수에 의해, 수성 분산액이 얻어질 수 있다. 경화제는, 중합 전 또는 중합 후에 첨가해도 되지만, 중합 후에 첨가하는 것이 바람직하다. 다른 성분은, 중합 전 또는 중합 후에 첨가해도 된다.
- [0255] [염화물 단량체 제거 공정(ii)]
- [0256] 중합 반응 후에, 중합체액으로부터 미반응의 염화비닐 또는 염화비닐리덴을 제거하는 방법의 예로서는, 감압에 의한 증류 제거, 상압 가열 하에서의 교반에 의한 증류 제거, 가열 하 또는 비가열 하에서의 공기, 질소, 스팀의 버블링(예를 들어, 100cc/분 이상, 200cc/분 이상, 300cc/분 이상, 또는 400cc/분 이상으로, 3시간 이상, 6시간 이상, 12시간 이상, 또는 18시간 이상)에 의한 증류 제거, 충전탑이나 스펀 코터, 원통상의 휘발 장치 등을 이용하는 방법 등을 들 수 있다. 제거 공정 시의, 온도, 시간, 기류 강도 등은 적절히 변경할 수 있다. 중합체액 중의 액상 매체의 적어도 일부를 남긴 채로, 염화물 단량체(a2)는 제거되어도 된다.
- [0257] <분산액의 용도>
- [0258] 본 개시에 있어서의 분산액의 용도의 예로서는, 외적 처리제(표면 처리제) 또는 내적 처리제, 반발제(발수제, 발유제 또는 발수 발유제), 방오제, 오염 탈리제, 박리제, 이형제(외부 이형제 또는 내부 이형제) 등을 들 수 있다.
- [0259] <처리 제품의 제조 방법>
- [0260] 본 개시에 있어서의 처리 제품의 제조 방법은, 분산액을 기재에 적용하는 공정을 포함한다.
- [0261] [처리 제품]
- [0262] 본 개시의 분산액(예를 들어, 표면 처리제, 발수제, 발유제, 또는 발수 발유제)으로 처리되는 기재로서는, 섬유 제품, 석재, 필터(예를 들어, 정전 필터), 방진 마스크, 연료 전지의 부품(예를 들어, 가스 확산 전극 및 가스 확산 지지체), 유리, 종이, 나무, 피혁, 모피, 석면, 벽돌, 시멘트, 금속 및 산화물, 요업 제품, 플라스틱, 도

막면, 및 플라스터 등을 들 수 있다. 섬유 제품으로서는 다양한 예를 들 수 있다. 예를 들어, 면, 마, 양모, 견 등의 동식물성 천연 섬유, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리염화비닐, 폴리프로필렌 등의 합성 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 반합성 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아스베스토 섬유 등의 무기 섬유, 혹은 이들의 혼합 섬유를 들 수 있다. 분산액으로 처리되는 기재의 일 예로서, 직편물의 예에 대하여 상세하게 설명한다.

[0263] (직편물)

[0264] · 편직물의 제조 방법

[0265] 직편물은, 상기 혼섬 교각사를 제직편하여 생기를 얻은 후, 이것을 후가공 및 발수 가공함으로써 얻을 수 있다. 제직편은, 공지의 직기, 편기를 사용하여 행하면 되고, 제직편에 앞서는 준비 공정도 공지의 설비를 사용하면 된다.

[0266] 또한, 후가공에서는, 먼저, 생기를 정련·틸렉스한다. 정련·틸렉스는, 80 내지 130℃의 온도 하에서 연속 방식 또는 배치(batch) 방식에 의해 행하면 된다. 통상은, 100℃ 이하에서 배치(batch) 방식에 의해 행하는 것이 바람직하고, 특히 제트 노즐을 구비한 고압 액류 염색기를 사용하여 행하는 것이 바람직하다.

[0267] 정련·틸렉스한 후에는 직편물을 프리세트한다. 프리세트는, 통상, 핀 텐터를 사용하여, 170 내지 200℃에서 30 내지 120초간 건열 처리한다. 프리세트 후에는, 상법에 기초하여 염색하고, 그 후, 필요에 따라서 파이널 세트를 행한다.

[0268] 후가공한 후에는 직편물을 발수 가공해도 된다. 발수 가공에서는, 먼저, 발수제를 포함하는 수용액(본 개시에 있어서의 분산액이어도 됨)을 조제한다. 다음으로, 패딩법, 스프레이법, 키스 롤 코터법, 슬릿 코터법 등에 기초하여, 상기 후가공 후의 직편물에 상기 수용액을 부여하고, 105 내지 190℃에서 30 내지 150초간 건열 처리하면 된다. 상기 수용액에는, 필요에 따라서 가교제, 유연제, 대전 방지제 등을 아울러 포함시켜도 된다. 발수 가공 후에는 발수 성능의 한층 더한 향상을 위해, 직편물을 캘린더 가공해도 된다.

[0269] 직편물은, 의료 용도, 특히 유니폼 웨어 용도, 레이디스 웨어 용도, 스포츠 웨어 용도에 적합하게 사용된다.

[0270] · 적층 생지

[0271] 본 개시의 직편물의 편면에 투습 방수층을 마련한 적층 생지로서 제공해도 된다. 투습 방수층은 직편물에 직접 적층되어 이루어지는 것이어도 되고, 접착제층을 통해 직편물에 적층되어 이루어지는 것이어도 된다. 또한, 본 개시의 적층 생지를 의료 용도 등에 사용하는 경우에는, 직편물 측이 빗물 등에 노출되게 배치된다.

[0272] · 투습 방수층

[0273] 투습 방수층이란, 직편물의 한쪽 면을 피복하고 있는 층이며, 방수성 및 투습성을 갖는 수지로 형성된 층이다.

[0274] 투습 방수층은, 직편물에 직접 수지(투습 방수층을 구성하는 수지)를 도포함으로써 형성되어도 되고, 후술하는 접착제층을 통해 직편물 편면에 적층되어 있어도 된다. 본 개시에 있어서는, 직편물에 루프 또는 이완에 기인하는 미세한 돌출부를 갖는 혼섬 교각사를 사용하고 있다. 그 때문에, 당해 돌출부가 접착제층, 또는 투습 방수층과 강고하게 얽힘으로써, 앵커 효과가 발현되기 때문에, 직편물과 투습 방수층이 보다 한층 더 박리되기 어려워진다. 통상의 직편물(상기 돌출부가, 표면에 충분히 유지되어 있지 않은 직편물)을 사용한 경우에는, 앵커 효과가 충분히 발현되지 않을 가능성이 있고, 이러한 경우에는 직편물과 투습 방수층은 박리되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0275] 투습 방수층을 구성하는 수지로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 주성분으로서의 폴리우레탄 수지로 구성되는 것이 바람직하고, 예를 들어 폴리우레탄 수지가 80질량% 이상의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 폴리우레탄 수지는, 일반적으로, 투습성 및 방수성을 갖는 수지층의 형성에 적합하다. 그 중에서도, 투습성을 고려하면 미다공 타입이 바람직하지만, 장시간의 강우에 노출될 가능성이나, 세탁 등에 의한 반복적인 사용이 상정되는 경우에는, 미다공 타입이 아니라 무공 타입의 투습 우레탄을 사용해도 된다.

[0276] 폴리우레탄 수지로서는, 폴리이소시아네이트 성분과 폴리올 성분을 반응시켜 얻어지는 종래 공지의 것을 채용할 수 있다.

[0277] 투습 방수층은 미다공질의 구조를 갖고 있어도 되고, 무다공의 구조를 갖고 있어도 된다. 또한, 미다공질의 구조를 갖는 경우, 원하는 투습성을 확보하기 위해, 투습 방수층에 무기 미분말을 함유시킬 수 있다.

- [0278] 무기 미분말로서는, 예를 들어 이산화규소, 이산화알루미늄, 또는 이산화티타늄 등으로 이루어지는 미분말을 들 수 있다. 또한, 무기 미분말의 평균 1차 입자경으로서, 7 내지 40nm 정도가 바람직하다. 무기 미분말의 함유량은 투습 방수층 전량에 대하여 3 내지 50질량%인 것이 바람직하고, 5 내지 50질량%인 것이 바람직하다.
- [0279] 투습 방수층의 두께는, 5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 10 내지 30 μ m인 것이 보다 바람직하다. 두께가 상기 범위이면 방수성 및 투습성의 밸런스가 우수한 것이 되고, 또한 질감이나 인열 강력과 같은 면에서 이점이 있다.
- [0280] · 접착제층
- [0281] 적층 생지는 접착제층을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 직편물과 투습 방수층은 접착제층을 통해 적층되는 것이 바람직하다. 그 이유에 대하여, 이하에 설명한다. 본 개시에 있어서는 직편물로서, 상술한 바와 같이, 표면에 루프 또는 이완에 기인하는 미세한 돌출부를 갖는 것을 채용하고 있다. 그 때문에, 돌출부가 접착제층과 강고하게 얹힘으로써, 앵커 효과가 발현되기 때문에, 직편물과 투습 방수층이 보다 한층 더 박리되기 어려워진다.
- [0282] 또한, 상기 직편물에, 예를 들어 코팅법 등에 의해 직접 투습 방수층을 적층하는 경우에 있어서는, 직편물 표면의 돌출부가 투습 방수층을 관통하고, 그 결과 핀 홀이 형성되어 내수성, 강력이 떨어지는 경우가 있다. 또한, 코팅이 균일하게 되지 않아, 투습 방수층에 두께 불균일이 생겨 버릴 우려도 있다. 이것을 방지하기 위해, 예를 들어 캘린더 가공 등으로 직편물 표면의 평활화를 도모하면, 돌출부 또는 공기 보유층이 저감됨으로써 발수성이 저하되어 버리는 경우가 있다. 따라서, 본 개시에 있어서는, 발수성, 강력, 내수성의 밸런스가 우수하기 위해, 직편물과 투습 방수층은 접착제층을 통해 적층되는 것이 바람직하다고 할 수 있다.
- [0283] 접착제층을 구성하는 접착제의 종류로서는, 특별히 제한되지는 않지만, 투습 방수층과의 상용성이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 투습 방수층을 구성하는 수지로서, 폴리우레탄 수지를 주성분으로 하는 것을 선택한 경우에는, 폴리우레탄계 접착제로 이루어지는 접착제층을 채용하는 것이 바람직하다. 폴리우레탄계 접착제는, 에테르계, 에스테르계, 폴리카계 등 중 어느 구조의 것을 사용해도 되지만, 우수한 투습성을 부여한다는 관점에서, 바람직하게는 에테르계를 들 수 있다.
- [0284] 접착제층은 직편물의 한쪽의 면의 전체면에 형성되어도 되고, 투습성 또는 질감 등의 관점에서 패턴상으로 형성되어 있어도 된다. 패턴상의 형태로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 점상, 선상, 격자상, 체크 무늬, 귀갑 모양 등을 들 수 있고, 모두 전체에 균일하게 배치되어 있는 것이 바람직하다.
- [0285] 접착제층의 두께로서는, 10 내지 100 μ m 정도가 바람직하고, 20 내지 80 μ m가 보다 바람직하다. 두께가 10 μ m 미만이면, 접착제의 점유 면적을 넓게 해도, 내구성 있는 적층 생지가 얻어지기 어렵고, 100 μ m를 초과하면, 제조비용이 늘어나고 또한 그 이상의 접착성도 기대할 수 없는 경향이 있어, 모두 바람직하지 않다.
- [0286] · 안감용 섬유 포백
- [0287] 본 개시의 적층 생지에서는, 투습 방수층 상(투습 방수층에 있어서, 본 개시의 직편물이 적층되어 있는 면과는 반대 측의 면)에 안감용 섬유 포백이 적층되어 있어도 된다. 안감용 섬유 포백에 의해 투습 방수층을 보호할 수 있어, 방수성(내수압) 및 강도가 한층 더 우수한 것으로 할 수 있다. 또한, 안감용 섬유 포백을 적층함으로써, 적층 생지 전체의 신장을 억제할 수 있기 때문에, 적층 후의 마무리 공정이나 착용 시의 텐션 등에 의한 직편물의 신장에 의해, 혼섬 복합사의 돌출부가 인장된 결과로서 돌출부가 저감되는 것을 억제할 수 있어, 상기 발수성을 보다 높게 유지할 수 있다. 또한, 안감용 섬유 포백이 적층되면, 발수성을 보다 한층 더 향상시킬 수도 있다. 그 이유는 명백하지는 않지만, 본 발명자들은, 적층 공정이 증가되어, 발수제가 받는 열 이력이 많아짐으로써, 발수성이 보다 향상된 것으로 추측하고 있다.
- [0288] 안감용 섬유 포백으로서, 각종 직물, 편물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 편물은, 직물에 비해 표면에 구형 사조가 돌출되기 쉬워 평탄한 표면 상태로 되지 않아, 앵커 효과가 보다 발휘되어 투습 방수층과 박리되기 어려운 점에서, 적합하다. 특히, 트리코트 편지는, 그 이외의 조직을 갖는 편지와 비교하면 신축성이 억제되어 있기 때문에, 편복 공극이 너무 커지지 않아, 발수성을 보다 효과적으로 발현할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 트리코트 편지는 제편 시에 긴 생기를 얻을 수 있어 이음매가 적고, 투습 방수층 상에 균일하게 적층할 수 있는 점에서도 바람직하다.
- [0289] 안감용 섬유 포백을 구성하는 섬유의 소재에 대해서는 특별히 한정되지는 않고, 적절하게 선택할 수 있지만, 나일론 섬유인 것이 바람직하다. 왜냐하면, 일반적으로 나일론 섬유에 있어서는 산성 염료가 사용되기 때문에, 분산 염료가 사용되는 폴리에스테르 섬유 등에 있어서 문제가 되는, 투습 방수층으로의 분산 염료의 이행 승화

가 일어나기 어렵기 때문이다. 안감용 섬유 포백의 구성 섬유의 형태(장섬유, 단섬유 또는 방적사), 또는 섬유에 대해서는 특별히 한정되지는 않고, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절하게 선정할 수 있다.

[0290] · 적층 생지의 특성

[0291] 적층 생지는, 우수한 방수성을 갖고 있다. 본 개시의 적층 생지가 갖는 방수성의 적합한 예로서, JIS L 1092:2009 A법(저수압법)에 규정되는 내수 시험에 따라서 측정되는 수위가, 예를 들어 10000mm 이상, 바람직하게는 15000mm 이상, 더욱 바람직하게는 16000mm 이상, 특히 바람직하게는 20000mm 이상을 들 수 있다. 당해 수위의 상한값에 대해서는, 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 예를 들어 50000mm 또는 25000mm를 들 수 있다.

[0292] 적층 생지는, 우수한 투습성을 갖고 있다. 본 개시의 적층 생지가 갖는 투습성의 적합한 예로서, JIS L 1099:2012 B-1법(아세트산칼륨법)에 따라서 측정되는 투습도가, 예를 들어 $10000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 이상, 바람직하게는 $15000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 이상, 더욱 바람직하게, $20000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 이상을 들 수 있다. 당해 투습도의 상한값에 대해서는, 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 $40000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 또는 $35000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{mm}$ 를 들 수 있다.

[0293] 적층 생지는, 직편물과 투습 방수층의 중간 박리가 억제되어 있다. 본 개시의 적층 생지에 있어서, 직편물과 투습 방수층의 박리 강력의 적합한 예로서, JIS L 1089의 방법에 따라서 측정되는 박리 강력이, 예를 들어 $5\text{N}/2.54\text{cm}$ 이상, 바람직하게는 5 내지 $50\text{N}/2.54\text{cm}$, 더욱 바람직하게는 6 내지 $30\text{N}/2.54\text{cm}$, 특히 바람직하게는 9 내지 $25\text{N}/2.54\text{cm}$ 를 들 수 있다. 박리 강도를 상기 범위로 하기 위해서는, 예를 들어 캘린더 가공이 실시되어 있지 않은 직편물을 채용하거나, 접착제층을 마련하거나 하면 된다.

[0294] · 적층 생지의 제조 방법

[0295] 적층 생지의 제조 방법에 대해서는, 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 이하에 나타내는 제1 제조 방법 및 제2 제조 방법을 들 수 있다.

[0296] 제1 제조 방법: 직편물의 표면에, 상기 투습 방수층을 구성하는 수지를 도포함으로써, 상기 투습 방수층을 형성하는 공정을 포함한다.

[0297] 제2 제조 방법: 직편물 또는 투습 방수층 상에 접착제층을 형성하는 공정과, 접착제층을 통해 직편물과 투습 방수층을 접합하는 공정을 포함한다.

[0298] 적층 생지에 사용되는 직편물(즉, 전술하는 본 개시의 직편물)은, 생지 표면에 있어서의 돌출부를 가능한 한 유지해 두는 것이 바람직하다. 예를 들어, 코팅 가공 등을 용이하게 하기 위해, 직편물에 캘린더 가공을 실시하면, 혼섬 교락사의 미세한 돌출부가 찌그러져 평탄한 표면이 되어 버려, 특정의 수직의 구름 각도를 달성할 수 없는 경우가 있다. 또한, 캘린더 가공을 실시하면, 상기 공기 보유층을 충분히 유지할 수 없어, 원하는 발수성을 달성할 수 없게 되는 경우가 있다. 따라서, 캘린더 가공의 조건은 충분히 검토하는 것이 바람직하고, 예를 들어 직편물에 캘린더 가공을 실시하는 경우, 혼섬 교락사의 돌출부를 너무 저감시키지 않도록 하는 통상의 조건(예를 들어, 온도 130°C 이상, 선압 200 내지 20000N/cm)을 채용하면 된다. 또한, 가열하지 않고 캘린더 가공을 행해도 된다.

[0299] 제1 제조 방법에 있어서, 직편물의 표면에 투습 방수층을 구성하는 수지를 도포하는 방법으로서, 예를 들어 코팅법을 들 수 있다. 코팅법에 있어서, 나이프 코터 또는 콤팩트 코터를 사용할 수 있다. 또한, 우수한 투습성을 구비시킨다고 하는 관점에서, 습식법에 의해 투습 방수층을 얻는 것이 바람직하다.

[0300] 제2 제조 방법에 있어서, 직편물 또는 투습 방수층 상에 접착제층을 형성하는 방법으로서, 예를 들어 라미네이트법을 들 수 있다. 라미네이트법에 있어서, 접착제층의 형성에는 수지 용액을 사용하는 방법, 또는 핫 멜트에 의한 방법을 채용할 수 있다. 먼저, 투습 방수층 형성용 수지 조성물(예를 들어, 수지와 유기 용제를 포함하는 수지 조성물)을, 이형재(이형지, 이형포 또는 이형 필름 등)의 표면에 클리어런스를 마련하고, 두께를 조절하면서 투습 방수층을 형성하여 열처리함으로써 완전히 반응시켜 필름을 얻는다. 이형재는, 접합한 후 또는 숙성한 후에, 적절하게 제거할 수 있다.

[0301] 그리고, 직편물 또는 투습 방수층 상에, 접착제층을 형성한다. 예를 들어, 수지 용액을 사용한 방법이면, 2액 경화형이며 점도를 500 내지 $5000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 의 범위로 조제한 폴리우레탄 수지 용액을 전체면, 또는 패턴상으로 도포해도 된다. 그 후 건조시켜 접착제층을 형성하고, 접착제층을 통해 직편물과 투습 방수층을 접합하고, 양자를 압착 혹은 열압착함으로써, 제2 제조 방법을 실행할 수 있다.

[0302] 한편, 핫 멜트의 경우에는, 공기 중의 수분과 반응하는 습기 경화형 수지를 사용하는 것이 적합하고, 실용상은

80 내지 150℃ 정도의 온도역에서 용융하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 먼저, 수지의 용점 및 용융 시의 점성 등을 고려하면서 핫 멜트 수지를 용융시킨다. 그 후, 직편물 또는 투습 방수층 상에 용융된 수지를 도포하여 상온에서 냉각하면서 숙성시켜 접착제층을 형성한다. 그 후, 접착제층을 통해 직편물과 투습 방수층을 접합하고, 압착함으로써, 제2 제조 방법을 실행할 수 있다.

[0303] 제조 방법에 있어서, 제2 제조 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 코팅법을 사용하여 투습 방수층을 적층한 경우에는, 직편물 표면의 미세한 돌출부에 기인하여 투습 방수층에 핀 홀이 발생할 우려가 있어, 내수압이 저하되는 경향이 있기 때문이다. 또한, 균일한 투습 방수층을 형성하고자 하여 직편물에 캘린더 가공을 실시한 경우에는, 돌출부 또는 공기 보유층이 저감되어 원하는 발수성을 달성할 수 없게 될 우려가 있어, 캘린더 조건의 정사가 별도로 필요로 되기 때문에, 공정 자체가 번잡해지는 경우가 있다.

[0304] 그 후, 공지의 적절한 방법을 사용하여, 투습 방수층 상에 안감용 섬유 포백을 적층할 수 있다.

[0305] · 적층 생지의 용도

[0306] 적층 생지는, 발수성 및 투습 방수성이 우수하고, 가혹한 환경 하에서도 투습 방수층이 박리되지 않기 때문에, 옥외에서 사용되는 유니폼 의류, 스포츠 의류, 아웃도어 제품 등의 분야에 있어서, 적합하게 사용된다.

[0307] [처리 방법]

[0308] 본 개시의 분산액은, 처리제(특히 표면 처리제)로서, 종래 기지의 방법에 의해 기재에 적용할 수 있다. 본 개시에 있어서의 분산액을, 필요에 따라 유기 용매 또는 물에 분산하여 희석하여, 침지 도포, 스프레이 도포, 기포 도포 등과 같은 기지의 방법에 의해, 기재의 표면에 부착시켜, 건조하는 방법이어도 된다. 또한, 필요하면, 적당한 가교제와 함께 적용하여, 큐어링을 행해도 된다. 또한, 본 개시의 분산액과, 발수 및/또는 발유제, 슬립 방지제, 대전 방지제, 질감 조정제, 유연제, 향균제, 난연제, 도료 정착제, 주름 방지제, 건조 속도 조정제, 가교제, 조막 보조제, 상용화제, 동결 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, pH 조정제, 방충제, 소포제 등의 각종 첨가제를 병용하는 것도 가능하다. 각종 첨가제의 예로서는, 상술한 분산액에 있어서의 「다른 성분」에서 설명한 것과 마찬가지로어도 된다. 기재와 접촉시키는 처리제에 있어서의 비불소 공중합체의 농도는, 용도에 따라 적절히 변경되어도 되지만, 0.01 내지 10중량%, 예를 들어 0.05 내지 5중량%여도 된다.

[0309] [섬유 제품]

[0310] 기재인 섬유 제품으로서의 다양한 예를 들 수 있지만, 예를 들어 천 제품이나 종이 제품을 들 수 있다.

[0311] 천 제품의 예로서는, 면, 마, 양모, 견 등의 동식물성 천연 섬유, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리염화비닐, 폴리프로필렌 등의 합성 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 반합성 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아스베스토 섬유 등의 무기 섬유, 혹은 이들의 혼합 섬유를 들 수 있다. 천 제품에는, 직물, 편물 및 부직포, 의약품 형태의 천 및 카펫이 포함되지만, 천으로 하기 전의 상태의 섬유, 실, 중간 섬유 제품(예를 들어, 슬라이버 또는 조사 등)에 대하여, 처리가 이루어져도 된다.

[0312] 종이 제품의 예로서는, 크라프트 펄프 혹은 설파이트 펄프 등의 표백 혹은 미표백 화학 펄프, 쇄목 펄프, 기계 펄프 혹은 서모메커니컬 펄프 등의 표백 혹은 미표백 고수율 펄프, 신문 고지, 잡지 고지, 골판지 고지 혹은 탈묵 고지 등의 고지 펄프 등으로 이루어지는 종이, 종이로 된 용기, 종이로 된 성형체 등을 들 수 있다. 종이 제품의 구체예로서는, 식품용 포장 용지, 석고 보드 원지, 코트 원지, 중질지, 일반 라이너 및 중심(中芯), 중성 순백 롤지, 중성 라이너, 방청 라이너 및 금속 합지, 크라프트지, 중성 인쇄 필기 용지, 중성 코트 원지, 중성 PPC 용지, 중성 감열 용지, 중성 감압 원지, 중성 잉크젯 용지 및 중성 정보 용지, 몰드지(몰드 용기) 등이다.

[0313] 분산액은, 섬유 제품(예를 들어, 천)을 액체로 처리하기 위해 알려져 있는 방법 중 어느 것에 의해 섬유 제품에 적용할 수 있다. 섬유 제품을 분산액에 침지해도 되고, 혹은, 섬유 제품에 용액을 부착 또는 분무해도 된다. 처리된 섬유 제품은, 발수성 및 발유성을 발현시키기 위해, 바람직하게는 가열에 의해 건조 및 큐어링이 행해진다. 가열 온도는 예를 들어 100℃ 내지 200℃, 100℃ 내지 170℃ 또는 100℃ 내지 120℃여도 된다. 본 개시에 있어서 저온 가열(예를 들어, 100℃ 내지 140℃)이어도 양호한 성능이 얻어진다. 본 개시에 있어서 가열 시간은 5초 내지 60분이어도 되고, 예를 들어 30초 내지 3분이어도 된다.

[0314] 혹은, 중합체는 클리닝법에 의해 섬유 제품에 적용해도 되고, 예를 들어 세탁 적용 또는 드라이 클리닝법 등에 있어서 섬유 제품에 적용해도 된다.

- [0315] 처리되는 섬유 제품은, 천이어도 되고, 이것에는, 직물(직포), 편물(편포) 및 부직포, 의복 형태의 천 및 카펫 등이 포함되지만, 섬유 또는 실 또는 중간 섬유 제품(예를 들어, 슬라이버 또는 조사 등)이어도 된다. 본 개시의 분산액은, 섬유 제품(예를 들어 합성 섬유)을 발수성 및/또는 발유성으로 하는 것에 있어서 특히 효과적이다.
- [0316] 섬유 제품을 구성하는 섬유는, 천연 섬유, 합성 섬유, 반합성 섬유, 재생 섬유 또는 무기 섬유여도 된다. 섬유는, 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0317] 천연 섬유의 예로서는, 면, 아마, 펄프 등의 셀룰로오스계 섬유, 키틴, 키토산, 양모, 견이다. 우드 펄프의 구체예는, 그라운드 우드 펄프(GP), 프레스 라이즈드 그라운드 우드 펄프(PGW), 서모메커니컬 펄프(TMP) 등의 기계 펄프, 침엽수 고수율 미표백 크라프트 펄프(HNKP; N제), 침엽수 표백 크라프트 펄프(NBKP; N제, NB제), 활엽수 미표백 크라프트 펄프(LUKP; L제), 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP, L제) 등의 화학 펄프, 디잉킹 펄프(DIP), 웨이스트 펄프(WP) 등의 고지 펄프나 세미케미컬 펄프(CP) 등이다.
- [0318] 합성 섬유의 예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 공중합 폴리에스테르 등의 폴리에스테르; 선상 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 나일론6, 나일론66, 나일론610, 나일론46 등의 폴리아미드; 폴리아크릴로니트릴 등의 아크릴 섬유; 폴리비닐알코올, 폴리우레탄, 폴리염화비닐이다.
- [0319] 반합성 섬유의 예는, 아세테이트, 트리아세테이트이다. 재생 섬유의 예는, 레이온, 큐프라, 폴리노직 레이온, 라이오셀, 텐셀이다. 무기 섬유의 예는, 유리 섬유, 탄소 섬유이다.
- [0320] 혹은, 섬유 제품은 피혁이어도 된다. 제조 중합체를, 피혁을 소수성 및 소유성으로 하기 위해, 피혁 가공의 다양한 단계에서, 예를 들어 피혁의 습윤 가공의 기간 중에, 또는, 피혁의 마무리의 기간 중에, 수용액 또는 수성 유화물로부터 피혁에 적용해도 된다.
- [0321] 혹은, 섬유 제품은 종이여도 된다. 제조 중합체를, 미리 형성한 종이에 적용해도 되고, 또는, 제지의 다양한 단계에서, 예를 들어 종이의 건조 기간 중에 적용해도 된다.
- [0322] 「처리」란, 분산액을, 침지, 분무, 도포 등에 의해 기재에 적용하는 것을 의미한다. 처리에 의해, 분산액의 유효 성분인 중합체가 기재의 내부에 침투하는 및/또는 기재의 표면에 부착된다.
- [0323] [섬유 제품의 전처리]
- [0324] 섬유 제품은, 본 개시의 분산액으로 처리하기 전에 전처리되어 있어도 된다. 섬유 제품의 전처리를 행함으로써, 분산액으로 처리 후의 섬유 제품에 우수한 견뢰성을 부여할 수 있다.
- [0325] 섬유 제품의 전처리의 예는, 반응성 제4급 암모늄염과의 반응 등에 의한 양이온화 처리, 술폰화, 카르복실화, 인산화 등의 음이온화 처리, 음이온화 처리 후의 아세틸화 처리, 벤조일화 처리, 카르복시메틸화 처리, 그래프트화 처리, 탄닌산 처리, 고분자 코팅 처리 등을 들 수 있다.
- [0326] 섬유 제품을 전처리하는 방법으로서, 한정되지는 않지만, 종래 기지의 방법에 의해 섬유 제품을 전처리할 수 있다. 전처리액을 필요에 따라 유기 용매 또는 물에 분산하여 희석하여, 침지 도포, 스프레이 도포, 기포 도포 등과 같은 기지의 방법에 의해, 섬유 제품의 표면에 부착시켜, 건조시키는 방법이어도 된다. 요구하는 처리의 정도에 따라서 전처리액의 pH 및 온도 등이 조정되어도 된다. 섬유 제품을 전처리하는 방법의 일 예로서, 섬유 제품을 비불소 발수제로 전처리하는 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0327] (비불소 발수제에 의한 섬유 제품의 전처리)
- [0328] 전처리된 섬유 제품의 제조 방법은, $-SO_3M^1$ (식 중, M^1 은 1가의 양이온을 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기, $-COOM^2$ (식 중, M^2 은 1가의 양이온을 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기, 및 $-O-P(O)(OX^1)(OX^2)$ (식 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 22의 알킬기를 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기(이하, 「특정 관능기」라 하는 경우도 있음)를 포함하는 섬유에, 아크릴계 발수제, 실리콘계 발수제 및 텐드리머계 발수제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 비불소계 발수제를 부여하는 공정을 구비해도 된다.
- [0329] M^1 로서는, H, K, Na 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온을 들 수 있다. M^2 로서는, H, K, Na 또는 치

환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온을 들 수 있다. X^1 또는 X^2 가 알킬기인 경우, 탄소수 1 내지 22의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 4 내지 12의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0330] 상기 특정 관능기를 포함하는 섬유(이하, 「관능기 함유 섬유」라 하는 경우도 있음)는, 예를 들어 이하의 방법에 의해 준비할 수 있다.

[0331] (i) 섬유 재료에, 상기 특정 관능기를 갖는 화합물을 부착시킨다. 또한, 화합물의 부착은, 상기 특정 관능기가 충분한 양으로 남겨지는 범위에서 화합물의 일부와 섬유의 일부가 화학적으로 결합되어 있는 상태여도 된다.

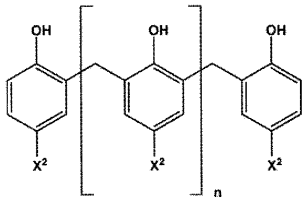
[0332] (ii) 섬유를 구성하는 재료에 상기 특정 관능기가 직접 도입되어 있는 섬유를 준비한다.

[0333] (i)의 경우, 예를 들어 섬유 재료를, 상기 특정 관능기를 갖는 화합물의 1종 이상이 포함되는 전처리액으로 처리하는 관능기 도입 공정에 의해, 관능기 함유 섬유를 얻을 수 있다.

[0334] 섬유 재료의 소재로서는, 특별히 제한은 없고, 면, 마, 견, 양모 등의 천연 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 반합성 섬유, 폴리아미드(나일론 등), 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리프로필렌 등의 합성 섬유 및 이들의 복합 섬유, 혼방 섬유 등을 들 수 있다. 섬유 재료의 형태는 섬유(토, 슬라이버 등), 실, 편물(교편을 포함함), 직물(교직을 포함함), 부직포, 종이 등 중 어느 형태여도 된다.

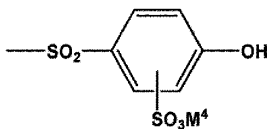
[0335] 본 실시 형태에 있어서는, 얻어지는 섬유 제품의 발수성이 양호해지는 관점에서, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 소재로서 포함하는 섬유 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 나일론6, 나일론6,6 등의 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리트리메틸테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 폴리에스테르, 및 이들이 포함되는 혼합 섬유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0336] 상기 $-SO_3M^1$ 을 갖는 화합물로서는, 페놀계 고분자를 사용할 수 있다. 이와 같은 페놀계 고분자로서는, 예를 들어 하기 일반식으로 표시되는 화합물을 적어도 1종 포함하는 것을 들 수 있다.



[0337]

[0338] [식 중, X^2 는 $-SO_3M^3$ (식 중, M^3 은 1가의 양이온을 나타냄) 또는 하기 일반식으로 표시되는 기를 나타내고, n은 20 내지 3000의 정수임]



[0339]

[0340] [식 중, M^4 는 1가의 양이온을 나타냄]

[0341] 상기 M^3 로서는, H, K, Na 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온을 들 수 있다.

[0342] 상기 M^4 로서는, H, K, Na 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온을 들 수 있다.

[0343] 상기 일반식으로 표시되는 화합물은, 예를 들어 페놀술폰산의 포르말린 축합물, 술폰화 비스페놀 S의 포르말린 축합물이어도 된다.

[0344] 상기 $-COOM^2$ 를 갖는 화합물로서는, 폴리카르복실산계 폴리머를 들 수 있다.

[0345] 폴리카르복실산계 폴리머로서는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등을 모노머로서 사용하여 종래 공지의 라디칼 중합법으로 합성한 폴리머, 또는, 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0346] 폴리카르복실산계 폴리머의 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 모노머 및/또는 그의 염의 수용액에 라디칼 중

합 개시제를 첨가하여, 30 내지 150℃에서 2 내지 5시간 가열 반응시키는 방법을 들 수 있다. 이때, 상기 모노머 및/또는 그의 염의 수용액에, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류나 아세톤 등의 수성 용제를 첨가해도 된다. 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등의 과황산염, 과황산염과 중아황산나트륨 등의 조합에 의한 산화 환원계 중합 개시제, 과산화수소, 수용성 아조계 중합 개시제 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제는 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용해도 된다. 또한, 라디칼 중합 시에는, 중합도를 조정할 목적으로 연쇄 이동제(예를 들어, 티오글리콜산옥틸)를 첨가해도 된다.

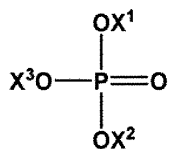
[0347] 라디칼 중합에는, 상기 모노머 외에 공중합 가능한 모노머를 사용할 수 있다. 공중합 가능한 모노머로서는, 에틸렌, 염화비닐, 아세트산비닐 등의 비닐계 모노머, 아크릴아미드, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다. 아크릴레이트류 및 메타크릴레이트류는, 히드록실기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 아크릴레이트류 또는 메타크릴레이트류로서는, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 공중합 가능한 모노머는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 이상을 병용해도 된다.

[0348] 폴리카르복실산계 폴리머 중의 카르복실기는 프리여도, 알칼리 금속이나 아민계 화합물 등에 의해 중화되어 있어도 된다. 알칼리 금속으로서, 나트륨, 칼륨, 리튬 등을 들 수 있고, 아민계 화합물로서는 암모니아, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있다.

[0349] 폴리카르복실산계 폴리머의 중량 평균 분자량은, 얻어지는 섬유 제품의 발수성이 양호해지는 관점에서, 1,000 내지 20,000이 바람직하고, 3,000 내지 15,000이 보다 바람직하다.

[0350] 폴리카르복실산계 폴리머는, 「네오크리스탈 770」(닛카 가가쿠 가부시키가이샤제, 상품명), 「세로폴 PC-300」(산요 가세이 고교 가부시키가이샤제, 상품명) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0351] 상기 $-O-P(O)(OX^1)(OX^2)$ 를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 하기 일반식으로 표시되는 인산에스테르 화합물을 들 수 있다.



[0352]

[식 중, X^1 또는 X^2 는 상기와 동의이며, X^3 은 탄소수 1 내지 22의 알킬기를 나타냄]

[0354] 상기 인산에스테르 화합물로서는, 알킬에스테르 부분이, 탄소수 1 내지 22의 알킬기인 인산모노에스테르, 디에스테르 및 트리에스테르, 그리고 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0355] 얻어지는 섬유 제품의 발수성이 양호해지는 관점에서, 라우릴인산에스테르, 데실인산에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[0356] 인산에스테르 화합물은, 예를 들어 「포스파놀 ML-200」(도호 가가쿠 고교 가부시키가이샤제, 상품명) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0357] 상기 특정 관능기를 갖는 화합물의 1종 이상이 포함되는 전처리액은, 예를 들어 상술한 화합물의 수용액으로 할 수 있다. 또한, 전처리액에는, 산, 알칼리, 계면 활성제, 킬레이트제 등을 함유시켜도 된다.

[0358] 섬유 재료를 상기 전처리액으로 처리하는 방법으로서, 예를 들어, 패딩 처리, 침지 처리, 스프레이 처리, 코팅 처리를 들 수 있다. 패딩 처리로서는, 예를 들어 섬유 염색 가공 사전(1963년, 닛칸 고교 신분사 발행)의 396 내지 397페이지나 염색 화학 III(1975년, 지코 슛판 가부시키가이샤 발행)의 256 내지 260페이지에 기재된 패딩 장치를 사용한 방법을 들 수 있다. 코팅 처리로서는, 예를 들어 염색 마무리 기기 총람(1981년, 센이사 발행)의 473 내지 477페이지에 기재된 코팅기를 사용하는 방법을 들 수 있다. 침지 처리로서는, 예를 들어 염색 마무리 기기 총람(1981년, 센이사 발행)의 196 내지 247페이지에 기재된 배치(batch)식 염색기를 사용하는 방법을 들 수 있고, 액류 염색기, 기류 염색기, 드럼 염색기, 윈스 염색기, 워셔 염색기, 치즈 염색기 등을 사용할 수 있다. 스프레이 처리로서는, 예를 들어 압착 공기로 처리액을 미스트상으로 하여 분사하는 에어 스프

레이나, 액압 무화 방식의 에어 스프레이를 사용한 방법을 들 수 있다. 이때의 처리액의 농도나 부여 후의 열처리 등의 처리 조건은, 그 목적이나 성능 등의 여러 조건을 고려하여, 적절히 조정할 수 있다. 또한, 전처리액이 물을 함유하는 경우에는, 섬유 재료에 부착시킨 후에 물을 제거하기 위해 건조시키는 것이 바람직하다. 건조 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 건열법, 습열법 중 어느 것이어도 된다. 건조 온도도 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 실온 내지 200℃에서 10초 내지 수일간 건조시키면 된다. 필요에 따라서, 건조 후에 100 내지 180℃의 온도에서 10초 내지 5분간 정도 가열 처리해도 된다.

[0359] 또한, 섬유 재료가 염색되는 것인 경우, 전처리액에 의한 처리는, 염색 전이라도, 염색과 동 속에서 행해도 되지만, 환원 소핑을 행하는 경우에는, 그 과정에서 흡착된 상기 특정 관능기를 갖는 화합물(예를 들어, 페놀계 고분자 화합물 등)이, 탈락되어 버릴 우려가 있으므로, 염색 후의 환원 소핑 후에 행하는 것이 바람직하다.

[0360] 침지 처리에 있어서의 처리 온도는, 60 내지 130℃로 할 수 있다. 처리 시간은, 5 내지 60분으로 할 수 있다.

[0361] 전처리액에 의한 관능기 도입 공정은, 상기 특정 관능기를 갖는 화합물의 부착량이, 섬유 재료 100질량부에 대해, 1.0 내지 7.0질량부로 되는 양으로 처리하는 것이 바람직하다. 이 범위 내이면, 내구 발수성 및 질감을 고 수준으로 양립시킬 수 있다.

[0362] 전처리액은, pH를 3 내지 5로 조정하는 것이 바람직하다. pH 조정은, 아세트산, 말산 등의 pH 조정제를 사용할 수 있다.

[0363] 전처리액에는, 상기 특정 관능기를 갖는 화합물을 염색 효과에 의해 유효하게 섬유 재료에 흡착시키기 위해 염을 병용할 수도 있다. 사용할 수 있는 염으로서, 예를 들어 염화나트륨, 탄산나트륨, 황산암모늄, 황산나트륨을 들 수 있다.

[0364] 전처리액에 의한 관능기 도입 공정에서는, 과잉으로 처리된 상기 특정 관능기를 갖는 화합물을 제거하는 것이 바람직하다. 제거 방법으로서, 수세에 의한 방법을 들 수 있다. 충분한 제거를 행함으로써, 후단의 발수 가공에 있어서 발수성의 발현이 저해되는 것을 억제할 수 있고, 게다가, 얻어지는 섬유 제품의 촉감이 양호해진다. 또한, 얻어지는 관능기 함유 섬유는, 비불소계 발수제에 접촉시키기 전에, 충분히 건조시켜 두는 것이 바람직하다.

[0365] (ii) 섬유를 구성하는 재료에 상기 특정 관능기가 직접 도입되어 있는 섬유로서는, 예를 들어 양이온 가염 폴리 에스테르(CD-PET)를 들 수 있다.

[0366] 관능기 함유 섬유는, 얻어지는 섬유 제품의 발수성이 양호해지는 관점에서, 표면의 제타 전위가 -100 내지 -0.1mV인 것이 바람직하고, -50 내지 -1mV인 것이 보다 바람직하다. 섬유의 표면의 제타 전위는, 예를 들어 제타 전위 · 입경 측정 시스템 ELSZ-1000ZS(오즈카 텐시 가부시기가이샤제)로 측정할 수 있다.

[0367] 실시예

[0368] 본 개시의 실시예에 대하여 구체적으로 설명하지만, 실시예가 본 개시를 한정하는 것은 아니다. 이하에 있어서, %는, 특기하지 않는 한, 중량%이다.

[0369] 약호의 의미는 표 1 대로이다.

[0370] [중합예 1]

[0371] 500ml의 폴리 용기에, 스테아릴아크릴레이트($\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$) 80g, 양이온계 유화제 3g, 소르비탄지방산에스테르 6g, 수용성 글리콜계 용제로서 트리프로필렌글리콜 25g, 순수 200g을 투입하여, 60℃로 가열하고, 호모 믹서로 1분, 2000rpm으로 교반한 후, 초음파로 15분간, 유화 분산시켰다. 유화 분산물을 500ml의 오토클레이브로 옮겨, 15분간 질소 치환 후, 라우릴머캅탄 0.2g, 염화비닐을 20g 투입하였다. 또한 아조기 함유 수용성 개시제 1g을 첨가하고, 60℃에서 승온하여, 4시간, 반응시켜 중합체의 수성 분산액을 얻었다. 가스 크로마토그래피에 의한 단량체의 전화율은 99.0 내지 99.8%였다. 이 분산액을 다시 순수로 회석하여 고형분 농도 약 30중량%의 수분산액을 조제하였다. 계속해서, 60℃로 가열하고, 교반시키면서, 질소 가스에 의한 버블링을 500cc/분으로 24시간 행하여, 미반응의 염화비닐 단량체를 제거하여, 비불소 공중합체(A)를 포함하는 수분산액을 얻었다. 가스 크로마토그램으로 분석을 행한 결과, 잔존하는 염화비닐 단량체는 검출되지 않았다(검출 한계: 1ppm).

[0372] [중합예 2 내지 8 및 비교 중합예 1]

[0373] 표 1 대로 단량체 및 액상 매체의 사용량을 변경한 것 이외에는 중합예 1과 마찬가지로 하여, 비불소 공중합체

(A)를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[실시예 1]

중합에 1에서 얻어진 수분산액에 염화비닐 단량체를 2ppm이 되도록 첨가하여, 염화비닐 농도 2ppm인 비불소 공중합체(A)를 포함하는 수분산액을 얻었다. 염화비닐 농도는 가스 크로마토그램 분석에 의해 확인하였다. 얻어진 수분산액을 수돗물에 의해 희석하여, 고형분 농도 1.0%의 시험액 1000g을 조제하였다. 이 시험액에, 폴리에스테르 생지를 침지한 후, 맹글로 짜서, 생지를 160℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 건조, 큐어링하였다.

이와 같이 하여 처리된 생지를 사용하여 하기와 같이 발수성 시험, 분데스만 시험, 마찰 건뢰도 시험, 초크 마크 시험을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시예 2 내지 9, 비교예 1 내지 3]

표 2에서 나타내는 중합예에서 얻어진 수분산액을 사용한 것과, 표 2에서 나타내는 염화비닐 농도로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수분산액을 얻었다. 얻어진 수분산액에 대하여, 하기 시험을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[발수성 시험]

처리 완료 시험포를 온도 21℃, 습도 65%의 항온항습기에 4시간 이상 보관 후, 하기 평가를 행하였다. 상기한 각 시험용 천을, JIS-L-1092(AATCC-22)의 스프레이법에 준하여 처리포의 발수성을 평가하였다. 하기에 나타내는 기준으로 발수성을 평가하였다. 또한, 점수가 클수록, 발수성이 양호한 것을 의미한다. 결과를 표 2에 나타낸다.

1 0 0	표면에 습윤이나 수적의 부착이 관측되지 않았다.
9 0	표면에 습윤하지 않지만, 작은 수적의 부착이 관측되었다.
8 0	표면에 작은 개개의 수적 상의 습윤이 관측되었다.
7 0	표면의 절반에 습윤을 나타내고, 작은 개개의 습윤이 천을 침투하는 상태가 관측되었다.
5 0	표면 전체에 습윤이 관측되었다.
0	표면 및 이면이 전체에 습윤이 관측되었다.

[분데스만 시험]

상기한 각 시험용 천에 대하여, JIS-L-1092(C)법에 기재된 분데스만 시험에 따라서, 강우량을 80cc/분, 강우 수온을 20℃, 강우 시간을 1분으로 하는 조건에서 강우시켜, 누수량(mL)을 측정하였다. 또한, 누수량이란, 분데스만 시험 중에 생지 표면을 통과한 수분량(ml)을 나타낸다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[마찰 건뢰도 시험]

상기한 각 시험용 천에 대하여, JIS-L-0849법에 기재된 마찰 시험기 II형(학진형)법에 따라서, 길이 220mm×폭 30mm의 시험편을 제작하여 양면 테이프를 사용하여 이완이 없도록 설치하고, 백면포를 설치한 마찰자를 얹어 하중 2N을 가한 상태에서 100회 마찰하였다. 시험 종료 후, 마찰자에 씌운 백면포를 벗기고, 오염용 그레이스케일로 판정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[제품 안정성 시험(침강량)]

고형분 농도를 30중량%로 조정된 분산액을 50℃에서 2주간 방치한 후, 분산액의 상태를 눈으로 보아 관찰하고, 하기의 기준에 따라서 평가한다. 결과를 표 2에 나타낸다.

◎: 외관에 변화없음

○: 침강은 보이지 않지만, 분산액 표면에, 극소량의 석출물이 보임

△: 침강이 약간 보이고, 분산액 표면에, 극소량의 석출물이 보임

×: 분리 또는 침강이 보임

[초크 마크 시험]

상기한 각 시험용 천을 평평한 장소에 놓고, 시험포의 표면을 갈고리로 가볍게 긁어, 초크처럼 남는 갈고리로 긁은 궤적을 눈으로 보아 판정 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0394] ◎: 궤적이 전혀 없음
- [0395] ○: 궤적이 연하게 보임
- [0396] △: 궤적이 보임
- [0397] ×: 궤적이 진하게 보임

표 1

	증합예 1	증합예 2	증합예 3	증합예 4	증합예 5	증합예 6	증합예 7	증합예 8	비교 증합예 1
스테아릴아크릴레이트	80	65	90	85	65	75	50	70	80
이소부틸메타크릴레이트		5			5			5	
디아세톤아크릴아미드			5	5		5		5	
염화비닐	20	30	5	10	30	20	50	20	20
(단량체 합계)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
트리프로필렌글리콜	25		5		10	75	35		
디프로필렌글리콜		25							
디프로필렌글리콜모노메틸에테르				50				25	
아세톤									25
수수	200	200	220	175	215	150	190	200	200
수용성 유기 용매									
(증합예 100중량부당)	25	25	5	50	10	75	35	25	25
수용성 유기 용매 증량부									
(물 100중량부당)	13	13	2	29	5	50	18	13	13

수치는 특기하지 않는 한 중량부

[0398]

표 2

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합에	중합에 1	중합에 2	중합에 3	중합에 4	중합에 5	중합에 6	중합에 7	중합에 8	중합에 8	비교 중합에 1	중합에 1	중합에 2
미반응 연화비(닐량)	2ppm	5ppm	2ppm	2ppm	1ppm	2ppm	2ppm	2ppm	5ppm	2ppm	20 ppm	20 ppm
발수성	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100	100
분데스만 (10min 후)	90	90+	90	95	90	90	95	90+	90	90+	90	90
마찰 전도도	4	4-5	4-5	4	4-5	4	4	4-5	4-5	3	3-4	3-4
제품 안정성(침강량)	◎	◎-◎	◎-◎	◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎	◎-◎	△	△-X	△-X
조크 마크	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	△	△	△

[0399]

[0400] 이상, 실시 형태를 설명하였지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.

산업상 이용가능성

[0401] 본 개시의 분산액은, 각종 제품에 대하여 발수성을 부여하기 위해 이용할 수 있다.