



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0023436  
(43) 공개일자 2020년03월04일

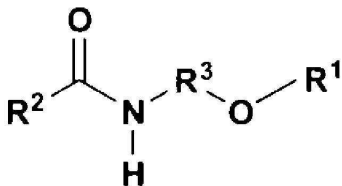
- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>D06M 15/267</i> (2006.01) <i>C08F 214/06</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 214/08</i> (2006.01) <i>C08F 220/18</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 220/34</i> (2006.01) <i>C08J 3/02</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 33/04</i> (2006.01) <i>C09K 3/18</i> (2006.01)<br/> <i>D06M 15/248</i> (2006.01) <i>D06M 15/285</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>D06M 15/267</i> (2013.01)<br/> <i>C08F 214/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7002709<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2018년07월13일<br/>                 심사청구일자 2020년01월29일<br/>                 (85) 번역문제출일자 2020년01월29일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/026572<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2019/026593<br/>                 국제공개일자 2019년02월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 JP-P-2017-148242 2017년07월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 다이킨 교교 가부시키키가이샤<br/>                 일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2초메 4반<br/>                 12고우메다센터빌딩<br/>                 니치유 가부시키키가이샤<br/>                 일본국 도쿄도 시부야구 에비스 4초메 20반 3고</p> <p>(72) 발명자<br/>                 야마모토 유키<br/>                 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타구 나카자끼<br/>                 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교<br/>                 교 가부시키키가이샤 내<br/>                 우에스기 노리마사<br/>                 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타구 나카자끼<br/>                 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교<br/>                 교 가부시키키가이샤 내<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 장수길, 최인호, 성재동</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 발수제 조성물

(57) 요약

불소 함유 단량체, 특히 플루오로알킬기 함유 단량체를 사용하지 않는 발수제 조성물을 제공한다. (1) (a) 중합체에 대하여 2 내지 100중량%의, 식:



[식 중, R<sup>1</sup>은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기,

R<sup>2</sup>는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기,

R<sup>3</sup>은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다.]

로 나타나는 아미드기 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖고 있는 중합체, 및

(2) 액상 매체

를 포함하는 발수제 조성물.

(52) CPC특허분류

*C08F 214/08* (2013.01)  
*C08F 220/18* (2013.01)  
*C08F 220/34* (2013.01)  
*C08J 3/02* (2013.01)  
*C08L 33/04* (2013.01)  
*C09K 3/18* (2013.01)  
*D06M 15/248* (2013.01)  
*D06M 15/285* (2013.01)

(72) 발명자

**야마모토 이쿠오**

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

**마루야마 게이이치**

일본 6600095 효고켄 아мага사키시 오아마초 1초메  
56반치 니치유 가부시키키가이샤 내

**후쿠시마 미츠히로**

일본 6600095 효고켄 아мага사키시 오아마초 1초메  
56반치 니치유 가부시키키가이샤 내

**이즈카 무네아키**

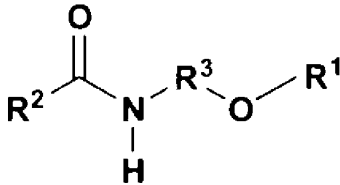
일본 6600095 효고켄 아мага사키시 오아마초 1초메  
56반치 니치유 가부시키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(1) (a) 중합체에 대하여 2 내지 100중량%의, 식:



[식 중, R<sup>1</sup>은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기,

R<sup>2</sup>는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기,

R<sup>3</sup>은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다.]

로 나타나는 아미드기 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖고 있는 중합체, 및

(2) 액상 매체

를 포함하는, 발수제 조성물.

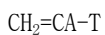
**청구항 2**

제1항에 있어서, 단량체 (a)에 있어서, R<sup>1</sup>이 -C(=O)CR<sup>11</sup>=CH<sub>2</sub>(R<sup>11</sup>은 수소 원자 또는 메틸기임)인, 발수제 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 (1)이, 추가로, 단량체 (a) 이외의 중합성 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖고,

단량체 (a) 이외의 중합성 단량체가, 식:



[식 중, A는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고,

T는, 수소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 내지 40의 쇠상 또는 환상의 탄화 수소기, 또는 에스테르 결합을 갖는 쇠상 또는 환상의 탄소수 2 내지 41의 유기기다.]

로 나타나는 화합물인, 발수제 조성물.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 단량체 (a) 이외의 중합성 단량체가,

(b) 아크릴레이트에스테르 단량체,

(c) 비불소 가교성 단량체, 및

(d) 할로젠화 올레핀

으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종인, 발수제 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 다른 아크릴레이트에스테르 단량체 (b)가,  
 (b1) 지방족 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체, 및  
 (b2) 환상 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체  
 로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종인, 발수제 조성물.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 비불소 가교성 단량체 (c)가, 적어도 두 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 혹은 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 반응성기를 갖는 화합물인, 발수제 조성물.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 할로젠화 올레핀 단량체 (d)가 염화 비닐 및 염화 비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종인, 발수제 조성물.

**청구항 8**

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체에 있어서, 단량체 (a) 100중량부에 대하여, 반복 단위 (b)의 양이 0 내지 200중량부이고, 반복 단위 (c)의 양이 0 내지 50중량부이고, 반복 단위 (d)의 양이 0 내지 100중량부인, 발수제 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 액상 매체 (2)가, 물, 유기 용매 또는 물과 유기 용매의 혼합물인, 발수제 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 외적 처리제 또는 내적 처리제인, 발수제 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발수제 조성물로 기재를 처리하는 것으로 이루어지는, 기재를 처리하는 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발수제 조성물에 의해 섬유 제품을 처리하는 것을 특징으로 하는, 처리된 섬유 제품의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 발수제 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 불소 화합물을 포함하여 이루어지는 불소 함유 발수 발유제가 알려져 있다. 이 발수 발유제는, 섬유 제품 등의 기재에 처리하면, 양호한 발수 발유성을 나타낸다.

[0003] 최근의 연구 결과[EPA 리포트 "PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS"(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)] 등으로부터, 장쇄 플루오로알킬 화합물의 일종인 PFOA(perfluorooctanoic acid)에 대한 환경에 대한 부하의 염려가 밝혀졌고, 2003년 4월 14일에 EPA(미국 환경 보호청)가 PFOA에 대한 과학적 조사를 강화한다고 발표했다.

[0004] 한편, Federal Register(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-2303-8], <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)나 EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14,

2003 EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)나 EPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)은 텔로머가 분해 또는 대사에 의해 PFOA를 생성할 가능성이 있다고 공표하고 있다(텔로머란 장쇄 플루오로알킬기를 의미함). 또한, 텔로머가, 발수 발유성, 방오성이 부여된 거품 소화제, 케어 제품, 세정 제품, 카펫, 텍스타일, 종이, 피혁 등의 많은 제품에 사용되고 있는 것도 공표하고 있다. 불소 함유 화합물이 환경에 축적될 것이 염려된다고 되어 있다.

[0005] 일본 특허 공개 제2006-328624호 공보는, 에스테르 부분의 탄소수가 12 이상인 (메트)아크릴산에스테르를 단량체 단위로서 포함하는 비불소계 폴리머를 포함하는 발수제로서, (메트)아크릴산에스테르의 구성 비율이 비불소계 폴리머를 구성하는 단량체 단위의 전량에 대하여 80 내지 100질량%인 발수제를 개시하고 있다.

[0006] 그러나, 이 발수제는 발수성이 떨어져 있다.

[0007] W02015/076347이, 장쇄 (메트)아크릴레이트에스테르 단량체를 포함하는 비불소 폴리머 및 아미드아민 계면 활성제를 포함하는 표면 처리제를 개시하고 있고, W02015/080026이, 장쇄 (메트)아크릴레이트에스테르 단량체 및 환상 탄화 수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 표면 처리제를 개시하고 있다. 이들 표면 처리제에 있어서, 플루오로알킬기 함유 단량체는 사용되지 않았다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-328624호 공보
- (특허문헌 0002) W02015/076347(일본 특허 출원 2013-241865호)
- (특허문헌 0003) W02015/080026(일본 특허 출원 2013-241980호)

### 발명의 내용

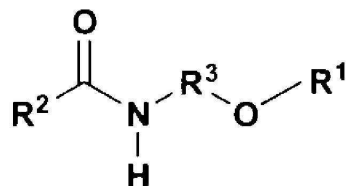
#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 우수한 발수성을 부여하고, 플루오로알킬기 함유 단량체, 바람직하게는 불소 함유 단량체를 사용하지 않는 발수제 조성물을 제공하는 데 있다.

#### 과제의 해결 수단

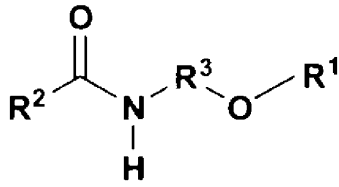
[0010] 본 발명은,

[0011] 식:



- [0012]
- [0013] [식 중, R<sup>1</sup>은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기,
- [0014] R<sup>2</sup>는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기,
- [0015] R<sup>3</sup>은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다.]
- [0016] 로 나타나는 아미드기 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖고 있는 중합체에 관한 것이다.
- [0017]
- [0018] 하나의 요지에 의하면, 본 발명은,

[0019] (1) (a) 중합체에 대하여 2 내지 100중량%의, 식:



[0020] [식 중, R<sup>1</sup>은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기,  
 [0021] R<sup>2</sup>는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기,  
 [0022] R<sup>3</sup>은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다.]

[0023] 로 나타나는 아미드기 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위  
 [0024] 를 갖고 있는 중합체, 및  
 [0025] (2) 액상 매체

[0026] 를 포함하는 발수제 조성물을 제공한다.  
 [0027]

**발명의 효과**

[0028] 본 발명의 발수제 조성물은, 플루오로알킬기 함유 단량체를 사용하지 않으므로, 불소 함유 화합물의 환경에 대한 축적의 우려가 없다. 본 발명의 발수제 조성물은, 기재에 우수한 발수성을 부여한다.  
 [0029] 본 발명의 발수제 조성물의 안정성(에멀션의 안정성)은 양호하다. 본 발명의 발수제 조성물은, 발수 발유성(특히, 발수성)의 내구성(특히, 세탁 내구성)이 우수하다. 또한, 발수제 처리 시의 가공 안정성이 우수하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030] 발수제 조성물은, (1) 중합체 및 (2) 액상 매체를 포함하여 이루어진다. 발수제 조성물은, 추가로, (3) 계면활성제를 함유해도 된다.

**(1) 중합체**

[0031] 본 발명의 중합체는, 플루오로알킬기를 갖지 않는 중합체이다. 본 발명의 중합체는, 불소 원자를 갖지 않는 비불소 중합체인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 있어서, 중합체는,  
 [0033] (a) 아미드기 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위  
 [0034] 를 갖는다.  
 [0035]

[0036] 중합체는, 추가로, 아미드기 함유 단량체 (a) 이외의 중합성 단량체, 바람직하게는 단량체 (a) 이외의 비불소 중합성 단량체로부터 유도된 유도된 반복 단위를 갖고 있어도 된다.  
 [0037] 단량체 (a) 이외의 중합성 단량체는, 비불소 비가교성 단량체 또는 비불소 가교성 단량체여도 된다.  
 [0038] 비불소 비가교성 단량체는, 식:  
 [0039] CH<sub>2</sub>=CA-T

[0040] [식 중, A는, 수소 원자, 메틸기, 또는 불소 원자 이외의 할로젠 원자(예를 들어, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자)이고,  
 [0041] T는, 수소 원자, 불소 원자 이외의 할로젠 원자(예를 들어, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자), 탄소수 1 내지 40의 쇠상 또는 환상의 탄화 수소기, 또는 에스테르 결합을 갖는 쇠상 또는 환상의 탄소수 2 내지 41의 유기기다.]

- [0042] 로 나타나는 화합물이어도 된다.
- [0043] 탄소수 1 내지 40의 쇠상 또는 환상의 탄화 수소기의 예는, 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 분지의 포화 또는 불포화(예를 들어, 에틸렌성 불포화)의 지방족 탄화 수소기, 탄소수 4 내지 40의 포화 또는 불포화(예를 들어, 에틸렌성 불포화)의 환상 지방족기, 탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화 수소기, 탄소수 7 내지 40의 방향 지방족 탄화 수소기이다.
- [0044] 에스테르 결합을 갖는 쇠상 또는 환상의 탄소수 2 내지 41의 유기기의 예는,  $-C(=O)-O-Q$  및  $-O-C(=O)-Q$ (여기서, Q는, 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 분지의 포화 또는 불포화(예를 들어, 에틸렌성 불포화)의 지방족 탄화 수소기, 탄소수 4 내지 40의 포화 또는 불포화(예를 들어, 에틸렌성 불포화)의 환상 지방족기, 탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화 수소기, 탄소수 7 내지 40의 방향 지방족 탄화 수소기)이다.
- [0045] 비불소 가교성 단량체는 이후에 설명하는 바와 같다.
- [0046] 단량체 (a) 이외의 중합성 단량체의 예는 다음과 같다.
- [0047] (b) 아크릴레이트에스테르 단량체,
- [0048] (c) 비불소 가교성 단량체, 및
- [0049] (d) 할로젠화 올레핀.
- [0050] 중합체는, 불소 원자를 가져도 되지만, 불소 원자를 갖지 않는 것이 바람직하다. 즉, 중합체는 비불소 중합체인 것이 바람직하고, 모든 단량체는 비불소 단량체인 것이 바람직하다.
- [0051] (a) 아미드기 함유 단량체
- [0052] 아미드기 함유 단량체는, 식:
- $$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{R}^2 - \text{C} - \text{N} - \text{R}^3 - \text{O} - \text{R}^1 \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}$$
- [0053]
- [0054] [식 중,  $R^1$ 은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기,
- [0055]  $R^2$ 는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기,
- [0056]  $R^3$ 은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다.]
- [0057] 로 나타나는 화합물이다.
- [0058] 아미드기 함유 단량체는, 플루오로알킬기를 갖지 않는다.
- [0059]  $R^1$ 은, 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기고, 탄소끼리의 이중 결합이 있으면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는  $-C(=O)CR^{11}=CH_2$ ,  $-CHR^{11}=CH_2$ ,  $-CH_2CHR^{11}=CH_2$  등의 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 유기 잔기를 들 수 있고,  $R^{11}$ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 들 수 있다. 또한  $R^1$ 은 에틸렌성 불포화 중합성기 이외에 다양한 유기성기를 가져도 되고, 예를 들어 쇠식 탄화 수소, 환식 탄화 수소, 폴리옥시알킬렌기, 폴리실록산기 등의 유기성기를 들 수 있고, 이들 유기성기는 다양한 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0060]  $R^2$ 는, 탄소수 7 내지 30의 탄화 수소기고, 쇠식 탄화 수소, 환식 탄화 수소 등을 들 수 있다. 그 중에서, 쇠식 탄화 수소인 것이 바람직하고, 직쇄상의 포화 탄화 수소기인 것이 특히 바람직하다.  $R^2$ 의 탄소수는, 7 내지 30이지만, 바람직하게는 11 내지 27, 특히 바람직하게는 15 내지 23이다.
- [0061]  $R^3$ 은, 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기다. 탄소수 1 내지 5의 탄화 수소기는 직쇄상 또는 분지쇄상의 어느 것이어도 되고, 불포화 결합을 갖고 있어도 되지만, 바람직하게는 직쇄상이 좋다.  $R^3$ 의 탄소수는, 2 내지 4가 바람

직하고, 특히 2인 것이 바람직하다. R<sup>3</sup>은, 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0062] 아미드기 함유 단량체는, R<sup>2</sup>가 단독인 것(예를 들어, R<sup>2</sup>가 탄소수 17인 화합물만), 또는 R<sup>2</sup>가 복수의 조합인 것(예를 들어, R<sup>2</sup>의 탄소수가 17인 화합물과, R<sup>2</sup>의 탄소수가 15인 화합물의 혼합물)이어도 된다.

[0063] 아미드기 함유 단량체의 구체예로서는, 팔미트산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 베헨산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 미리스트산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 라우르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 이소스테아르산에틸아미드(메트)아크릴레이트, 올레산에틸아미드(메트)아크릴레이트, 터셔리부틸시클로헥실카프로산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 아다만탄카르복실산에틸아미드(메트)아크릴레이트, 나프탈렌카르복실산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 안트라센카르복실산아미드에틸(메트)아크릴레이트, 팔미트산아미드프로필(메트)아크릴레이트, 스테아르산아미드프로필(메트)아크릴레이트, 팔미트산아미드에틸비닐에테르, 스테아르산아미드에틸비닐에테르, 팔미트산아미드에틸아릴에테르, 스테아르산아미드에틸아릴에테르, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0064] 아미드기 함유 단량체는, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 아미드기 함유 단량체는, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트를 포함하는 혼합물이어도 된다. 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트를 포함하는 혼합물에 있어서, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트의 양은, 아미드기 함유 단량체 전체의 중량에 대하여, 예를 들어 55 내지 99중량%, 바람직하게는 60 내지 85중량%, 더욱 바람직하게는 65 내지 80중량%여도 되고, 나머지 단량체는, 예를 들어 팔미트산아미드에틸(메트)아크릴레이트여도 된다.

[0065] (b) 아크릴레이트에스테르 단량체

[0066] 중합체는 다른 아크릴레이트에스테르 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.

[0067] 다른 아크릴레이트에스테르 단량체의 예는, 다음과 같다.

[0068] (b1) 지방족 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체, 및

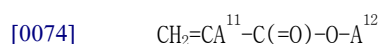
[0069] (b2) 환상 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체

[0070] 중합체는, 단량체 (b1) 및 단량체 (b2)로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.

[0071] (b1) 지방족 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체

[0072] 중합체는, 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다. 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, (메트)아크릴레이트에스테르(즉, 아크릴레이트에스테르 또는 메타크릴레이트에스테르)이다.

[0073] 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체의 바람직한 예는, 식:



[0075] [식 중, A<sup>11</sup>은, 수소 원자 또는 메틸기,

[0076] A<sup>12</sup>는, 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 분지의 지방족 탄화 수소기다.]

[0077] 로 나타나는 화합물이다.

[0078] 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, 플루오로알킬기를 갖지 않는다. 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, 불소 원자를 함유해도 되지만, 불소 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0079] A<sup>12</sup>는, 직쇄상 또는 분지상의 탄화 수소기다. 직쇄상 또는 분지상의 탄화 수소기는, 특히 직쇄상의 탄화 수소기여도 된다. 직쇄상 또는 분지상의 탄화 수소기는, 탄소수가 1 내지 40, 예를 들어 10 내지 40, 바람직하게는 18 내지 40이다. 직쇄상 또는 분지상의 탄화 수소기는, 탄소수 18 내지 28, 특히 18 또는 22인 것이 바람직하고, 일반적으로 포화 지방족 탄화 수소기, 특히 알킬기인 것이 바람직하다.

[0080] 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체의 구체예로서는, 라우릴(메트)아크릴레이트, 세틸(메

트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

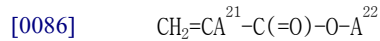
[0081] 지방족 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르가 존재함으로써, 촉감이 보다 유연해진다.

[0082] (b2) 환상 탄화 수소기를 갖는 아크릴레이트에스테르 단량체

[0083] 중합체는 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.

[0084] 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는,

[0085] 식:



[0087] [식 중,  $A^{21}$ 은, 수소 원자, 메틸기, 할로젠, 탄소수 2 내지 21의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기,  $CFX^1X^2$ 기(단,  $X^1$  및  $X^2$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다.), 시아노기, 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 또는 분지상의 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환의 벤질기, 치환 또는 비치환의 페닐기고,

[0088]  $A^{22}$ 는, 탄소수 4 내지 40의 환상 탄화 수소 함유기다.]

[0089] 로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0090] 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, 그 호모 폴리머의 유리 전이점이 높은(예를 들어, 50℃ 이상, 특히 80℃ 이상) 단량체인 것이 바람직하다.

[0091] 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, 플루오로알킬기를 갖지 않는다. 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체는, 불소 원자를 함유해도 되지만, 불소 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0092]  $A^{21}$ 의 예는, 수소 원자, 메틸기, Cl, Br, I, F, CN,  $CF_3$ 이다.  $A^{21}$ 은 염소 원자인 것이 바람직하다.

[0093]  $A^{22}$ 는, 쇠상기(예를 들어, 직쇄상 또는 분지쇄상의 탄화 수소기)를 갖고 있어도 되는 환상 탄화 수소기다. 환상 탄화 수소기로서는, 포화 또는 불포화인, 단환기, 다환기, 가교환기 등을 들 수 있다. 환상 탄화 수소기는, 포화인 것이 바람직하다. 환상 탄화 수소기의 탄소수는 4 내지 40이고, 6 내지 20인 것이 바람직하다. 환상 탄화 수소기로서는, 탄소수 4 내지 20, 특히 5 내지 12의 환상 지방족기, 탄소수 6 내지 20의 방향족기, 탄소수 7 내지 20의 방향 지방족기를 들 수 있다. 환상 탄화 수소기의 탄소수는, 15 이하, 예를 들어 12 이하인 것이 특히 바람직하다. 환상 탄화 수소기는, 포화의 환상 지방족기인 것이 바람직하다. 환상 탄화 수소기의 구체예는, 시클로헥실기, t-부틸시클로헥실기, 이소보르닐기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기다.

[0094] 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체의 구체예로서는,

[0095] 시클로헥실아크릴레이트, t-부틸시클로헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐아크릴레이트; 및

[0096] 시클로헥실메타크릴레이트, t-부틸시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 디시클로펜타닐메타크릴레이트, 디시클로펜테닐메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0097] 환상 탄화 수소기 함유 아크릴레이트에스테르 단량체가 존재함으로써, 가공 안정성이 개량되거나, 발수성이 향상될 수 있다.

[0098] (c) 비불소 가교성 단량체

[0099] 중합체는 비불소 가교성 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.

[0100] 비불소 가교성 단량체는, 불소 원자를 포함하지 않는 단량체이다. 비불소 가교성 단량체는, 적어도 2개의 반응성기 및/또는 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합(바람직하게는, (메트)아크릴레이트기)을 갖고, 불소를 함유하지 않는 화합물이어도 된다. 비불소 가교성 단량체는, 적어도 두 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합(바람직하게는, (메트)아크릴레이트기)을 갖는 화합물, 혹은 적어도 하나의 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합 및 적어도 하나의 반응성기를 갖는 화합물이어도 된다. 반응성기의 예는, 히드록실기, 에폭시기, 클로로메틸기, 블록 이소시아네이트

기, 아미노기, 카르복실기 등이다.

- [0101] 비불소 가교성 단량체는, 반응성기를 갖는 모노(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 또는 모노(메트)아크릴아미드여도 된다. 혹은, 비불소 가교성 단량체는 디(메트)아크릴레이트여도 된다.
- [0102] 비불소 가교성 단량체의 하나의 예는, 히드록실기를 갖는 비닐 단량체이다.
- [0103] 비불소 가교성 단량체로서는, 예를 들어 디아세톤(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, 히드록시에틸(메트)아크릴아미드, 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 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 비불소 가교성 단량체가 존재함으로써, 중합체가 부여하는 세탁 내구성이 높아진다.
- [0105] (d) 할로겐화 올레핀 단량체
- [0106] 공중합체는, 할로겐화 올레핀 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.
- [0107] 할로겐화 올레핀 단량체는 불소 원자를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0108] 할로겐화 올레핀 단량체는, 1 내지 10의 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자로 치환되어 있는 탄소수 2 내지 20의 올레핀인 것이 바람직하다. 할로겐화 올레핀 단량체는, 탄소수 2 내지 20의 염소화 올레핀, 특히 1 내지 5의 염소 원자를 갖는 탄소수 2 내지 5의 올레핀인 것이 바람직하다. 할로겐화 올레핀 단량체의 바람직한 구체예는, 할로겐화 비닐, 예를 들어 염화 비닐, 브롬화 비닐, 요오드화 비닐, 할로겐화 비닐리덴, 예를 들어 염화 비닐리덴, 브롬화 비닐리덴, 요오드화 비닐리덴이다. 발수성(특히 발수성의 내구성)이 높아지므로, 염화 비닐이 바람직하다.
- [0109] 할로겐화 올레핀이 존재함으로써, 중합체가 부여하는 세탁 내구성이 높아진다.
- [0110] (e) 다른 단량체
- [0111] 단량체 (a) 내지 (d) 이외의 다른 단량체 (e), 예를 들어 비불소 비가교성 단량체를 사용해도 된다.
- [0112] 다른 단량체의 예에는, 예를 들어 에틸렌, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 스티렌, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트 및 비닐알킬에테르가 포함된다. 다른 단량체는 이들의 예에 한정되지 않는다.
- [0113] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하고, 「(메트)아크릴아미드」란, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드를 의미한다.
- [0114] 단량체 (a) 내지 (e)의 각각은 1종 단독이어도 되고, 혹은 2종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0115] 단량체 (a)의 양은, 중합체에 대하여 2 내지 100중량%이다. 단량체 (a)의 양의 하한은, 중합체에 대하여 3중량%, 예를 들어 5중량%, 특히 10중량%, 특별히 15중량%여도 된다. 혹은, 단량체 (a)의 양의 하한은, 중합체에 대하여, 20중량%, 예를 들어 25중량%, 특히 30중량%, 특별히 40중량% 또는 50중량%여도 된다. 단량체 (a)의 양의 상한은, 중합체에 대하여, 95중량%, 예를 들어 80중량%, 혹은 75중량%, 혹은 70중량%여도 된다.
- [0116] 중합체에 있어서, 단량체 (a) 100중량부에 대하여,
- [0117] 반복 단위 (b)의 양이 0 내지 2000중량부, 바람직하게는 0 내지 200중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 100중량부, 예를 들어 5 내지 80중량부,
- [0118] 반복 단위 (c)의 양이 0 내지 50중량부, 바람직하게는 1 내지 10중량부, 예를 들어 2 내지 8중량부,
- [0119] 반복 단위 (d)의 양이 0 내지 100중량부, 바람직하게는 1 내지 60중량부, 예를 들어 2 내지 10중량부,
- [0120] 반복 단위 (e)의 양이 0 내지 100중량부, 바람직하게는 1 내지 30중량부, 예를 들어 2 내지 10중량부
- [0121] 여도 된다.
- [0122] 중합체에 있어서, 단량체 (b1) 및 단량체 (b2)의 각각의 양은, 단량체 (a) 100중량부에 대하여, 0 내지 150중량

부, 바람직하게는 1 내지 100중량부, 예를 들어 2 내지 50이어도 된다.

- [0123] 혹은, 단량체 (b), 단량체 (c), 단량체 (d) 및 단량체 (e)의 양은, 중합체에 대하여, (b):(c):(d):(e)가 0 내지 80중량%:0 내지 10중량%:0 내지 40중량%:0 내지 20중량%, 예를 들어 3 내지 75중량%:0.5 내지 5중량%:2 내지 30중량%:0 내지 10중량%, 특히 10 내지 70중량%:0.8 내지 3중량%:5 내지 25중량%:0 내지 5중량%여도 된다.
- [0124] 중합체의 수 평균 분자량(Mn)은, 일반적으로, 1000 내지 1000000, 예를 들어 5000 내지 500000, 특히 3000 내지 200000이어도 된다. 중합체의 수 평균 분자량(Mn)은, 일반적으로, GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정한다.
- [0125] 본 발명에 있어서, 단량체를 중합시켜, 중합체가 액상 매체에 분산 또는 용해된 발수제 조성물을 얻는다.
- [0126] 본 발명에 있어서 사용하는 단량체는 다음과 같다.
- [0127] 단량체 (a),
- [0128] 단량체 (a)+(b),
- [0129] 단량체 (a)+(b)+(c),
- [0130] 단량체 (a)+(b)+(d), 또는
- [0131] 단량체 (a)+(b)+(c)+(d).
- [0132] 상기에 더하여, 단량체 (e)를 사용해도 된다. 단량체 (b)는, 단량체 (b1) 및 단량체 (b2)의 적어도 1종이어도 된다.
- [0133] (2) 액상 매체
- [0134] 발수제 조성물은 액상 매체를 함유한다. 액상 매체는, 물, 유기 용매 또는 물과 유기 용매의 혼합물이다.
- [0135] 발수제 조성물은, 일반적으로 용액 또는 분산액이다. 용액은, 중합체가 유기 용매에 용해되어 있는 용액이다. 분산액은, 중합체가 수성 매체(물, 또는 물과 유기 용매의 혼합물)에 분산되어 있는 수성 분산액이다.
- [0136] 유기 용매의 예는, 에스테르(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 에스테르, 구체적으로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸), 케톤(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 케톤, 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 디소부틸케톤), 알코올(예를 들어, 탄소수 1 내지 30의 알코올, 구체적으로는, 이소프로필알코올), 방향족계 용제(예를 들어, 톨루엔 및 크실렌), 석유계 용제(예를 들어, 탄소수 5 내지 10의 알칸, 구체적으로는, 나프타, 등유)이다.
- [0137] 액상 매체는, 물 단독, 혹은 물과 (수산화성) 유기 용매의 혼합물이어도 된다. 유기 용매의 양은, 액상 매체에 대하여, 30중량% 이하, 예를 들어 10중량% 이하(바람직하게는 0.1중량% 이상)여도 된다. 액상 매체는, 물 단독인 것이 바람직하다.
- [0138] (3) 계면 활성제
- [0139] 발수제 조성물은 수성 분산액인 경우에, 계면 활성제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 발수제 조성물에 있어서, 계면 활성제는, 비이온성 계면 활성제를 포함한다. 또한, 계면 활성제는, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 및 양성 계면 활성제로부터 선택된 1종 이상의 계면 활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제와 양이온성 계면 활성제의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0141] (3-1) 비이온성 계면 활성제
- [0142] 비이온성 계면 활성제의 예로서는, 에테르, 에스테르, 에스테르에테르, 알칸올아미드, 다가 알코올 및 아민옥시드를 들 수 있다.
- [0143] 에테르의 예는, 옥시알킬렌기(바람직하게는, 폴리옥시에틸렌기)를 갖는 화합물이다.
- [0144] 에스테르의 예는, 알코올과 지방산의 에스테르이다. 알코올의 예는, 1 내지 6가(특히 2 내지 5가)의 탄소수 1 내지 50(특히 탄소수 10 내지 30)의 알코올(예를 들어, 지방족 알코올)이다. 지방산의 예는, 탄소수 2 내지 50, 특히 탄소수 5 내지 30의 포화 또는 불포화의 지방산이다.
- [0145] 에스테르에테르의 예는, 알코올과 지방산의 에스테르에, 알킬렌옥시드(특히 에틸렌옥시드)를 부가한

화합물이다. 알코올의 예는, 1 내지 6가(특히 2 내지 5가)의 탄소수 1 내지 50(특히 탄소수 3 내지 30)의 알코올(예를 들어, 지방족 알코올)이다. 지방산의 예는, 탄소수 2 내지 50, 특히 탄소수 5 내지 30의 포화 또는 불포화의 지방산이다.

- [0146] 알칸올아미드의 예는, 지방산과 알칸올아민으로 형성되어 있다. 알칸올아미드는, 모노알칸올아미드 또는 디알칸올아미드여도 된다. 지방산의 예는, 탄소수 2 내지 50, 특히 탄소수 5 내지 30의 포화 또는 불포화의 지방산이다. 알칸올아민은, 1 내지 3의 아미노기 및 1 내지 5의 히드록실기를 갖는 탄소수 2 내지 50, 특히 5 내지 30의 알칸올이어도 된다.
- [0147] 다가 알코올은, 2 내지 5가의 탄소수 10 내지 30의 알코올이어도 된다.
- [0148] 아민옥시드는, 아민(2급 아민 또는 바람직하게는 3급 아민)의 산화물(예를 들어, 탄소수 5 내지 50)이어도 된다.
- [0149] 비이온성 계면 활성제는, 옥시알킬렌기(바람직하게는 폴리옥시에틸렌기)를 갖는 비이온성 계면 활성제인 것이 바람직하다. 옥시알킬렌기에 있어서의 알킬렌기의 탄소수는 2 내지 10인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제의 분자에 있어서의 옥시알킬렌기의 수는, 일반적으로 2 내지 100인 것이 바람직하다.
- [0150] 비이온성 계면 활성제는, 에테르, 에스테르, 에스테르에테르, 알칸올아미드, 다가 알코올 및 아민옥시드로 이루어지는 군에서 선택되고, 옥시알킬렌기를 갖는 비이온성 계면 활성제인 것이 바람직하다.
- [0151] 비이온성 계면 활성제는, 직쇄상 및/또는 분지상의 지방족(포화 및/또는 불포화)기의 알킬렌옥시드 부가물, 직쇄상 및/또는 분지상 지방산(포화 및/또는 불포화)의 폴리알킬렌글리콜에스테르, 폴리옥시에틸렌(POE)/폴리옥시프로필렌(POP) 공중합체(랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체), 아세틸렌글리콜의 알킬렌옥시드 부가물 등이어도 된다. 이들 중에서, 알킬렌옥시드 부가 부분 및 폴리알킬렌글리콜 부분의 구조가 폴리옥시에틸렌(POE) 또는 폴리옥시프로필렌(POP) 또는 POE/POP 공중합체(랜덤 공중합체여도 되고 블록 공중합체여도 됨)인 것이 바람직하다.
- [0152] 또한, 비이온성 계면 활성제는, 환경상의 문제(생분해성, 환경 호르몬 등)로부터 방향족기를 포함하지 않는 구조가 바람직하다.
- [0153] 비이온성 계면 활성제는, 식:
- [0154]  $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$
- [0155] [식 중,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 22의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 22의 알케닐기 또는 아실기고,
- [0156]  $R^2$ 의 각각은, 독립적으로 동일 또는 상이하고, 탄소수 3 이상(예를 들어, 3 내지 10)의 알킬렌기고,
- [0157]  $R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 22의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 22의 알케닐기고,
- [0158] p는 2 이상의 수이고,
- [0159] q는 0 또는 1 이상의 수이다.]
- [0160] 로 나타나는 화합물이어도 된다.
- [0161]  $R^1$ 은, 탄소수 8 내지 20, 특히 10 내지 18인 것이 바람직하다.  $R^1$ 의 바람직한 구체예로서는, 라우릴기, 트리데실기, 올레일기를 들 수 있다.
- [0162]  $R^2$ 의 예는, 프로필렌기, 부틸렌기다.
- [0163] 비이온성 계면 활성제에 있어서, p는 3 이상의 수(예를 들어, 5 내지 200)여도 된다. q는, 2 이상의 수(예를 들어, 5 내지 200)여도 된다. 즉,  $-(R^2O)_q-$ 가 폴리옥시알킬렌쇄를 형성해도 된다.
- [0164] 비이온성 계면 활성제는, 중앙에 친수성의 폴리옥시에틸렌쇄와 소수성의 옥시알킬렌쇄(특히, 폴리옥시알킬렌쇄)를 함유한 폴리옥시에틸렌알킬렌알킬에테르여도 된다. 소수성의 옥시알킬렌쇄로서는, 옥시프로필렌쇄, 옥시부틸렌쇄, 스티렌쇄 등을 들 수 있지만, 그 중에서도, 옥시프로필렌쇄가 바람직하다.

- [0165] 비이온성 계면 활성제의 구체예에는, 에틸렌옥시드와 헥실페놀, 이소옥틸페놀, 헥사데칸올, 올레산, 알칸(C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)티올, 소르비탄 모노지방산(C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>) 또는 알킬(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)아민 등과의 축합 생성물이 포함된다.
- [0166] 폴리옥시에틸렌 블록의 비율이 비이온성 계면 활성제(코폴리머)의 분자량에 대하여 5 내지 80중량%, 예를 들어 30 내지 75중량%, 특히 40 내지 70중량%일 수 있다.
- [0167] 비이온성 계면 활성제의 평균 분자량은, 일반적으로 300 내지 5,000, 예를 들어 500 내지 3,000이다.
- [0168] 비이온성 계면 활성제는, 1종 단독이어도 되고, 혹은 2종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0169] (3-2) 양이온성 계면 활성제
- [0170] 양이온성 계면 활성제는, 아미드기를 갖지 않는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0171] 양이온성 계면 활성제는, 아민염, 4급 암모늄염, 옥시에틸렌 부가형 암모늄염이어도 된다. 양이온성 계면 활성제의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 알킬아민염, 아미노알코올 지방산 유도체, 폴리아민 지방산 유도체, 이미다졸린 등의 아민염형 계면 활성제, 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬디메틸벤질암모늄염, 피리디늄염, 알킬이소퀴놀리늄염, 염화벤제토늄 등의 4급 암모늄염형 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0172] 양이온성 계면 활성제의 바람직한 예는,
- [0173]  $R^{21}-N^+(-R^{22})(-R^{23})(-R^{24})X^-$
- [0174] [식 중, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 탄소수 1 내지 30의 탄화 수소기,
- [0175] X는 음이온성기다.]
- [0176] 의 화합물이다.
- [0177] R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 -R<sup>24</sup>의 구체예는, 알킬기(예를 들어, 메틸기, 부틸기, 스테아릴기, 팔미틸기)이다. X의 구체예는, 할로겐(예를 들어, 염소), 산(예를 들어, 염산, 아세트산)이다.
- [0178] 양이온성 계면 활성제는 모노알킬트리메틸암모늄염(알킬의 탄소수 4 내지 30)인 것이 특히 바람직하다.
- [0179] 양이온성 계면 활성제는 암모늄염인 것이 바람직하다. 양이온성 계면 활성제는, 식:
- [0180]  $R^1_p-N^+R^2_qX^-$
- [0181] [식 중, R<sup>1</sup>은 C12 이상(예를 들어, C<sub>12</sub> 내지 C<sub>50</sub>)의 직쇄상 및/또는 분지상의 지방족(포화 및/또는 불포화)기,
- [0182] R<sup>2</sup>는 H 또는 C1 내지 4의 알킬기, 벤질기, 폴리옥시에틸렌기(옥시에틸렌기의 수는, 예를 들어 1(특히 2, 특별히 3) 내지 50이다.)
- [0183] (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>가 특히 바람직함),
- [0184] X는 할로겐 원자(예를 들어, 염소), C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub>의 지방산염기,
- [0185] p는 1 또는 2, q는 2 또는 3이고, p+q=4이다.]
- [0186] 로 나타나는 암모늄염이어도 된다. R<sup>1</sup>의 탄소수는 12 내지 50, 예를 들어 12 내지 30이어도 된다.
- [0187] 양이온성 계면 활성제의 구체예에는, 도데실트리메틸암모늄아세테이트, 트리메틸테트라데실암모늄클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드, 트리메틸옥타데실암모늄클로라이드, (도데실메틸벤질)트리메틸암모늄클로라이드, 벤질도데실디메틸암모늄클로라이드, 메틸도데실디(히드로폴리옥시에틸렌)암모늄클로라이드, 벤질도데실디(히드로폴리옥시에틸렌)암모늄클로라이드, N-[2-(디에틸아미노)에틸]올레아미드염산염이 포함된다.
- [0188] 양성 계면 활성제로서는, 알라닌류, 이미다졸리늄베타인류, 아미드베타인류, 아세트산베타인 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴카르복시메틸히드록시에틸이미다졸륨베타인, 라우릴디메틸아미노아세트산베타인, 지방산 아미드프로필디메틸아미노아세트산베타인 등을 들 수 있다.

- [0189] 비이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제 및 양성 계면 활성제의 각각이 1종 또는 2 이상의 조합이어도 된다.
- [0190] 양이온성 계면 활성제의 양은, 계면 활성제의 전량에 대하여, 5중량% 이상, 바람직하게는 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 20중량% 이상이어도 된다. 비이온성 계면 활성제와 양이온성 계면 활성제의 중량비는, 바람직하게는 95:5 내지 20:80, 보다 바람직하게는 85:15 내지 40:60이다.
- [0191] 양이온성 계면 활성제의 양은, 중합체 100중량부에 대하여, 0.05 내지 10중량부, 예를 들어 0.1 내지 8중량부여도 된다. 계면 활성제의 합계량은, 중합체 100중량부에 대하여, 0.1 내지 20중량부, 예를 들어 0.2 내지 10중량부여도 된다.
- [0192] (4) 첨가제
- [0193] 본 발명의 발수제 조성물은, 불소 함유 중합체 (1) 및 액상 매체 (2) 및 필요에 따라 (3) 계면 활성제에 더하여, (4) 첨가제를 함유해도 된다.
- [0194] 첨가제 (4)의 예는, 다른 발수제, 발유제, 건조 속도 조정제, 가교제, 조막 보조제, 상용화제, 계면 활성제, 동결 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, pH 조정제, 소포제, 촉감 조정제, 미끄럼성 조정제, 대전 방지제, 친수화제, 향균제, 방부제, 방충제, 방향제, 난연제 등등이다.
- [0195] 첨가제 (4)는 불소 함유 중합체여도 된다.
- [0196] 본 발명의 발수제 조성물은, 중합체(활성 성분)로서 상기 비불소 중합체만을 함유해도 되지만, 상기 비불소 중합체에 더하여, 불소 함유 중합체를 함유해도 된다. 일반적으로, 발수제 조성물(특히, 수성 에멀션)에 있어서, 비불소 중합체에 의해 형성되는 입자와, 불소 함유 중합체에 의해 형성되는 입자가 별개로 존재한다. 즉, 비불소 중합체와 불소 함유 중합체를 별개로 제조한 후, 비불소 중합체와 불소 함유 중합체를 혼합하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 비불소 중합체의 에멀션(특히, 수성 에멀션)과 불소 함유 중합체의 에멀션(특히, 수성 에멀션)을 별개로 제조한 후, 비불소 중합체의 에멀션과 불소 함유 중합체의 에멀션을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0197] 불소 함유 중합체는, 불소 함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체이다. 불소 함유 단량체는, 일반식:
- [0198]  $CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-ZRf$
- [0199] [식 중, X는, 수소 원자, 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자,  $CFX^1X^2$ 기(단,  $X^1$  및  $X^2$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다.), 시아노기, 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 또는 분지상의 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환의 벤질기, 치환 또는 비치환의 페닐기이고;
- [0200] Y는, -O- 또는 -NH-이고;
- [0201] Z는, 탄소수 1 내지 10의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기 또는 환상 지방족기,
- [0202]  $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2$ -기(단,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기다.) 또는
- [0203]  $-CH_2CH(OZ^1)CH_2$ -기(단,  $Z^1$ 은 수소 원자 또는 아세틸기다.) 또는
- [0204]  $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n$ -기 또는  $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n$ -기(단, m은 1 내지 10, n은 0 내지 10이다),
- [0205] Rf는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 플루오로알킬기다.]
- [0206] 로 나타나는 아크릴레이트에스테르 또는 아크릴아미드인 것이 바람직하다.
- [0207] Rf기의 탄소수는, 1 내지 6, 특히 4 내지 6, 특별히 6인 것이 바람직하다.
- [0208] 불소 함유 중합체는, 할로겐화 올레핀 단량체, 비불소 비가교성 단량체 및 비불소 가교성 단량체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 비불소 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가져도 된다.
- [0209] 할로겐화 올레핀 단량체는, 1 내지 10의 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자로 치환되어 있는 탄소수 2 내지 20의 올레핀인 것이 바람직하다. 할로겐화 올레핀 단량체의 구체예는, 할로겐화 비닐, 예를 들어 염화

비닐, 브롬화 비닐, 요오드화 비닐, 할로젠화 비닐리덴, 예를 들어 염화 비닐리덴, 브롬화 비닐리덴, 요오드화 비닐리덴이다.

- [0210] 바람직한 비불소 비가교성 단량체는, 식:
- [0211]  $CH_2=CA-T$
- [0212] [식 중, A는, 수소 원자, 메틸기, 또는 불소 원자 이외의 할로젠 원자(예를 들어, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자)이고,
- [0213] T는, 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 쇠상 또는 환상의 탄화 수소기, 또는 에스테르 결합을 갖는 쇠상 또는 환상의 탄소수 1 내지 20의 유기기다.]
- [0214] 로 나타나는 화합물이다. 비불소 비가교성 단량체의 구체예에는, 알킬(메트)아크릴레이트에스테르, 에틸렌, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 스티렌, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 및 비닐알킬 에테르가 포함된다.
- [0215] 비불소 가교성 단량체는, 적어도 두 탄소-탄소 이중 결합(예를 들어, (메트)아크릴기)을 갖는 화합물, 혹은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합 및 적어도 하나의 반응성기를 갖는 화합물이어도 된다.
- [0216] 발수제 조성물에 있어서의 비불소 중합체와 불소 함유 중합체의 중량비는, 100:0 내지 10:90, 예를 들어 90:10 내지 20:80, 바람직하게는 80:20 내지 30:70이어도 된다.
- [0217] 비불소 중합체와 불소 함유 중합체의 각각은, 1종의 중합체여도 되지만, 2종 이상의 중합체의 조합이어도 된다.
- [0218] 비불소 중합체 및 불소 함유 중합체의 조합을 사용하는 경우에는, 불소 함유 중합체만을 사용하는 경우와 동등 또는 동등 이상의 성능(특히, 발수성)이 얻어진다.
- [0219] 본 발명에 있어서의 중합체(플루오로알킬기를 갖지 않는 중합체, 특히 비불소 중합체, 및 불소 함유 중합체, 특히 플루오로알킬기를 갖는 공중합체)는 통상의 중합 방법의 어느 것이라도 제조할 수 있고, 또한 중합 반응의 조건도 임의로 선택할 수 있다. 이와 같은 중합 방법으로서, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합을 들 수 있다. 유화 중합이 바람직하다.
- [0220] 본 발명의 발수제 조성물이 수계 에멀션이라면, 중합체의 제조 방법은 한정되지 않는다. 예를 들어, 용액 중합에 의해 중합체를 제조한 후에, 용제의 제거 및 계면 활성제 및 물의 첨가를 행하여, 수계 에멀션을 얻을 수 있다.
- [0221] 용액 중합에서는, 중합 개시제의 존재 하에서, 단량체를 유기 용매에 용해시켜, 질소 치환 후, 30 내지 120℃의 범위에서 1 내지 10시간, 가열 교반하는 방법이 채용된다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등을 들 수 있다. 중합 개시제는 단량체 100중량부에 대하여, 0.01 내지 20 중량부, 예를 들어 0.01 내지 10중량부의 범위에서 사용된다.
- [0222] 유기 용매는, 단량체에 불활성이고 이들을 용해하는 것이고, 예를 들어 에스테르(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 에스테르, 구체적으로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸), 케톤(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 케톤, 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤), 알코올(예를 들어, 탄소수 1 내지 30의 알코올, 구체적으로는, 이소프로필알코올)이어도 된다. 유기 용매의 구체예로서는, 아세톤, 클로로포름, HCHC225, 이소프로필알코올, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 석유 에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 테트라클로로디플루오로에탄, 트리클로로트리플루오로에탄 등을 들 수 있다. 유기 용매는 단량체의 합계 100중량부에 대하여, 10 내지 2000중량부, 예를 들어 50 내지 1000 중량부의 범위에서 사용된다.
- [0223] 유화 중합에서는, 중합 개시제 및 유화제의 존재 하에서, 단량체를 수중에 유화시켜, 질소 치환 후, 50 내지 80℃의 범위에서 1 내지 10시간, 교반하여 중합시키는 방법이 채용된다. 중합 개시제는, 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, t-부틸퍼벤조에이트, 1-히드록시시클로헥실히드로 과산화물, 3-카르복시프로피오닐 과산화물, 과산화 아세틸, 아조비스이소부틸아미딘-이염산염, 아조비스이소부티로니트릴, 과산화 나트륨, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄 등의 수용성의 것이나 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드,

쿠멘히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등의 유용성의 것이 사용된다. 중합 개시제는 단량체 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부의 범위에서 사용된다.

[0224] 방지 안정성이 우수한 중합체 수분산액을 얻기 위해서는, 고압 호모지나이저나 초음파 호모지나이저와 같은 강력한 파쇄 에너지를 부여할 수 있는 유화 장치를 사용하여, 단량체를 수중에 미립자화하여 중합하는 것이 바람직하다. 또한, 유화제로서는 음이온성, 양이온성 혹은 비이온성의 각종 유화제를 사용할 수 있고, 단량체 100중량부에 대하여, 0.5 내지 20중량부의 범위에서 사용된다. 음이온성 및/또는 비이온성 및/또는 양이온성의 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 단량체가 완전히 상용되지 않는 경우는, 이들 단량체에 충분히 상용시키는 상용화제, 예를 들어 수용성 유기 용매나 저분자량의 단량체를 첨가하는 것이 바람직하다. 상용화제의 첨가에 의해, 유화성 및 공중합성을 향상시키는 것이 가능하다.

[0225] 수용성 유기 용매로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 에탄올 등을 들 수 있고, 물 100중량부에 대하여, 1 내지 50중량부, 예를 들어 10 내지 40중량부의 범위에서 사용해도 된다. 또한, 저분자량의 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 단량체의 총량 100중량부에 대하여, 1 내지 50중량부, 예를 들어 10 내지 40중량부의 범위에서 사용해도 된다.

[0226] 중합에 있어서는, 연쇄 이동제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제의 사용량에 따라, 중합체의 분자량을 변화시킬 수 있다. 연쇄 이동제의 예는, 라우릴 머캅탄, 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.

[0227] 본 발명의 발수제 조성물은, 용액, 에멀션(특히, 수성 분산액) 또는 에어로졸의 형태여도 되지만, 용액 또는 수성 분산액인 것이 바람직하다. 발수제 조성물은, 중합체(발수제 조성물의 활성 성분) 및 매체(특히, 액상 매체, 예를 들어 유기 용매 및/또는 수)를 포함하여 이루어진다. 매체의 양은, 예를 들어 발수제 조성물에 대하여, 5 내지 99.9중량%, 특히 10 내지 80중량%여도 된다.

[0228] 발수제 조성물에 있어서, 중합체의 농도는, 0.01 내지 95중량%, 예를 들어 5 내지 50중량%여도 된다.

[0229] 본 발명의 발수제 조성물은, 외적 처리제(표면 처리제) 또는 내적 처리제로서 사용할 수 있다.

[0230] 본 발명의 발수제 조성물은, 외적 처리제인 경우에, 종래 기지의 방법에 의해 피처리물에 적용할 수 있다. 통상, 해당 발수제 조성물을 유기 용매 또는 물에 분산하여 희석하고, 침지 도포, 스프레이 도포, 기포 도포 등과 같은 기지의 방법에 의해, 피처리물의 표면에 부착시켜, 건조하는 방법이 채용된다. 또한, 필요하다면, 적당한 가교제(예를 들어, 블록 이소시아네이트)와 함께 적용하여, 큐어링을 행해도 된다. 또한, 본 발명의 발수제 조성물에, 방충제, 유연제, 향균제, 난연제, 대전 방지제, 도로 정착제, 주름 방지제 등을 첨가하여 병용하는 것도 가능하다. 기재와 접촉시키는 처리액에 있어서의 중합체의 농도는 0.01 내지 10중량%(특히, 침지 도포의 경우), 예를 들어 0.05 내지 10중량%여도 된다.

[0231] 본 발명의 처리제 조성물(발수제 조성물)로 처리되는 피처리물로서는, 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, 도장면, 및 플라스틱 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, 폴리염화 비닐, 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.

[0232] 섬유 제품은, 섬유, 천 등의 형태의 어느 것이어도 된다.

[0233] 본 발명의 발수제 조성물은, 방오제, 박리제, 이형제(예를 들어, 내부 이형제 혹은 외부 이형제)로서도 사용할 수 있다. 예를 들어, 기재의 표면을, 다른 표면(해당 기재에 있어서의 다른 표면, 혹은 다른 기재에 있어서의 표면)으로부터 용이하게 박리할 수 있다.

[0234] 중합체는, 섬유 제품을 액체로 처리하기 위해 알려져 있는 방법의 어느 것에 의해 섬유상 기재(예를 들어, 섬유 제품 등)에 적용할 수 있다. 섬유 제품이 천일 때는, 천을 용액에 침지해도 되고, 혹은 천에 용액을 부착 또는 분무해도 된다. 처리된 섬유 제품은, 발수성을 발현시키기 위해 건조되고, 바람직하게는, 예를 들어 100℃ 내

지 200℃에서 가열된다.

- [0235] 혹은, 중합체는 클리닝법에 의해 섬유 제품에 적용해도 되고, 예를 들어 세탁 적용 또는 드라이 클리닝법 등에 있어서 섬유 제품에 적용해도 된다.
- [0236] 처리되는 섬유 제품은, 전형적으로는, 천이고, 이것에는, 직물, 편물 및 부직포, 의복 형태의 천 및 카펫이 포함되지만, 섬유 또는 실 또는 중간 섬유 제품(예를 들어, 슬라이버 또는 조사 등)이어도 된다. 섬유 제품 재료는, 천연 섬유(예를 들어, 면 또는 양모 등), 화학 섬유(예를 들어, 비스코스레이온 또는 레오 셀 등) 또는, 합성 섬유(예를 들어, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 아크릴 섬유 등)여도 되고, 혹은 섬유의 혼합물(예를 들어, 천연 섬유 및 합성 섬유의 혼합물 등)이어도 된다. 섬유 제품은 카펫인 것이 바람직하다.
- [0237] 혹은, 섬유상 기재는 피혁이어도 된다. 제조 중합체를, 피혁을 소수성 및 소유성으로 하기 위해, 피혁 가공의 다양한 단계에서, 예를 들어 피혁의 습윤 가공의 기간 중에, 또는 피혁의 마무리 기간 중에, 수용액 또는 수성 유화물로부터 피혁에 적용해도 된다.
- [0238] 혹은, 섬유상 기재는 종이여도 된다. 제조 중합체를, 미리 형성한 종이에 적용해도 되고, 또는 제지의 다양한 단계에서, 예를 들어 종이의 건조 기간 중에 적용해도 된다.
- [0239] 「처리」란, 처리제를, 침지, 분무, 도포 등에 의해 피처리물에 적용하는 것을 의미한다. 처리에 의해, 처리제의 유효 성분인 중합체가 피처리물의 내부에 침투 및/또는 피처리물의 표면에 부착된다.
- [0240] 발수제 조성물은, 내적 처리제인 경우에, 수지, 예를 들어 열가소성 수지에 첨가함으로써, 수지에 발수성을 부여할 수 있다. 수지의 성형체를 제조할 때, 발수제 조성물을 사용할 수 있다.
- [0241] 중합체를 포함하는 액(용액 또는 분산액)으로부터 액상 매체를 제거하여, 중합체를 얻는다. 예를 들어, 중합체의 분산액(수성 분산액 또는 유기 용매 분산액)을 물 또는 유기 용매로 재침한 후, 건조시킴으로써, 중합체를 얻을 수 있다.
- [0242] 예를 들어, 수지와 중합체를 혼합하여 수지 조성물을 얻는 공정, 및 수지 조성물을 성형하는 공정을 갖는 제조 방법에 의해 성형체를 제조할 수 있다. 압출기 등을 사용하여 용융 혼련함으로써 성형체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0243] 일반적으로, 열가소성 수지와 중합체란, 용융 상태에 있어서 상용성이다. 혼련은, 예를 들어 일축 압출기, 이축 압출기, 롤 등, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 수지 조성물을, 압출 성형, 사출 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 프레스 등에 의해 성형한다. 수지 조성물은, 다양한 형상의 성형체로 성형된다. 얻어진 성형체는, 성형 가공 후 다시 오븐, 건조로 등에서 가열 처리를 실시해도 된다. 성형품은 단층이어도 되고, 2층 내지 10층, 예를 들어 3층 내지 5층의 복층이어도 된다.
- [0244] 성형체는, 열가소성 수지가 사용되는 용도, 특히, 오염에 대하여 우수한 닦아내기 용이성과 우수한 흠집 발생에 대한 내성을 갖는 것이 바람직한 용도로 사용할 수 있다. 성형체의 용도는, 자동차(외장 부품 및 내장 부품)(예를 들어, 범퍼, 인스트루먼트 패널, 도어 트림), 가정 전기 제품(예를 들어, 세탁기 및 냉장고)(예를 들어, 하우징, 냉장고 내의 도어, 트레이, 야채실 용기), 각종 케이스류, 건축물(내장 및 부품)(예를 들어, 난간, 벽지, 책상, 의자, 변기 시트 및 변기 시트 커버, 욕조), 전자 기기(예를 들어, 스마트폰의 하우징), 배수 홈, 파이프, 식기, 바닥재, 가솔린 탱크, 연료 호스, OA 기기 등이다. 그 중에서도, 자동차의 내장 부품, 가정 전화(電化) 제품의 내장 부품, 건축물이 더욱 바람직하다.
- [0245] 실시예
- [0246] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0247] 이하에 있어서, 부 또는 % 또는 비는, 특별히 기재하지 않는 한, 중량부 또는 중량% 또는 중량비를 나타낸다.
- [0248] 시험의 수순은 다음과 같다.
- [0249] 발수성 시험
- [0250] 고형분 농도 1.5%의 처리액을 조제하여, 천을 이 시험 용액에 침지하고 나서 맹글에 통과시켜, 160℃에서 2분간, 열처리한 시험 천로 발수성을 평가했다. JIS-L-1092(AATCC-22)의 스프레이법에 준하여 처리 천의 발수성을 평가했다. 하기에 기재하는 표에 나타내는 바와 같이 발수성 No.에 의해 나타낸다. 점수가 클수록 발수성이 양호한 것을 나타낸다.

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

[0251]

[0252] 검엽률 시험

[0253] 중합체 분산액을 고형분 농도가 5중량%로 되도록 경수 B(경도 16: 염화칼슘 1.9425g, 염화마그네슘 0.3975g, 황산나트륨 4.63g/물 10L)로 만든 희석액을 1000g 조제하여, 40℃로 온도 조절할 수 있는 패드에 놓는다. 멩글에 폭 20cm 및 길이 80cm의 폴리에스테르 천을 교대로 하여 연속 처리할 수 있도록 하고, 멩글압 0.4MPa로 1시간의 연속 처리를 행한다. 검엽률을 이하의 식에 의해 구한다.

[0254] (멩글에 대한 검엽량)=(폴리에스테르 천의 처리 전 중량+처리 전의 희석액 고형분 중량)-(폴리에스테르 천의 처리 후 중량+처리 후의 희석액 고형분 중량)

[0255] (검엽률)=100×(멩글에 대한 검엽량)/(처리 전의 희석액 고형분 중량)

[0256] 검엽률이 4% 미만인 경우, 검엽이 억제되어 있다(가공 안정성이 양호하다).

[0257] 제조예 1

[0258] 질소 도입관, 온도계, 교반봉, 환류관을 구비한 200cc의 4구 플라스크에 C18SHA를 40g, 라우릴 머캅탄을 0.04g, 톨루엔을 56g 투입하고, 질소 기류 하에서, 실온에서 30분 교반했다. 그 후, 4g의 톨루엔에 0.4g의 AIBN(아조비스이소부티로니트릴)을 용해한 용액을 더하여, 80℃까지 승온하여, 8시간, 중합 반응을 행하였다. 중합 후, 다시 톨루엔을 추가하여, 고형분 농도가 20%인 톨루엔 용액을 조제했다.

[0259] 제조예 2 내지 7

[0260] 표 1에 나타내는 조성으로 제조예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후 톨루엔으로 희석하여, 고형분 농도가 20%인 톨루엔 용액을 조제했다.

[0261] 비교 제조예 1 내지 2

[0262] 표 1에 나타내는 조성으로 제조예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후 톨루엔으로 희석하여, 고형분 농도가 20%인 톨루엔 용액을 조제했다.

[0263] 제조예 8

[0264] 500ml의 폴리 용기에 트리프로필렌글리콜 17g, C18SHA 59g, N-메틸올아크릴아미드 1g, 순수 136g, 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드 0.6g, 소르비탄모노올레에이트 1g, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르 2g, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 2.4g을 투입하여, 80℃로 가열하고, 호모 믹서로 1분, 2000rpm으로 교반한 후, 초음파로 15분간, 유화 분산시켰다. 유화 분산물을 질소 도입관, 온도계, 교반봉, 환류관을 구비한 500cc의 4구 플라스크로 옮기고, 질소 치환 후, 라우릴 머캅탄 0.1g을 투입하여 교반 후, 다시 2,2-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염 0.6g을 첨가하여, 60℃까지 승온하여, 4시간, 반응시켜 중합체의 수성 분산액을 얻었다. 그 후, 순수를 추가하여, 고형분 농도가 20%인 수 분산체를 조제했다.

[0265] 제조예 9 내지 11

[0266] 표 2에 나타내는 조성으로 제조예 8과 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후, 다시 순수로 희석하여, 고형분 농도가 20%인 수 분산체를 조제했다.

[0267] 제조예 12

[0268] 500ml의 폴리 용기에 트리프로필렌글리콜 30g, C18SHA 45g, 스테아릴아크릴레이트 34g, N-메틸올아크릴아미드 1g, 순수 180g, 트리메틸옥타데실암모늄클로라이드 2g, 소르비탄 모노올레에이트 2g, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르 2.5g, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 3.5g을 투입하여, 80℃로 가열하고, 호모 믹서로 1분, 2000rpm으로 교반한 후, 초음파로 15분간, 유화 분산시켰다. 유화 분산물을 500ml의 오토클레이브로 옮기고, 질소 치환 후,

라우릴 머캡탄 0.2g, 염화 비닐을 20g 투입했다. 다시 2,2-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염 1g을 첨가하여, 60℃까지 승온하여, 4시간, 반응시켜 중합체의 수성 분산액을 얻었다. 이 분산액을 다시 순수로 회석하여 고형분 농도 20%의 수 분산체를 조제했다.

- [0269] 제조예 13 내지 16
- [0270] 표 2에 나타내는 조성으로 제조예 12와 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후, 다시 순수로 회석하여, 고형분 농도가 20%인 수 분산체를 조제했다.
- [0271] 비교 제조예 3 내지 4
- [0272] 표 2에 나타내는 조성으로 제조예 12와 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후, 다시 순수로 회석하여, 고형분 농도가 20%인 수 분산체를 조제했다.
- [0273] 비교 제조예 5
- [0274] 표 2에 나타내는 조성으로 제조예 8과 동일한 방법으로 중합을 실시하고, 중합 후, 다시 순수로 회석하여, 고형분 농도가 20%인 수 분산체를 조제했다.
- [0275] 약호의 의미는 다음과 같다.

약호	화합물명	
C16SHA	팔미트산아미드에틸아크릴레이트 (팔미트산아미드기 함유 아크릴레이트)	
C18SHA	스테아르산아미드에틸아크릴레이트 (스테아르산아미드기 함유 아크릴레이트)	
StA	스테아릴아크릴레이트	
IBMA	이소보르닐메타크릴레이트	
N-MAM	N-메틸올아크릴아미드	
AAEM	2-아세토아세톡시에틸메타크릴레이트	
HEAA	히드록시에틸아크릴아미드	
VCM	염화비닐	
AIBN	아조비스이소부티로니트릴	
LSH	라우릴머캡탄	

[0276]

표 1

	계준예 1	계준예 2	계준예 3	계준예 4	계준예 5	계준예 5	계준예 7	비교 계준예 1	비교 계준예 2
CI 6SSHA	40	20	35	20	40	30	12	40	5
IBMA		20	5	5					35
STA	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
LSH	56	56	56	56	56	56	56	56	56
블루엔	4	4	4	4	4	4	4	4	4
블루엔(AIBN 희석용)									
AIBN	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

표 중의 숫자는 중량(그램)

표 2

	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	제조예 16	비교예 3	비교예 4	비교예 5
C16SHA	59	30	30	40	45	45	13.5	20	5	20	5	59
C18SHA							31.5	5	5	5	74	
EMMA		29	5	20	34	5	5	59	69	79	5	
StA			24		1	29	29	1	1	1	1	1
N-MAM	1	1		0.5	1	1	1	1	1	1	1	1
AAEM			1	0.5								
HEAA												
YCM					20	20	20	20	20	20	20	
2,2-아조비스(2-아미다노프로판)2염산염	0.6	0.6	0.6	0.6	1	1	1	1	1	1	1	0.6
LSH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
트리프로필렌글리콜 디메틸디옥타케실암모늄클로라이드	17	17	17	17	30	30	30	30	30	30	30	17
트리메틸옥타케실암모늄클로라이드	0.6	0.6	0.6	0.6								0.6
스르비탄모노올레레이트	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	1
폴리우시에틸렌라우릴에테르	2	2	2	2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
폴리우시에틸렌라우릴에테르	2.4	2.4	2.4	2.4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.4
순수	136	136	136	136	180	180	180	180	180	180	180	136

표 중의 숫자는 중량(그램)

[0278]

[0279]

시험예 1

[0280]

제조예 1에서 조제한 고흡분 농도 20%의 톨루엔 용액 1을 다시 톨루엔으로 희석하여, 고흡분 농도 1.5%의 처리액을 조제했다. 이 처리액에 폴리에스테르 천(그레이), 나일론 천(블랙)을 침지한 후, 10초 정도, 가볍게 원심 탈수기에 걸었다. 웨트 픽업은 약 65%(폴리에스테르 천), 약 40%(나일론 천)였다. 이 처리 천을 170℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 건조, 큐어링했다. 이 처리 천을 실온에서 밤새 건조 후, 다시 170℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 열처리했다. 이와 같이 하여 처리된 시험 천을 JIS L-1092의 스프레이법에 의한 발수성 시험으로 발수성을 평가했다. 발수성의 결과를 표 3에 나타낸다.

[0281]

시험예 2 내지 7

- [0282] 제조예 2 내지 7에서 조제한 고흡분 농도 20%의 각 톨루엔 용액 2 내지 7을 시험예 1과 마찬가지로 톨루엔으로 희석하여(고흡분 농도 1.5%), 시험예 1과 마찬가지로 천을 처리하여 발수 시험을 행한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0283] 비교 시험예 1 내지 2
- [0284] 비교 제조예 1 내지 2에서 조제한 고흡분 농도 20%의 각 톨루엔 용액을 시험예 1과 마찬가지로 톨루엔으로 고흡분 농도가 1.5%로 되도록 희석하고, 시험예 1과 마찬가지로 천을 처리하여 발수 시험을 행한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0285] 시험예 8
- [0286] 제조예 8에서 조제한 고흡분 농도 20%의 수분산액 8을 다시 수돗물로 희석하여, 고흡분 농도 1.5%의 처리액을 조제한다. 이 처리액에 폴리에스테르 천(그레이), 나일론 천(블랙)을 침지한 후, 맹글에 의해 짰다. 웨트 픽업은 약 55%(폴리에스테르 천), 약 35%(나일론 천)였다. 이 처리 천을 170℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 건조, 큐어링했다.
- [0287] 이와 같이 하여 처리된 시험 천을 JIS L-1092의 스프레이법에 의한 발수성 시험으로 발수성을 평가했다. 발수성의 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0288] 또한, JIS L-0217 103에 따라, 10회 세탁한 후, 텀블러(60℃에서 30분)에서 건조된 시험 천의 발수성의 평가 결과를 마찬가지로 표 4에 나타낸다.
- [0289] 시험예 9 내지 16
- [0290] 제조예 9 내지 16에서 조제한 고흡분 농도 20%의 수 분산체를 시험예 8과 마찬가지로 고흡분 농도가 1.5%로 되도록 수돗물로 희석하여, 처리액을 조제한다. 이 처리액을 사용하여 시험예 8과 마찬가지로 천을 처리하여 발수 시험을 행한 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0291] 비교 시험예 3 내지 5
- [0292] 비교 제조예 3 내지 5에서 조제한 고흡분 농도 20%의 수 분산체를 시험예 8과 마찬가지로 고흡분 농도가 1.5%로 되도록 수돗물로 희석하여, 처리액을 조제한다. 이 처리액을 사용하여 시험예 8과 마찬가지로 천을 처리하여 발수 시험을 행한 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0293] 검염률의 측정
- [0294] 제조예 8 내지 9 및 13, 비교 제조예 3 내지 5에 대하여 검염률을 측정한 결과를 표 4에 나타낸다.

표 3

발수정	시람예 1		시람예 2		시람예 3		시람예 4		시람예 5		시람예 6		시람예 7		비교 시람예 1		비교 시람예 2	
	폴리에스테르 친(그웨이)	100	100	100	100	100	100	100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	80	80	80
나일론 친(블랙)	100	90-100	100	90-100	100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	70	80	80	

[0295]

표 4

발수성	시험예 8		시험예 9		시험예 10		시험예 11		시험예 12		시험예 13		시험예 14		시험예 15		시험예 16		비교 시험예 3		비교 시험예 4		비교 시험예 5		
	폴리에스테르 친(그레이)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)	견염률 (%)	폴리에스테르 친(블랙)
나일론 친(블랙), 세탁 10회 후	100	1.6	100	1.9	100	1.6	90-100	1.6	100	1.6	100	1.6	100	1.6	100	1.6	100	1.6	100	1.6	90	90	90	90	90
	80	1.6	80	1.9	80	1.6	80-90	1.6	80	1.6	80	1.6	80	1.6	80	1.6	80	1.6	80	1.6	70	70	70	70	70
견염률 (%)	1.6	1.9	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.7	6.7	4.2	4.2	4.2

[0296]

산업상 이용가능성

[0297]

본 발명의 발수제 조성물은, 외적 처리제(표면 처리제) 또는 내적 처리제로서 사용할 수 있다. 본 발명의 처리제는, 섬유 제품 및 석조물 등의 기재에 대하여 적합하게 사용할 수 있어, 기재에 우수한 발수성을 부여한다.