



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0163534  
(43) 공개일자 2022년12월09일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>D06M 15/277</i> (2006.01) <i>C08L 27/12</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 71/00</i> (2006.01) <i>C09D 123/28</i> (2006.01)<br/> <i>C09D 127/14</i> (2006.01) <i>C09D 133/04</i> (2006.01)<br/> <i>C09D 133/10</i> (2006.01) <i>C09D 171/00</i> (2006.01)<br/> <i>C09K 3/18</i> (2006.01) <i>D06M 15/256</i> (2006.01)<br/> <i>D06M 15/53</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>D06M 15/277</i> (2013.01)<br/> <i>C08L 27/12</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7042165(분할)<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2018년03월06일<br/>                 심사청구일자 2022년11월30일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2019-7017237<br/>                 원출원일자(국제) 2018년03월06일<br/>                 심사청구일자 2020년12월24일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년11월30일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/008628<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2018/164140<br/>                 국제공개일자 2018년09월13일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 JP-P-2017-042648 2017년03월07일 일본(JP)<br/>                 JP-P-2017-220494 2017년11월15일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 에이지씨 가부시킴가이샤<br/>                 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코</p> <p>(72) 발명자<br/>                 시오타 유키코<br/>                 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코<br/>                 아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이</p> <p>하라 히로유키<br/>                 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코<br/>                 아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **발수발유성 물품, 그 제조 방법 및 발수발유제 조성물**

(57) 요약

환경 부하가 적고, 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 우수한 발수발유성 물품 및 그 제조 방법, 그리고 발수발유성 물품의 제조에 사용되는 발수발유제 조성물 및 발수발유제 키트의 제공.

기재와, 그 기재의 표면에 부착된, 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 함불소 중합체 및 특정 함불소 에테르 화합물을 갖는 발수발유성 물품 ; 기재에 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 부착시키는 발수발유성 물품의 제조 방법 ; 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 포함하는 발수발유제 조성물 ; 함불소 중합체를 포함하는 제 1 액을 수용한 제 1 용기와, 함불소 에테르 화합물을 포함하는 제 2 액을 수용한 제 2 용기를 갖는 발수발유제 키트.

(52) CPC특허분류

*C08L 71/00* (2013.01)  
*C09D 123/28* (2013.01)  
*C09D 127/14* (2013.01)  
*C09D 133/04* (2013.01)  
*C09D 133/10* (2013.01)  
*C09D 171/00* (2013.01)  
*C09K 3/18* (2013.01)  
*D06M 15/256* (2013.01)  
*D06M 15/53* (2013.01)

(72) 발명자

**이소베 아키라**

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고  
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

**후쿠다 레이카**

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고  
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

본원 명세서에 기재된 모든 발명.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 발수발유성 물품, 그 제조 방법, 발수발유성 물품의 제조에 사용되는 발수발유제 조성물, 및 발수발유제 키트에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 물품 (섬유 기재 등) 의 표면에 발수발유성을 부여하는 방법으로는, 탄소수가 8 이상인 폴리플루오로알킬기 (이하, 폴리플루오로알킬기를  $R^F$  기라고 기재한다.) 를 갖는 단량체에 근거하는 구성 단위를 갖는 공중합체를, 매체에 분산시킨 에멀션으로 이루어지는 발수발유제 조성물을 사용하여 물품을 처리하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 그러나, 최근, EPA (미국 환경 보호청) 에 의해, 탄소수가 8 이상인 퍼플루오로알킬기 (이하, 퍼플루오로알킬기를  $R^F$  기라고 기재한다.) 를 갖는 화합물은, 환경, 생체 중에서 분해되어, 분해 생성물이 축적될 우려가 있는 점, 즉 환경 부하가 큰 점이 지적되고 있다. 그 때문에, 탄소수가 6 이하인  $R^F$  기를 갖는 단량체에 근거하는 구성 단위를 갖고, 탄소수가 8 이상인  $R^F$  기를 갖는 단량체에 근거하는 구성 단위를 가능한 한 저감한 발수발유제 조성물용의 공중합체가 요구되고 있다.

[0004] 이와 같은 공중합체를 포함하는 발수발유제 조성물을 사용하여 처리된 물품 (이하, 발수발유성 물품이라고도 기재한다.) 으로는, 예를 들어 하기 것이 제안되어 있다.

[0005] 하기 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위, 하기 단량체 (b) 에 근거하는 구성 단위 및 하기 단량체 (c) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 발수발유제 조성물을 사용하여 처리된 물품 (특허문헌 1).

[0006] 단량체 (a) : 탄소수가 6 이하인  $R^F$  기를 갖는 단량체

[0007] 단량체 (b) : 탄소수가 20 ~ 30 인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트

[0008] 단량체 (c) : 염화비닐리덴

[0009] 발수발유성 물품에는, 이 물품끼리의 스침이나 발수발유성 물품과 다른 물품의 스침이 계속되어도 발수성이 저하하지 않을 것 (마찰 내구성), 및 세탁을 거듭해도 발수성이 저하하지 않을 것 (세탁 내구성) 이 요구된다. 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 발수발유성 물품은, 마찰 내구성이나 세탁 내구성이 충분하지 않았다.

[0010] 발수발유성 물품에 내구성을 부여하는 방법으로는, 발수발유제 조성물에 폴리테트라플루오로에틸렌의 수성 분산액을 첨가하는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 2). 그러나, 이 방법으로도, 발수발유성 물품에 충분한 마찰 내구성을 부여할 수 없다.

[0011] 내마모성이 개선된 피복 기재로는, 폴리에스테르계 섬유 기재를 특정 구조의 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 피복 조성물로 피복한 피복 기재가 제안되어 있다 (특허문헌 3). 그러나, 이 피복 기재는, 발수발유성이 충분하지 않다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0012] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2008/136435호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2012/020806호

(특허문헌 0003) 일본 공표특허공보 2013-534574호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명은, 환경 부하가 적고, 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 우수한 발수발유성 물품 및 그 제조 방법, 그리고 발수발유성 물품의 제조에 사용되는 발수발유제 조성물 및 발수발유제 키트를 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명은, 하기 양태를 갖는다.
- [0015] <1> 기재와, 그 기재의 표면에 부착된, 하기 함불소 중합체 및 하기 함불소 에테르 화합물을 갖는, 발수발유성 물품.
- [0016] 함불소 중합체 : 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 중합체.
- [0017] 함불소 에테르 화합물 : 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물.
- [0018]  $A-U-W-V-B \cdots (5)$
- [0019] 단, A 및 B 는, 각각 독립적으로  $-CF_3$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)OCH_3$ ,  $-C(O)OH$ , 또는 가수분해성 실릴기이고 (단, A 및 B 의 양방이  $-C(O)OH$  가 되는 경우를 제외한다.), U 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기, 산소 원자 (단, A 가  $CF_3$ - 일 때만.) 또는 단결합이고, V 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기 또는 단결합 (단, B 가  $-CF_3$  일 때만.) 이고, W 는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 기이다.
- [0020]  $-(CF_2CF_2O)_b(CF_2O)_c(CF_2CF(CF_3)O)_d(CF(CF_3)CF_2O)_e(CF_2CF_2CF_2O)_f(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_g- \cdots (6)$
- [0021] 단, b, c, d, e, f 및 g 는, 각각 독립적으로 0 ~ 180 의 정수이고,  $b + c + d + e + f + g$  는, 5 ~ 400 의 정수이고, 각 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 결합의 순서는 한정되지 않는다.
- [0022] <2> 상기 단량체 (a) 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물인, 상기 <1> 의 발수발유성 물품.
- [0023]  $(Z-Y)_nX \cdots (1)$
- [0024] 단, Z 는, 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기, 또는 하기 식 (2) 로 나타내는 기이고, Y 는, 불소 원자를 가지지 않는 2 가 유기기 또는 단결합이고, n 은, 1 또는 2 이고, X 는, n 이 1 인 경우에는, 하기 식 (3-1) ~ (3-5) 로 나타내는 기 중 어느 것이고, n 이 2 인 경우에는, 하기 식 (4-1) ~ (4-4) 로 나타내는 기 중 어느 것이다.
- [0025]  $C_iF_{2i+1}(CH_2CF_2)_p(CF_2CF_2)_q- \cdots (2)$
- [0026] 단, i 는 1 ~ 6 의 정수이고, p 는 1 ~ 4 의 정수이고, q 는 1 ~ 3 의 정수이다.
- [0027]  $-CR=CH_2 \cdots (3-1)$
- [0028]  $-C(O)OCR=CH_2 \cdots (3-2)$
- [0029]  $-OC(O)CR=CH_2 \cdots (3-3)$
- [0030]  $-OCH_2-\phi-CR=CH_2 \cdots (3-4)$
- [0031]  $-OCH=CH_2 \cdots (3-5)$
- [0032] 단, R 은, 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자이고,  $\phi$  는 페닐렌기이다.

- [0033]  $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{CR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-1)$
- [0034]  $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{OCR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-2)$
- [0035]  $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-3)$
- [0036]  $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}- \cdots (4-4)$
- [0037] 단, R 은, 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자이고, m 은 0 ~ 4 의 정수이다.
- [0038] <3> 상기 함불소 중합체가, 추가로 하기 단량체 (b1) 에 근거하는 구성 단위 및 하기 단량체 (b2) 에 근거하는 구성 단위의 어느 일방 또는 양방을 갖는, 상기 <1> 또는 <2> 의 발수발유성 물질.
- [0039] 단량체 (b1) : 폴리플루오로알킬기를 갖지 않고, 탄소수 12 ~ 30 의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트
- [0040] 단량체 (b2) : 할로젠화올레핀
- [0041] <4> 상기 함불소 중합체가, 추가로 가교할 수 있는 관능기를 갖는 단량체 (c) 에 근거하는 구성 단위 및 기타 단량체 (d) (단량체 (a), (b1), (b2) 를 제외한다) 에 근거하는 구성 단위의 어느 일방 또는 양방을 갖는, 상기 <4> 의 발수발유성 물질.
- [0042] <5> 상기 <1> ~ <4> 중 어느 하나의 발수발유성 물품을 제조하는 방법이고, 기재에, 상기 함불소 중합체 및 상기 함불소 에테르 화합물을 부착시키는, 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0043] <6> 기재를, 상기 함불소 중합체 및 상기 함불소 에테르 화합물을 포함하는 발수발유제 조성물로 처리하는, 상기 <5> 의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0044] <7> 기재를, 상기 함불소 중합체를 포함하는 제 1 액으로 처리하고, 상기 제 1 액으로 처리된 기재, 상기 함불소 에테르 화합물을 포함하는 제 2 액으로 처리하는, 상기 <5> 의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0045] <8> 상기 제 2 액이, 대기압에 있어서의 비점 (표준 비점) 이 50 °C 이상인 함불소 용매를 포함하는, 상기 <7> 의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0046] <9> 상기 함불소 용매가, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 1-메톡시-1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로판, 1-메톡시-1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄, 1-에톡시-1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸펜탄, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로펜탄, 폴리(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜옥사이드), 1,3-비스트리플루오로메틸벤젠, 1,4-트리플루오로메틸벤젠, 트리플루오로톨루엔, 퍼플루오로벤젠 및 퍼플루오로부틸아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 <8> 의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0047] <10> 상기 함불소 중합체 100 질량부에 대한 상기 함불소 에테르 화합물의 양이, 0.1 ~ 100 질량부인, 상기 <5> ~ <9> 중 어느 하나의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0048] <11> 상기 함불소 중합체 100 질량부에 대한 상기 함불소 에테르 화합물의 양이, 30 ~ 100 질량부인, 상기 <5> ~ <10> 중 어느 하나의 발수발유성 물품의 제조 방법.
- [0049] <12> 하기 함불소 중합체 및 하기 함불소 에테르 화합물을 포함하는, 발수발유제 조성물.
- [0050] 함불소 중합체 : 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 중합체.
- [0051] 함불소 에테르 화합물 : 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물.
- [0052]  $\text{A-U-W-V-B} \cdots (5)$
- [0053] 단, A 및 B 는, 각각 독립적으로  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , 또는 가수분해성 실릴기이고 (단, A 및 B 의 양방이  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  가 되는 경우를 제외한다.), U 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기, 산소 원자 (단, A 가  $\text{CF}_3$ - 일 때만.) 또는 단결합이고, V 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기 또는 단결합 (단, B 가  $-\text{CF}_3$  일 때만.) 이고, W 는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 기이다.
- [0054]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b(\text{CF}_2\text{O})_c(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_d(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_e(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_f(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_g-$   $\cdots (6)$

- [0055] 단, b, c, d, e, f 및 g 는, 각각 독립적으로 0 ~ 180 의 정수이고, b + c + d + e + f + g 는, 5 ~ 400 의 정수이고, 각 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 결합의 순서는 한정되지 않는다.
- [0056] <13> 하기 함불소 중합체를 포함하는 제 1 액을 수용한 제 1 용기와, 하기 함불소 에테르 화합물을 포함하는 제 2 액을 수용한 제 2 용기를 갖는, 발수발유제 키트.
- [0057] 함불소 중합체 : 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 중합체.
- [0058] 함불소 에테르 화합물 : 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물.
- [0059] A-U-W-V-B . . . (5)
- [0060] 단, A 및 B 는, 각각 독립적으로 -CF<sub>3</sub>, -OH, -C(O)OCH<sub>3</sub>, -C(O)OH, 또는 가수분해성 실릴기이고 (단, A 및 B 의 양방이 -C(O)OH 가 되는 경우를 제외한다.), U 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기, 산소 원자 (단, A 가 CF<sub>3</sub>- 일 때만.) 또는 단결합이고, V 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기 또는 단결합 (단, B 가 -CF<sub>3</sub> 일 때만.) 이고, W 는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 기이다.
- [0061] -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>f</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>g</sub>- . . . (6)
- [0062] 단, b, c, d, e, f 및 g 는, 각각 독립적으로 0 ~ 180 의 정수이고, b + c + d + e + f + g 는, 5 ~ 400 의 정수이고, 각 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 결합의 순서는 한정되지 않는다.

**발명의 효과**

- [0063] 본 발명에 의하면, 환경 부하가 적고, 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 우수한 발수발유성 물품, 발수발유제 조성물, 발수발유제 키트, 및 그 제조 방법이 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0064] 본 명세서에 있어서의 용어의 의미, 및 기재의 방법은, 각각 이하와 같다.
- [0065] 「식 (1) 로 나타내는 화합물」 을 「화합물 (1)」 이라고 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물도 이것에 준하여 기재한다. 또, 「식 (2) 로 나타내는 기」 를 「기 (2)」 라고 기재한다. 다른 식으로 나타내는 기도 이것에 준하여 기재한다.
- [0066] 「(메트)아크릴레이트」 는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총칭이다.
- [0067] 「R<sup>f</sup> 기」 는 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 모두가 불소 원자로 치환된 기를 의미하고, 「R<sup>F</sup> 기」 는 알킬기의 수소 원자의 모두가 불소 원자로 치환된 기를 의미한다.
- [0068] 함불소 중합체의 「수평균 분자량 (Mn)」 및 「질량 평균 분자량 (Mw)」 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 폴리스티렌 환산으로 구한 값이다.
- [0069] 「고형분 농도」 는, 가열 전의 시료의 질량을 시료 질량으로 하고, 120 °C 의 대류식 건조기로 시료를 4 시간 건조시킨 후의 질량을 고형분 질량으로 하여, 고형분 농도 = (고형분 질량/시료 질량) × 100 에 의해 산정된다.
- [0070] <발수발유성 물품>
- [0071] 본 발명의 발수발유성 물품은, 기재와, 특정 함불소 중합체 및 특정 함불소 에테르 화합물을 갖는다. 함불소 중합체 및 특정 함불소 에테르 화합물은, 통상, 기재에 부착된 상태로 존재한다.
- [0072] 여기서, 기재란, 발수발유성 물품에 있어서의 물품 자체의 구성재를 의미한다. 기재로는, 섬유 (천연 섬유, 합성 섬유, 혼방 섬유 등), 각종 섬유 제품, 부직포, 수지, 종이, 피혁, 목재, 금속, 돌, 콘크리트, 석고, 유리 등을 들 수 있다.
- [0073] (함불소 중합체)
- [0074] 함불소 중합체는, 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는다. 함불소 중합체는, 단량체 (b1) 에 근거하는 구성 단위 및 단량체 (b2) 에 근거하는 구성 단위의 어느 일방 또는 양방을 추가로 갖는 것이 바람직하다.

- [0075] 함불소 중합체는, 필요에 따라, 단량체 (c) 에 근거하는 구성 단위 및 단량체 (d) 에 근거하는 구성 단위의 어느 일방 또는 양방을 추가로 가지고 있어도 된다.
- [0076] 단량체 (a) :
- [0077] 단량체 (a) 는, 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체이다.
- [0078] 함불소 중합체가 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 가짐으로써, 환경 부하가 적고, 또한 발수발유성이 우수한 발수발유성 물품이 얻어진다.
- [0079] 단량체 (a) 로는, 발수발유성 물품의 발수발유성이 더욱 우수한 점에서, 화합물 (1) 이 바람직하다.
- [0080]  $(Z-Y)_nX \cdots (1)$
- [0081] Z 는, 탄소수가 1 ~ 6 인  $R^F$  기, 또는 기 (2) 이다.
- [0082]  $C_iF_{2i+1}(CH_2CF_2)_p(CF_2CF_2)_q- \cdots (2)$
- [0083] 단, i 는 1 ~ 6 의 정수이고, p 는 1 ~ 4 의 정수이고, q 는 1 ~ 3 의 정수이다.
- [0084]  $R^F$  기의 탄소수는 4 ~ 6 이 바람직하다.  $R^F$  기는 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 되고, 직사슬형이 바람직하다.
- [0085] Z 로는,  $F(CF_2)_4-$ ,  $F(CF_2)_5-$ ,  $F(CF_2)_6-$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$  등을 들 수 있다.
- [0086] Y 는, 불소 원자를 가지지 않는 2 가 유기기 또는 단결합이다.
- [0087] 2 가 유기기로는, 직사슬형 혹은 분기형의 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기는, -O-, -NH-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-,  $-CD^1=CD^2-$  (단,  $D^1$ ,  $D^2$  는, 각각 수소 원자 또는 메틸기이다.),  $-\phi-C(O)O-$  (단,  $\phi$  는 페닐렌기이다.) 등을 탄소-탄소 사이에 가지고 있어도 된다.
- [0088] Y 로는,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH=CH-CH_2-$ ,  $-S-CH_2CH_2-$ ,  $-SO_2-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-OC(O)-\phi-$  등을 들 수 있다.
- [0089] n 은, 1 또는 2 이다.
- [0090] X 는, n 이 1 인 경우에는, 기 (3-1) ~ 기 (3-5) 중 어느 것이고, n 이 2 인 경우에는, 기 (4-1) ~ 기 (4-4) 중 어느 것이다.
- [0091]  $-CR=CH_2 \cdots (3-1)$
- [0092]  $-C(O)OCR=CH_2 \cdots (3-2)$
- [0093]  $-OC(O)CR=CH_2 \cdots (3-3)$
- [0094]  $-OCH_2-\phi-CR=CH_2 \cdots (3-4)$
- [0095]  $-OCH=CH_2 \cdots (3-5)$
- [0096] 단, R 은, 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자이고,  $\phi$  는 페닐렌기이다.
- [0097]  $-CH[-(CH_2)_mCR=CH_2]- \cdots (4-1)$
- [0098]  $-CH[-(CH_2)_mC(O)OCR=CH_2]- \cdots (4-2)$
- [0099]  $-CH[-(CH_2)_mOC(O)CR=CH_2]- \cdots (4-3)$
- [0100]  $-OC(O)CH=CHC(O)O- \cdots (4-4)$
- [0101] 단, R 은, 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자이고, m 은 0 ~ 4 의 정수이다. R 로는, 수소 원자, 메틸기 또는 염소 원자가 바람직하다.

- [0102] 화합물 (1) 로는, 다른 단량체와의 중합성, 함불소 중합체의 피막의 유연성, 기재에 대한 함불소 중합체의 밀착성, 매체에 대한 분산성 또는 용해성, 유화 중합의 용이성 등의 점에서, 탄소수가 바람직하게는 1 ~ 6, 보다 바람직하게는 4 ~ 6 인  $R^F$  기를 갖는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는  $\alpha$  위치가 할로겐 원자로 치환된 아크릴레이트가 바람직하다.
- [0103] 화합물 (1) 로는, Z 가 탄소수 4 ~ 6 의  $R^F$  기이고, Y 가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는  $CH_2CH_2OC(O)-\phi-$  이고, n 이 1 이고, X 가 기 (3-3) 이고, R 이 수소 원자, 메틸기 또는 염소 원자인 화합물이 특히 바람직하다.
- [0104] 화합물 (1) 의 바람직한 구체예로는,  $C_6F_{13}C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ,  $C_6F_{13}C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ,  $C_6F_{13}C_2H_4OC(O)CCl=CH_2$ ,  $C_4F_9C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ,  $C_4F_9C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ,  $C_4F_9C_2H_4OC(O)CCl=CH_2$ ,  $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)-\phi-OC(O)CH=CH_2$ ,  $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)-\phi-OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ,  $F(CF_2)_4CH_2CH_2OC(O)-\phi-OC(O)CH=CH_2$ ,  $F(CF_2)_4CH_2CH_2OC(O)-\phi-OC(O)C(CH_3)=CH_2$  를 들 수 있다.
- [0105] 단량체 (b1) :
- [0106] 단량체 (b1) 은,  $R^f$  기를 갖지 않고, 탄소수가 12 ~ 30 인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트이다. 알킬기의 탄소수가 상기 범위의 하한값 이상이면, 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우수하다. 알킬기의 탄소수가 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합 조작에 있어서의 취급이 용이하고, 수율 양호하게 함불소 중합체를 얻을 수 있다.
- [0107] 단량체 (b1) 의 알킬기의 탄소수는, 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 더욱 향상되는 점에서, 20 ~ 30 이 바람직하고, 20 ~ 24 가 보다 바람직하다.
- [0108] 단량체 (b1) 의 구체예로는, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 이코실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0109] 단량체 (b2) :
- [0110] 단량체 (b2) 는, 할로겐화올레핀이다.
- [0111] 함불소 중합체가 단량체 (b2) 에 근거하는 구성 단위를 가짐으로써, 함불소 중합체와 기재의 밀착성이 우수하기 때문에, 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 더욱 우수하다.
- [0112] 단량체 (b2) 로는, 염소화올레핀, 불소화올레핀이 바람직하다.
- [0113] 단량체 (b2) 로는, 함불소 중합체와 기재의 밀착성이 우수한 점에서, 염화비닐, 염화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴이 바람직하고, 염화비닐, 염화비닐리덴이 보다 바람직하다.
- [0114] 단량체 (c) :
- [0115] 단량체 (c) 는, 가교할 수 있는 관능기를 갖는 단량체이다.
- [0116] 함불소 중합체가 단량체 (c) 에 근거하는 구성 단위를 가짐으로써, 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 더욱 우수하다.
- [0117] 가교할 수 있는 관능기로는, 공유 결합, 이온 결합 또는 수소 결합 중 적어도 하나 이상의 결합을 갖는 관능기, 또는 그 결합의 상호 작용에 의해 가교 구조를 형성할 수 있는 관능기가 바람직하다.
- [0118] 그 관능기로는, 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우수한 점에서, 이소시아네이트기, 블록드 이소시아네이트기, 알콕시실릴기, 아미노기, 알콕시메틸아미드기, 실란올기, 암모늄기, 아미드기, 에폭시기, 수산기, 옥사졸린기, 카르복시기, 알케닐기, 술폰산기 등이 바람직하다. 특히, 에폭시기, 수산기, 블록드 이소시아네이트기, 알콕시실릴기, 아미노기, 또는 카르복시기가 바람직하다.
- [0119] 단량체 (c) 로는, (메트)아크릴레이트류, 아크릴아미드류, 비닐에테르류, 또는 비닐에스테르류가 바람직하다.
- [0120] 단량체 (c) 의 구체예로는, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트의 3,5-디메틸피라졸 부가체, 3-이소시아나토프로필(메트)아크릴레이트의 3,5-디메틸피라졸 부가체, 다이아세톤아크릴아미드, 글리시딜메타크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트의 폴리카프로락



톤에스테르, 페닐글리시딜에틸아크릴레이트톨릴렌디이소시아네이트 (AT-600, 교에이샤 화학사 제조) 또는 3-(메틸에틸케토옥심)이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실(2-하이드록시에틸메타크릴레이트)시아네이트 (테크코트 HE-6P, 교켄 화성사 제조) 가 발수발유성 물품의 세탁 내구성 및 호우 내구성이 더욱 우수한 점에서 보다 바람직하다. 그 중에서도, N-메틸올(메트)아크릴아미드, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트의 3,5-디메틸피라졸 부가체, 또는 3-이소시아나토프로필(메트)아크릴레이트의 3,5-디메틸피라졸 부가체, 또는 3-클로로-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

- [0121] 단량체 (d) :
- [0122] 단량체 (d) 는, 단량체 (a), 단량체 (b1), 단량체 (b2) 및 단량체 (c) 를 제외한 단량체이다.
- [0123] 단량체 (d) 로는, 하기 화합물을 들 수 있다.
- [0124] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부텐, 이소프렌, 부타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 비닐에틸렌, 펜텐, 에틸-2-프로필렌, 부틸에틸렌, 시클로헥실프로필에틸렌, 데실에틸렌, 도데실에틸렌, 헥센, 이소헥실에틸렌, 네오펜틸에틸렌, (1,2-디에톡시카르보닐)에틸렌, (1,2-디프로폭시카르보닐)에틸렌, 메톡시에틸렌, 에톡시에틸렌, 부톡시에틸렌 등의 비닐알킬에테르, 2-메톡시프로필렌, 펜틸옥시에틸렌, 시클로펜타노일옥시에틸렌, 시클로펜틸아세톡시에틸렌, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 헥실스티렌, 옥틸스티렌, 노닐스티렌, 클로로프렌.
- [0125] N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, 비닐알킬케톤, 벤질(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 시클로도데실아크릴레이트, 3-에톡시프로필아크릴레이트, 메톡시-부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 1,3-디메틸부틸아크릴레이트, 2-메틸펜틸아크릴레이트, 아지리디닐에틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실폴리옥시알킬렌(메트)아크릴레이트, 폴리옥시알킬렌디(메트)아크릴레이트.
- [0126] 크로톤산알킬에스테르, 말레산디옥틸 등의 말레산알킬에스테르, 푸마르산알킬에스테르, 시트라콘산알킬에스테르, 메사콘산알킬에스테르, 트리알릴시아누레이드, 아세트산알릴, N-비닐카르바졸, 말레이미드, N-메틸말레이미드, 측사슬에 실리콘을 갖는 (메트)아크릴레이트, 우레탄 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트, 말단이 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인 폴리옥시알킬렌 사슬을 갖는 (메트)아크릴레이트, 알킬렌디(메트)아크릴레이트 등.
- [0127] 함불소 중합체로는, 발수발유성 물품의 발수발유성, 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우수한 점에서, 하기 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위와 하기 단량체 (b) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0128] 단량체 (a) : 탄소수 4 ~ 6 의 R<sup>F</sup> 기를 갖는 (메트)아크릴레이트.
- [0129] 단량체 (b) : 베헤닐(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 염화비닐 및 염화비닐리텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종.
- [0130] 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위의 비율은, 발수발유성 물품의 발수발유성이 우수하기 때문에, 함불소 중합체를 구성하는 모든 단량체에 근거하는 구성 단위 (100 질량%) 중, 5 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0131] 단량체 (b1) 에 근거하는 구성 단위의 비율은, 발수발유성 물품의 발수발유성, 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우수하기 때문에, 함불소 중합체를 구성하는 모든 단량체에 근거하는 구성 단위 (100 질량%) 중, 0 ~ 95.0 질량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 90.0 질량% 가 보다 바람직하며, 3 ~ 89.0 질량% 가 더욱 바람직하고, 3 ~ 86.9 질량% 가 가장 바람직하다.
- [0132] 단량체 (b2) 에 근거하는 구성 단위의 비율은, 발수발유성 물품의 발수발유성 및 내구성이 우수하기 때문에, 함불소 중합체를 구성하는 모든 단량체에 근거하는 구성 단위 (100 질량%) 중, 0 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 45 질량% 가 보다 바람직하며, 3 ~ 35 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0133] 단량체 (c) 에 근거하는 구성 단위의 비율은, 발수발유성 물품의 발수발유성, 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우수하기 때문에, 함불소 중합체를 구성하는 모든 단량체에 근거하는 구성 단위 (100 질량%) 중, 0 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0134] 단량체 (d) 에 근거하는 구성 단위의 비율은, 발수발유성 물품의 발수발유성, 세탁 내구성 및 호우 내구성이 우

수하기 때문에, 함불소 중합체를 구성하는 모든 단량체에 근거하는 구성 단위 (100 질량%) 중, 0 ~ 35 질량% 가 바람직하고, 0 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

- [0135] 본 발명에 있어서의 단량체에 근거하는 구성 단위의 비율은, 함불소 중합체의 제조 시의 단량체의 주입량에 기초하여 산출된다.
- [0136] 함불소 중합체의 Mw 는, 8000 ~ 1000000 이 바람직하고, 10000 ~ 800000 이 보다 바람직하다. 그 Mw 가 상기 범위 내이면, 발수성과 발유성을 모두 충분히 발현할 수 있다.
- [0137] 함불소 중합체의 Mn 은, 3000 ~ 800000 이 바람직하고, 5000 ~ 600000 이 보다 바람직하다. 그 Mn 이 상기 범위 내이면, 발수성과 발유성을 모두 충분히 발현할 수 있다.
- [0138] (함불소 에테르 화합물)
- [0139] 함불소 에테르 화합물은, 복수의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위로 이루어지는 퍼플루오로폴리에테르 사슬을 갖는 화합물이다.
- [0140] 함불소 에테르 화합물로는, 발수발유성 물품의 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성의 점에서, 화합물 (5) 가 바람직하다.
- [0141] A-U-W-V-B ··· (5)
- [0142] A 및 B 는, 각각 독립적으로 -CF<sub>3</sub>, -OH, -C(O)OCH<sub>3</sub>, -C(O)OH, 또는 가수분해성 실릴기이다 (단, A 및 B 의 양방이 -C(O)OH 가 되는 경우를 제외한다.). A 및 B 로는, 세탁 내구성 및 마찰 내구성의 점에서, -CF<sub>3</sub> 또는 COOCH<sub>3</sub> 가 바람직하고, -CF<sub>3</sub> 가 보다 바람직하다.
- [0143] 가수분해성 실릴기로는, -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -SiCl<sub>3</sub>, -Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 또는 -Si(NCO)<sub>3</sub> 가 바람직하다. 제조에 있어서의 취급 용이함의 점에서, -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 가 특히 바람직하다.
- [0144] U 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기, 산소 원자 (단, A 가 CF<sub>3</sub>- 일 때만.) 또는 단결합이다. 2 가 유기기로는, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O- 등을 들 수 있다.
- [0145] V 는, 불소 원자를 가져도 되는 2 가 유기기 또는 단결합 (단, B 가 -CF<sub>3</sub> 일 때만.) 이다. 2 가 유기기로는, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- 등을 들 수 있다.
- [0146] W 는, 하기 기 (6) 이다.
- [0147] -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>f</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>g</sub>- ··· (6)
- [0148] 단, b, c, d, e, f 및 g 는, 각각 독립적으로 0 ~ 180 의 정수이고, b + c + d + e + f + g 는, 5 ~ 400 의 정수이다.
- [0149] 또한, 각 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 결합의 순서는 한정되지 않고, 랜덤이어도 되고, 블록이어도 되고, 교호여도 된다. 또, 화합물 (5) 가 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 수만이 상이한 동종의 화합물의 혼합물인 경우에는, b, c, d, e, f 및 g 는 평균값으로 나타낸다.
- [0150] 화합물 (5) 로는, 발수발유성 물품의 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 우수한 점에서, 하기 식 (5-a) ~ (5-e) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.
- [0151] A<sub>1</sub>-U<sub>1</sub>-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>-V<sub>1</sub>-B<sub>1</sub> ··· (5-a)
- [0152] 단, b + c = 5 ~ 200 이고, A<sub>1</sub> 은 -CF<sub>3</sub> 또는 OH 이고, U<sub>1</sub> 은 -O- 또는 CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O- 이고, V<sub>1</sub> 은 단결합, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 또는 CF<sub>2</sub>- 이고, B<sub>1</sub> 은 -CF<sub>3</sub>, -OH 또는 C(O)OCH<sub>3</sub> 이다.
- [0153] A<sub>2</sub>-U<sub>2</sub>-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>-V<sub>2</sub>-B<sub>2</sub> ··· (5-b)
- [0154] 단, e + c = 5 ~ 100 이고, A<sub>2</sub> 는 -CF<sub>3</sub> 이고, U<sub>2</sub> 는 -O- 이고, V<sub>2</sub> 는 단결합이고, B<sub>2</sub> 는 -CF<sub>3</sub> 이다.

- [0155]  $A_3-U_3-(CF_2CF_2O)_b(CF(CF_3)CF_2O)_e-V_3-B_3 \cdots (5-c)$
- [0156] 단,  $b + e = 5 \sim 100$  이고,  $A_3$  은  $-CF_3$  이고,  $U_3$  은 단결합이고,  $V_3$  은  $-CF_2-$  이고,  $B_3$  은  $-CF_3$  이다.
- [0157]  $A_4-U_4-(CF_2CF_2O)_b(CF_2CF_2CF_2O)_f-V_4-B_4 \cdots (5-d)$
- [0158] 단,  $b + f = 5 \sim 100$  이고,  $A_4$  는  $-CF_3$  이고,  $U_4$  는 단결합이고,  $V_4$  는  $-CF_2-$  이고,  $B_4$  는  $-CF_3$  이다.
- [0159]  $A_5-U_5-(CF_2CF_2O)_b(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_x-V_5-B_5 \cdots (5-e)$
- [0160] 단,  $b + x = 1 \sim 400$  이고,  $A_5$  는  $-CF_3$  이고,  $U_5$  는  $-O-$  이고,  $V_5$  는  $-CF_2CF_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2CF_2C(O)NH(CH_2)_3-$ ,  $-CF_2CF_2CF_2(CH_2)_2-$ , 또는  $CF_2CF_2CF_2(CH_2)_3-$  이고,  $B_5$  는  $-C(O)OCH_3$  또는  $Si(OCH_3)_3$  이다.
- [0161] 화합물 (5) 의 구체예로는, 발수발유성 물품의 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성의 점에서, 화합물 (5-1) (Solvay 사 제조, Fomblin (상품명) M03, M15, M60, M100 등), 화합물 (5-2) (Solvay 사 제조, Fomblin (상품명) D2, Fluorolink (상품명) D4000 등), 화합물 (5-3) (Solvay 사 제조, Fomblin (상품명) YR1800 등), 화합물 (5-4) (DuPont 사 제조, Krytox (상품명) 시리즈), 화합물 (5-5) (다이킨 공업사 제조, 덴넵 (상품명) S20, S65, S200 등), 화합물 (5-6), 화합물 (5-7), 화합물 (5-8), 화합물 (5-9), 화합물 (5-10), 화합물 (5-11), 화합물 (5-12) 가 바람직하다.
- [0162]  $CF_3-O-[(CF_2CF_2O)_b(CF_2O)_c]-CF_3$  ( $b + c = 40 \sim 180$ ,  $b/c = 0.5 \sim 2$ )  $\cdots (5-1)$
- [0163]  $HO-CH_2CF_2O-[(CF_2CF_2O)_b(CF_2O)_c]-CF_2CH_2-OH$  ( $b + c = 40 \sim 180$ ,  $b/c = 0.5 \sim 2$ )  $\cdots (5-2)$
- [0164]  $CF_3-O-[(CF(CF_3)CF_2O)_e(CF_2O)_c]-CF_3$  ( $e + c = 8 \sim 45$ ,  $e/c = 20 \sim 1000$ )  $\cdots (5-3)$
- [0165]  $CF_3-CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_{e-1}-CF_2-CF_3$  ( $e = 10 \sim 60$ )  $\cdots (5-4)$
- [0166]  $CF_3-CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_f-CF_2-CF_3$  ( $f = 10 \sim 60$ )  $\cdots (5-5)$
- [0167]  $CF_3-O-(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)_xCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-C(O)OCH_3$  ( $x = 2 \sim 199$ )  $\cdots (5-6)$
- [0168]  $CF_3-O-[(CF_2CF_2O)_b(CF_2O)_c]-CF_2-C(O)OCH_3$  ( $b + c = 40 \sim 180$ ,  $b/c = 0.5 \sim 2$ )  $\cdots (5-7)$
- [0169]  $CF_3-O-(CF_2CF_2O)_g(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_hCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2O(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$  ( $g, h : 2$  이상의 정수)  $\cdots (5-8)$
- [0170]  $CF_3-O-(CF_2CF_2O)_g(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_hCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$  ( $g, h : 2$  이상의 정수)  $\cdots (5-9)$
- [0171]  $CF_3-O-(CF_2CF_2O)_g(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_hCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2C(O)NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$  ( $g, h : 2$  이상의 정수)  $\cdots (5-10)$
- [0172]  $CF_3-O-(CF_2CF_2O)_g(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_hCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2(CH_2)_2-Si(OCH_3)_3$  ( $g, h : 2$  이상의 정수)  $\cdots (5-11)$
- [0173]  $CF_3-O-(CF_2CF_2O)_g(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_hCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$  ( $g, h : 2$  이상의 정수)  $\cdots (5-12)$
- [0174] 함불소 에테르 화합물의 Mn 은, 1000 ~ 50000 이 바람직하다. 함불소 에테르 화합물의 Mn 이 상기 범위 내이면, 발수발유성 물품의 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 더욱 우수하다.
- [0175] 이상 설명한 본 발명의 발수발유성 물품에 있어서는, 탄소수가 1 ~ 6 인 퍼플루오로알킬기를 갖는 단량체 (a) 에 근거하는 구성 단위를 갖는 함불소 중합체를 가지므로, 환경 부하가 적고, 또한 발수발유성이 우수하다. 또, 함불소 에테르 화합물을 또한 가지므로, 세탁이나 마찰을 했을 때의 섬유끼리가 스치는 것에 의해 발생하는 함불소 중합체에 대한 부하를, 함불소 에테르 화합물이 저하시켜, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성이 우수하다. 또, 함불소 중합체가 단량체 (b1) 에 근거하는 구성 단위 또는 단량체 (b2) 에 근거하는 구성 단위를 또한 가지면, 호우 내구성도 우수하다.
- [0176] <발수발유성 물품의 제조 방법>
- [0177] 본 발명의 발수발유성 물품은, 기재에, 상기 서술한 특정 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 부착시키는 방법에 의해 제조된다.

- [0178] 본 발명의 제조 방법으로는, 하기 1 단 가공 또는 2 단 가공을 들 수 있고, 발수발유성 물품의 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서, 2 단 가공이 바람직하다.
- [0179] 1 단 가공 : 기재를, 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 포함하는 발수발유제 조성물로 처리하여, 기재에, 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 부착시키는 방법.
- [0180] 2 단 가공 : 기재를, 함불소 중합체를 포함하는 제 1 액으로 처리하고, 제 1 액으로 처리된 기재를, 함불소 에테르 화합물을 포함하는 제 2 액으로 처리하여, 기재에, 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물을 부착시키는 방법.
- [0181] (1 단 가공)
- [0182] 발수발유제 조성물로는, 후술하는 본 발명의 발수발유제 조성물을 사용한다.
- [0183] 기재를 발수발유제 조성물로 처리하는 방법으로는, 예를 들어 발수발유제 조성물을 기재에 도포, 분무 또는 침지한 후, 기재를 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0184] 발수발유제 조성물 중의 함불소 에테르 화합물의 양은, 발수성의 마찰 내구성의 점에서, 발수발유제 조성물 중의 함불소 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 발수성의 세탁 내구성의 점에서, 5 ~ 100 질량부가 보다 바람직하며, 30 ~ 100 질량부가 더욱 바람직하다. 함불소 에테르 화합물의 양이 상기 범위 내이면, 발수발유성 물품의 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성의 밸런스가 우수하다.
- [0185] (2 단 가공)
- [0186] 제 1 액으로는, 후술하는 발수발유제 키트에 있어서의 제 1 액과 동일한 것을 사용한다. 또, 제 2 액으로는, 후술하는 발수발유제 키트에 있어서의 제 2 액과 동일한 것을 사용한다.
- [0187] 2 단 가공에 있어서의 1 단계의 처리 방법으로는, 예를 들어, 제 1 액을 기재에, 도포, 분무 또는 침지한 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0188] 2 단 가공에 있어서의 2 단계의 처리 방법으로는, 예를 들어, 제 1 액으로 처리된 기재에, 제 2 액을 도포, 분무 또는 침지한 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0189] 제 2 액 중의 함불소 에테르 화합물의 양은, 발수성의 마찰 내구성의 점에서, 제 1 액 중의 함불소 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 발수성의 세탁 내구성의 점에서, 5 ~ 100 질량부가 보다 바람직하며, 30 ~ 100 질량부가 더욱 바람직하다. 함불소 에테르 화합물의 양이 상기 범위 내이면, 발수발유성 물품의 발수발유성, 발수성의 세탁 내구성 및 발수성의 마찰 내구성의 밸런스가 우수하다.
- [0190] < 발수발유제 조성물 >
- [0191] 본 발명의 발수발유제 조성물은, 상기 서술한 특정 함불소 중합체 및 특정 함불소 에테르 화합물을 포함한다. 본 발명의 발수발유제 조성물은, 필요에 따라, 매체, 계면 활성제, 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0192] 본 발명의 발수발유제 조성물에 있어서는, 환경 부하가 적은 점에서, 함불소 중합체 및 함불소 에테르 화합물이 매체 중에 입자로서 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [0193] 본 발명의 발수발유제 조성물 중의 고형분 농도는, 상기 서술한 1 단 가공에 사용할 때는, 발수발유제 조성물 (100 질량%) 중, 0.2 ~ 7 질량% 가 바람직하고, 0.2 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0194] (매체)
- [0195] 매체로는, 물, 알코올, 글리콜, 글리콜에테르, 글리콜에스테르, 할로겐 화합물, 탄화수소, 케톤, 에스테르, 에테르, 질소 화합물 등을 들 수 있고, 용해성, 취급의 용이함의 점에서, 물, 알코올, 글리콜, 글리콜에테르 및 글리콜에스테르로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 매체가 바람직하다.
- [0196] 매체는, 1 종을 단독으로도, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 매체를 2 종 이상 혼합하여 사용하는 경우, 물과 다른 매체를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 혼합한 매체를 사용함으로써, 함불소 중합체의 용해성, 분산성의 제어가 용이하여, 가공 시에 있어서의 기재에 대한 침투성, 젖음성, 용매 건조 속도 등의 제어가 용이하다.
- [0197] 본 발명의 발수발유제 조성물은, 함불소 중합체를 20 질량% 포함하는 조성물로 한 경우에, 물 이외의 다른 매

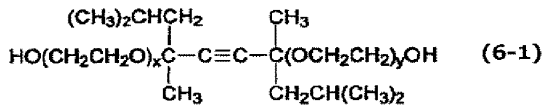
체를 0 ~ 40 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 1 ~ 20 질량% 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0198] (계면 활성제)
- [0199] 계면 활성제로는, 탄화수소계 계면 활성제 또는 불소계 계면 활성제를 들 수 있고, 각각, 아니온성 계면 활성제, 논이온성 계면 활성제, 카티온성 계면 활성제, 또는 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.
- [0200] 계면 활성제로는, 첨가제와의 상용성의 점에서는, 논이온성 계면 활성제와 양쪽성 계면 활성제의 병용이 바람직하고, 함불소 중합체의 안정성의 점에서는, 논이온성 계면 활성제의 단독 사용, 또는 논이온성 계면 활성제와 카티온성 계면 활성제의 병용이 바람직하다.
- [0201] 논이온성 계면 활성제와 카티온성 계면 활성제의 비 (논이온성 계면 활성제/카티온성 계면 활성제) 는, 97/3 ~ 40/60 (질량비) 이 바람직하다.
- [0202] 논이온성 계면 활성제로는, 국제 공개 제2010/047258호, 국제 공개 제2010/123042호에 기재된 계면 활성제 s1 ~ s6 으로 이루어지는 군, 및 일본 특허 제5569614호에 기재된 아미드아민 계면 활성제에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.
- [0203] 계면 활성제가 카티온성 계면 활성제를 포함하는 경우, 그 카티온성 계면 활성제로는, 국제 공개 제2010/047258호, 국제 공개 제2010/123042호에 기재된 계면 활성제 s7 이 바람직하다.
- [0204] 계면 활성제가 양쪽성 계면 활성제를 포함하는 경우, 그 양쪽성 계면 활성제로는, 국제 공개 제2010/047258호, 국제 공개 제2010/123042호에 기재된 계면 활성제 s8 이 바람직하다.
- [0205] 또, 계면 활성제로서, 국제 공개 제2010/047258호, 국제 공개 제2010/123042호에 기재된 계면 활성제 s9 (고분자 계면 활성제) 를 사용해도 된다.
- [0206] 계면 활성제의 바람직한 양태는, 국제 공개 제2010/047258호, 국제 공개 제2010/123042호에 기재된 바람직한 양태와 동일하다.
- [0207] 논이온성 계면 활성제의 바람직한 구체예로는, 하기 것을 들 수 있다.
- [0208]  $C_{18}H_{37}O[CH_2CH(CH_3)O]_2-(CH_2CH_2O)_{30}H$
- [0209]  $C_{18}H_{35}O-(CH_2CH_2O)_{26}H$
- [0210]  $C_{18}H_{35}O-(CH_2CH_2O)_{30}H$
- [0211]  $C_{18}H_{35}O-(CH_2CH_2O)_{13}H$
- [0212]  $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{50}H$
- [0213]  $C_{16}H_{33}O[CH_2CH(CH_3)O]_5-(CH_2CH_2O)_{20}H$
- [0214]  $C_{12}H_{25}O[CH_2CH(CH_3)O]_2-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0215]  $(C_8H_{17})(C_6H_{13})CHO-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0216]  $C_{10}H_{21}O[CH_2CH(CH_3)O]_2-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0217]  $C_6F_{13}CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0218]  $C_6F_{13}CH_2CH_2O[CH_2CH(CH_3)O]_2-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0219]  $C_4F_9CH_2CH_2O[CH_2CH(CH_3)O]_2-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0220]  $HO-(CH_2CH_2O)_{15}-(C_3H_6O)_{35}-(CH_2CH_2O)_{15}H$
- [0221]  $HO-(CH_2CH_2O)_8-(C_3H_6O)_{35}-(CH_2CH_2O)_8H$
- [0222]  $HO-(CH_2CH_2O)_9-(C_3H_6O)_{20}-(CH_2CH_2O)_9H$

[0223] HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>45</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>17</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>45</sub>H

[0224] HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>34</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>28</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>34</sub>

[0225] [화학식 1]



[0226]

[0227] 단, x 및 y 는, 각각 0 ~ 100 의 정수이다.

[0228] 화합물 (6-1) 로는, x 및 y 가 0 인 화합물, x 와 y 의 합이 평균 1 ~ 4 인 화합물, 또는 x 와 y 의 합이 평균 10 ~ 30 인 화합물이 바람직하다.

[0229] 카티온성 계면 활성제의 바람직한 구체예로는, 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드, 스테아릴디메틸모노에틸암모늄에틸황산염, 스테아릴모노메틸디(폴리에틸렌글리콜)암모늄클로라이드, 플루오로헥실트리메틸암모늄클로라이드, 디(우지알킬)디메틸암모늄클로라이드, 디메틸모노코코넛아민아세트산염, 일본 특허 제5569614호에 기재된 아미드아민제4급암모늄염 등을 들 수 있다.

[0230] 양쪽성 계면 활성제의 바람직한 구체예로는, 도데실베타인, 스테아릴베타인, 도데실카르복시메틸하이드록시에틸이미다졸리늄베타인, 도데실디메틸아미노아세트산베타인, 지방산 아미도프로필디메틸아미노아세트산베타인 등을 들 수 있다.

[0231] 계면 활성제의 함계량은, 함불소 중합체 (100 질량부) 에 대해, 1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 2 ~ 8 질량부가 보다 바람직하다.

[0232] (첨가제)

[0233] 첨가제로는, 킴투제 (아세틸렌기를 중앙에 갖고 좌우 대칭의 구조를 한 비이온성 계면 활성제나, 니치유사 제조 디스파놀 시리즈 등), 소포제 (닛신 화학 공업사 제조 올핀 시리즈, 토오레 다우코닝사 제조 FS 안티폼 시리즈 등), 흡수제, 대전 방지제 (명성 화학사 제조 디렉톨 시리즈 등), 주름 방지제, 질감 조정제, 조막 보조제, 수용성 고분자 (친수성 폴리에스테르 및 그 유도체, 친수성 폴리에틸렌글리콜 및 그 유도체, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올 등), 콜로이드 실리카 (닛산 화학 공업사 제조 스노우 텍스 (상품명) 시리즈, ADEKA 사 제조 아테라이트 시리즈 등), pH 조정제 (디에탄올아민, 트리에탄올아민, 아세트산, 시트르산 등), 가교제, 열 경화 촉매, 가교 촉매, 합성 수지, 섬유 안정제, 비불소의 발수제, 상기 함불소 공중합체 이외의 불소계 공중합체 등을 들 수 있다.

[0234] 가교제로는, 이소시아네이트계, 멜라민계, 카르보다이미드계 및 옥사졸린계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교제가 바람직한 이소시아네이트계 가교제의 구체예로는, 방향족 블록 타입 이소시아네이트계, 지방족 블록 타입 이소시아네이트계, 방향족 비블록 타입 이소시아네이트계, 지방족 비블록 타입 이소시아네이트계 등을 들 수 있다. 이들 이소시아네이트계 가교제는, 계면 활성제에 의해 유화된 수분산형, 또는 친수기를 가진 자기 수분산형이 바람직하다.

[0235] 멜라민계 가교제로는, 우레아 또는 멜라민포름알데하이드의 축합물 또는 예비 축합물, 메틸올-디하이드록시에틸렌-우레아 및 그 유도체, 우론, 메틸올-에틸렌-우레아, 메틸올-프로필렌-우레아, 메틸올-트리아존, 디시안디아미드-포름알데하이드의 축합물, 메틸올-카르바메이트, 메틸올-(메트)아크릴아미드, 이들의 중합체 등을 들 수 있다.

[0236] 카르보다이미드계 가교제는, 분자 중에 카르보다이미드기를 갖는 폴리머이고, 기재 또는 발수발유제 조성물 중의 카르복시기, 아미노기, 활성 수소기와 우수한 반응성을 나타내는 가교제이다.

[0237] 옥사졸린계 가교제는, 분자 중에 옥사졸린기를 갖는 폴리머이고, 기재 또는 발수발유제 조성물 중의 카르복시기와 우수한 반응성을 나타내는 가교제이다.

[0238] 또, 기타 가교제로는, 디비닐술폰, 폴리아미드 및 그 카티온 유도체, 폴리아민 및 그 카티온 유도체, 디글리시딜글리세롤 등의 에폭시 유도체, (에폭시-2,3-프로필)트리메틸암모늄클로라이드, N-메틸-N-(에폭시-2,3-프로필)모르폴리늄클로라이드 등의 할라이드 유도체, 이소프탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 세바크산

다하이드라지드, 도데칸이산다하이드라지드, 1,6-헥사메틸렌비스(N,N-디메틸세미카르바지드), 1,1,1',1'-테트라메틸-4,4'-(메틸렌-디-과라-페닐렌)디세미카르바지드, 스피로글리콜, 에틸렌글리콜의 클로로메틸에테르의 피리디늄염, 폴리아민-폴리아미드-에피클로하이드린 수지, 폴리비닐알코올 또는 그 유도체, 폴리아크릴아미드 또는 그 유도체, 글리옥살 수지계 주름 방지제 등을 들 수 있다.

[0239] 본 발명의 발수발유제 조성물 중에, 펠라민계 가교제 또는 글리옥살 수지계주름 방지제를 함유시키는 경우에는, 촉매를 함유시키는 것이 바람직하다. 바람직한 촉매로는, 무기 아민염, 유기 아민염 등을 들 수 있다. 무기 아민염으로는, 염화암모늄 등을 들 수 있다. 유기 아민염으로는, 아미노알코올염산염, 세미카르바지드 염산염 등을 들 수 있다. 아미노알코올염산염으로는, 모노에탄올아민염산염, 디에탄올아민염산염, 트리에탄올염산염, 2-아미노-2-메틸프로판올염산염 등을 들 수 있다.

[0240] (발수발유제 조성물의 제조 방법)

[0241] 본 발명의 발수발유제 조성물은, 예를 들어, 함불소 중합체 조성물과 함불소 에테르 조성물을 혼합하고, 필요에 따라 상기 첨가제를 첨가함으로써 제조할 수 있다.

[0242] (함불소 중합체 조성물)

[0243] 함불소 중합체 조성물은, 함불소 중합체와, 매체와, 계면 활성제와, 필요에 따라 첨가제를 포함한다. 본 발명의 발수발유제 조성물의 제조에 사용하는 함불소 중합체 조성물로는, 환경 부하가 적은 점에서, 함불소 중합체의 에멀션이 바람직하다.

[0244] 함불소 중합체 조성물은, 예를 들어, 하기 방법 (i) 또는 방법 (ii) 로 제조할 수 있다.

[0245] 방법 (i) : 계면 활성제 및 중합 개시제의 존재하, 매체 중에서 단량체 (a) 와, 필요에 따라 단량체 (b1), 단량체 (b2), 단량체 (c) 및 단량체 (d) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 단량체 성분을 중합하여 함불소 중합체의 용액, 분산액 또는 에멀션을 얻은 후, 필요에 따라, 다른 매체, 다른 계면 활성제, 첨가제를 첨가하는 방법.

[0246] 방법 (ii) : 계면 활성제 및 중합 개시제의 존재하, 매체 중에서 단량체 (a) 와, 필요에 따라 단량체 (b1), 단량체 (b2), 단량체 (c) 및 단량체 (d) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 단량체 성분을 중합하여 함불소 중합체의 용액, 분산액 또는 에멀션을 얻은 후, 함불소 중합체를 분리하고, 함불소 중합체에 매체, 계면 활성제, 필요에 따라 첨가제를 첨가하는 방법.

[0247] 중합법으로는, 분산 중합법, 유화 중합법, 현탁 중합법 등을 들 수 있다.

[0248] 함불소 중합체 조성물의 제조 방법으로는, 계면 활성제 및 중합 개시제의 존재하, 수계 매체 중에서 단량체 성분을 유화 중합하여 함불소 중합체의 에멀션을 얻는 방법이 바람직하다. 함불소 중합체의 수율이 향상되는 점에서, 유화 중합 전에, 단량체 성분, 계면 활성제 및 수계 매체로 이루어지는 혼합물을 전(前)유화하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 단량체 성분, 계면 활성제 및 수계 매체로 이루어지는 혼합물을, 호모 믹서 또는 고압 유화기로 혼합 분산한다.

[0249] 중합 개시제로는, 열 중합 개시제, 광 중합 개시제, 방사선 중합 개시제, 라디칼 중합 개시제, 이온성 중합 개시제 등을 들 수 있고, 수용성 또는 유용성의 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 라디칼 중합 개시제로는, 아조계 중합 개시제, 과산화물계 중합 개시제, 레독스계 개시제 등의 범용의 개시제가, 중합 온도에 따라 사용된다. 라디칼 중합 개시제로는, 아조계 화합물이 특히 바람직하고, 수계 매체 중에서 중합을 실시하는 경우, 아조계 화합물의 염이 보다 바람직하다. 중합 온도는 20 ~ 150 °C 가 바람직하다.

[0250] 단량체 성분의 중합 시에는, 분자량 조정제를 사용해도 된다. 분자량 조정제로는, 방향족계 화합물, 메르캅토알코올류 또는 메르캅탄류가 바람직하고, 알킬메르캅탄류가 특히 바람직하다. 분자량 조정제로는, 메르캅토에탄올, 메르캅토글리세롤, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 스테아릴메르캅탄, α-메틸스티렌 다이머 (CH<sub>2</sub>=C(Ph)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph. 단, Ph 는 페닐기이다.) 등을 들 수 있다.

[0251] 단량체 (a) ~ (d) 의 비율은, 중합 후에 잔존하는 단량체가 거의 검출되지 않는 점에서, 각각 상기 서술한 단량체 (a) ~ (d) 에 근거하는 구성 단위의 비율과 동일하고, 바람직한 비율도 동일하다.

[0252] 함불소 중합체 조성물에 있어서는, 함불소 중합체가 매체 중에 입자로서 분산되어 있는 것이 바람직하다. 함불소 중합체의 평균 입자경은, 10 ~ 1000 nm 가 바람직하고, 10 ~ 500 nm 가 보다 바람직하며, 50 ~ 300 nm 가 특히 바람직하다. 평균 입자경이 그 범위이면, 계면 활성제 등을 다량으로 사용할 필요가 없고, 발수

발유성이 양호하고, 염색된 포백류를 처리한 경우에 탈색이 발생하지 않고, 매체 중에서 분산 입자가 안정적으로 존재할 수 있어 침강하는 일이 없다. 또한, 본 발명에 있어서는, 함불소 중합체의 평균 입자경은, 동적 광 산란 장치에 의해 측정한다.

- [0253] 함불소 중합체 조성물의 고형분 농도는, 그 제조 직후에는, 함불소 중합체 조성물 (100 질량%) 중, 25 ~ 40 질량% 가 바람직하다.
- [0254] (함불소 에테르 조성물)
- [0255] 함불소 에테르 조성물은, 함불소 에테르 화합물과 매체를 포함한다. 함불소 에테르 조성물로는, 함불소 에테르 화합물의 용액 또는 분산액을 들 수 있다. 발수발유제 조성물의 제조에 사용하는 함불소 에테르 조성물로는, 환경 부하를 적게 기재에 가공할 수 있는 점에서, 함불소 에테르 화합물의 수성 분산액이 바람직하다. 함불소 에테르 화합물의 수성 분산액은, 예를 들어 함불소 에테르 화합물, 계면 활성제, 및 수계 매체로 이루어지는 혼합물을, 호모 믹서 또는 고압 유회기로 혼합 분산함으로써 조제된다.
- [0256] 함불소 에테르 조성물에 있어서의 매체로는, 물, 알코올, 케톤, 에스테르, 에테르 등의 유기 용매, 함불소 용매 또는 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 함불소 에테르 조성물에 있어서의 매체로는, 환경 부하가 적은 점에서 물이 바람직하고, 함불소 중합체 조성물과의 혼합성의 점에서는, 함불소 중합체 조성물에 포함되는 매체와 혼합하기 쉬운 것이 적절히 선택되는 것이 바람직하다.
- [0257] <발수발유제 키트>
- [0258] 본 발명의 발수발유제 키트는, 상기 서술한 특정 함불소 중합체를 포함하는 제 1 액을 수용한 제 1 용기와, 함불소 에테르 화합물을 포함하는 제 2 액을 수용한 제 2 용기를 갖는다.
- [0259] (제 1 액)
- [0260] 제 1 액으로는, 상기 서술한 함불소 중합체 조성물을 들 수 있다. 제 1 액으로는, 환경 부하를 적게 기재에 가공할 수 있는 점에서, 유회 중합법으로 얻어진 함불소 중합체의 에멀션이 바람직하다.
- [0261] 제 1 액을 상기 서술한 2 단 가공의 1 단계에 사용할 때에는, 함불소 중합체의 에멀션으로 이루어지는 제 1 액을 추가로 매체로 희석하고, 필요에 따라 첨가제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0262] 제 1 액의 고형분 농도는, 제 1 용기에 수용된 상태에서는, 제 1 액 (100 질량%) 중, 25 ~ 40 질량% 가 바람직하다.
- [0263] 제 1 액의 고형분 농도는, 상기 서술한 2 단 가공의 1 단계에 사용할 때에는, 제 1 액 (100 질량%) 중, 0.2 ~ 7 질량% 가 바람직하고, 0.2 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0264] (제 2 액)
- [0265] 제 2 액으로는, 상기 서술한 함불소 에테르 조성물을 들 수 있다. 제 2 액으로는, 취급의 용이함, 초기의 발수성 및 발유성 유지의 용이함의 점에서, 함불소 에테르 화합물의 용액이 바람직하다.
- [0266] 제 2 액을 상기 서술한 2 단 가공의 2 단계에 사용할 때에는, 함불소 에테르 화합물의 용액으로 이루어지는 제 2 액을 추가로 매체로 희석하는 것이 바람직하다.
- [0267] 함불소 에테르 화합물의 용액에 있어서의 매체로는, 함불소 용매, 함불소 용매와 케톤, 에스테르, 에테르 등의 유기 용매와의 혼합 용매 등을 들 수 있고, 용해성, 취급의 용이함, 비인화성인 점에서, 함불소 용매가 바람직하다.
- [0268] 함불소 용매의 대기압에 있어서의 비점 (표준 비점) 은, 50 °C 이상이 바람직하고, 50 ~ 180 °C 가 보다 바람직하며, 50 ~ 150 °C 가 더욱 바람직하다. 그 비점이 상기 범위의 하한값 이상이면, 상온 부근에서 2 단 가공을 실시할 때에, 함불소 에테르 화합물을 기재에 균일하게 부착시키는 것이 용이하다. 그 비점이 상기 범위의 상한값 이하이면, 함불소 에테르 화합물을 기재에 부착시킨 후의 건조가 용이하다.
- [0269] 대기압에 있어서의 비점이 50 °C 이상인 함불소 용매로는, 함불소 에테르 화합물을 기재에 균일하게 부착시키는 용이함, 비인화성의 점에서, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 1-메톡시-1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로판, 1-메톡시-1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄, 1-에톡시-1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸펜탄, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로펜탄, 폴리(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜옥사이



드), 1,3-비스트리플루오로메틸벤젠, 1,4-트리플루오로메틸벤젠, 트리플루오로톨루엔, 퍼플루오로벤젠 및 퍼플루오로부틸아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

[0270] 대기압에 있어서의 비점이 50 ℃ 이상인 함불소 용매의 시판품으로는, 아사히 유리사 제조의 AC-6000, AE-3000, AE-3100E ; 3M 사 제조의 Novec (상품명) 7100, 7200, 7300 ; 미츠이·듀퐁 플로로 케미칼사 제조의 버트렐 (상품명) X 시리즈 ; 세이미 케미칼사 제조의 SR 솔벤트 ; Solvay 사 제조의 갈넨 (상품명) HT55, HT70, HT80, HT110, HT135 등을 들 수 있다.

[0271] 제 2 액의 고형분 농도는, 제 2 용기에 수용된 상태에서는, 제 2 액 (100 질량%) 중, 0.001 ~ 5 질량% 가 바람직하다. 제 2 액의 고형분 농도는, 상기 서술한 2 단 가공의 2 제단에 사용할 때에는, 제 2 액 (100 질량%) 중, 0.001 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 2 질량% 가 보다 바람직하다.

[0272] 실시예

[0273] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

[0274] <발수발유성 물품의 평가>

[0275] (발유성)

[0276] 시험포에 대해, AATCC-TM118-1966 의 시험 방법에 따라 평가하였다. 발유성은, 표 1 에 나타내는 등급으로 나타냈다. 등급에 + (-) 를 기재한 것은, 각각의 성질이 약간 좋은 (나쁜) 것을 나타낸다.

**표 1**

발유성 No.	시험 용액	표면장력(25℃) [mN/m]
8	n-헵탄	19.8
7	n-옥탄	21.4
6	n-데칸	23.5
5	n-도데칸	24.7
4	n-테트라데칸	26.4
3	n-헥사데칸	27.3
2	뉴졸 65 부/헥사데칸 35 부	29.6
1	뉴졸	31.2
0	1 에 미치지 않는 것	—

[0277]

[0278] (발수성)

[0279] 시험포에 대해, JIS L 1092 의 스프레이 시험에 따라 평가하였다. 발수성은, 1 ~ 5 의 5 단계의 등급으로 나타냈다. 점수가 클수록 발수성이 양호한 것을 나타낸다. 등급에 + (-) 를 기재한 것은, 당해 등급의 표준적인 것과 비교해 각각의 성질이 약간 좋은 (나쁜) 것을 나타낸다.

[0280] (발수성의 세탁 내구성)

[0281] 시험포에 대해, JIS L 0217 의 별표 (別表) 103 의 수세법에 따라, 세탁을 5 회 또는 20 회 반복하였다. 세탁 후, 실온 23 ℃, 습도 50 % 의 방에서 하룻밤 풍건시킨 후, 시험포의 상기 발수성을 평가하였다.

[0282] (발수성의 마찰 내구성)

[0283] 마찰 시험기를 이용하여, 시험포의 마찰면을 2000 회 또는 10000 회 마찰하고, 온도 25 ℃, 습도 55 % 의 방에서 하룻밤 풍건시킨 후, 시험포의 마찰면의 상기 발수성을 평가하였다.

[0284] (호우 내구성)

[0285] 시험포에 대해, JIS L 1092(c) 법에 기재된 방법 (분테스만 시험) 에 따라, 강우량을 100 cc/분, 강우 수온을 20 ℃, 강우 시간 10 분으로 하는 조건으로 강우시킨 후, 발수성, 발수성의 세탁 내구성 및 마찰 내구성을 평가하였다.

[0286] <약호>

- [0287] (단량체 (a))
- [0288] C6FMA :  $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$
- [0289] (단량체 (b1))
- [0290] BeA : 베헤닐아크릴레이트, STA : 스테아릴아크릴레이트,
- [0291] BeMA : 베헤닐메타크릴레이트
- [0292] (단량체 (b2))
- [0293] VdCl : 염화비닐리덴, VCl : 염화비닐.
- [0294] (단량체 (c))
- [0295] HEMA : 2-하이드록시에틸메타크릴레이트,
- [0296] MOI-BP : 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트의 3,5-디메틸피라졸 부가체
- [0297] (단량체 (d))
- [0298] DOM : 말레산비스(2-에틸헥실)
- [0299] (계면 활성제)
- [0300] PEO-30 : 폴리옥시에틸렌올레일에테르 (에틸렌옥사이드 약 30 몰 부가물. 카오사 제조, 에멀젼 E430.) 의 11.3 질량% 수용액,
- [0301] PEO-13 : 폴리옥시에틸렌올레일에테르 (에틸렌옥사이드 약 12.8 몰 부가물. 카오사 제조, 에멀젼 E420.),
- [0302] AGE-10 : 아세틸렌글리콜에틸렌옥사이드 부가물 (에틸렌옥사이드 부가 몰수는 10 몰. 닛신 화학 공업사 제조, 서피놀 465.),
- [0303] AGE-30 : 아세틸렌글리콜에틸렌옥사이드 부가물 (에틸렌옥사이드 부가 몰수는 30 몰. 닛신 화학 공업사 제조, 서피놀 485.),
- [0304] EPO-40 : 에틸렌옥사이드프로필렌옥사이드 중합물 (에틸렌옥사이드의 비율은 40 질량%. 니치유사 제조, 프로논 (상품명) 204.),
- [0305] ATMAC : 모노스테아릴트리메틸암모늄클로라이드의 63 질량% 물 및 이소프로필알코올 용액 (라이온사 제조, 리포카드 18-63)
- [0306] (매체)
- [0307] DPG : 디프로필렌글리콜, 물 : 이온 교환수
- [0308] (분자량 조정제)
- [0309] StSH : 스테아릴메르캅탄, DoSH : n-도데실메르캅탄
- [0310] (중합 개시제)
- [0311] VA-061A : 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] (와코 준야쿠사 제조, VA-061) 의 아세트산염의 31 질량% 수용액,
- [0312] V-50 : 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2 염산염 (와코 준야쿠사 제조, V-50),
- [0313] V-601 : 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (와코 준야쿠사 제조, V-601)
- [0314] (함불소 에테르 화합물)
- [0315] 화합물 (5-1) : 퍼플루오로폴리에테르 (Solvay 사 제조, Fomblin (상품명) M60, 수평균 분자량 : 18700, 폴리머 말단 구조 :  $CF_3$ )
- [0316]  $CF_3-O-[(CF_2CF_2O)_b(CF_2O)_c]-CF_3$  ( $b + c = 40 \sim 180$ ,  $b/c = 0.5 \sim 2$ ) . . . (5-1)

- [0317] 화합물 (5-2) : 폴리플루오로폴리에테르 (Solvay 사 제조, Fluorolink (상품명) D4000, 수평균 분자량 : 4000, 폴리머 말단 구조 : OH)
- [0318]  $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{O}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b(\text{CF}_2\text{O})_c]-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  . . . (5-2)
- [0319] 화합물 (10) : 폴리플루오로폴리에테르 (Solvay 사 제조, Fomblin (상품명) DIAC2000, 수평균 분자량 : 3700, 폴리머 말단 구조 : COOH)
- [0320]  $\text{HOC(O)-CF}_2\text{O}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y]-\text{CF}_2\text{-C(O)OH}$  ( $x + y = 40 \sim 180, x/y = 0.5 \sim 2$ ) . . . (10)
- [0321] 화합물 (11) : 폴리플루오로폴리에테르 사슬 및 가수분해성 실릴기를 갖는 화합물 (아사히 유리사 제조, Afluid (등록상표) S-550, 폴리머 말단 구조 : 가수분해성 실릴기 및  $\text{CF}_3$ , 화합물 (5) 로서의 조건을 만족하는 화합물).
- [0322] (함불소 용매)
- [0323] AC-6000 : 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄 (아사히 유리사 제조)
- [0324] <함불소 중합체 에멀션의 제조>
- [0325] (제조예 1)
- [0326] 1000 mL 의 스테인리스강 (SUS) 제 용기에, C6FMA 의 271.6 g (79 질량부), HEMA 의 6.9 g (2 질량부), PEO-13 의 6.9 g, EPO-40 의 3.4 g, ATMAC 의 2.7 g, AGE-30 의 6.9 g, 물의 531.8 g 및 DPG 의 103.1 g, StSH 의 0.3 g 을 넣고, 35 °C 에서 60 분 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0327] 얻어진 혼합액을, 35 °C 로 유지하면서 고압 유화기 (만톤 고린사 제조) 를 사용하여, 10 MPa 로 전유화한 후, 40 MPa 로 처리하여 유화액을 얻었다. 얻어진 유화액의 700 g 을 SUS 제 반응 용기에 넣고, 30 °C 이하가 될 때까지 냉각하였다. V-50 의 0.8 g 을 첨가하고, 기상을 질소 치환한 후, VdC1 의 33.5 g (13 질량부) 및 VCM 의 15.5 g (6 질량부) 을 산소 혼입을 방지하면서 도입하고, 교반하면서 60 °C 에서 10 시간 중합 반응을 실시한 후, 물을 첨가하여 고형분 농도가 30 질량% 인 함불소 중합체 (A-1) 에멀션을 얻었다. 함불소 중합체 (A-1) 에 있어서의 구성 단위의 비율은, C6FMA/HEMA/VdC1/VCM = 79/2/13/6 (질량%) 이었다.
- [0328] (제조예 2)
- [0329] 1000 mL 의 SUS 제 용기에, C6FMA 의 253.6 g (74 질량부), STA 의 24.0 g (7 질량부), MOI-BP 의 13.7 g (4 질량부), PEO-30 의 93.9 g, EPO-40 의 3.1 g, ATMAC 의 4.9 g, 물의 439.3 g 및 DPG 의 102.8 g, DoSH 의 3.4 g 을 넣고, 40 °C 에서 60 분 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0330] 얻어진 혼합액을, 40 °C 로 유지하면서 고압 유화기 (만톤 고린사 제조) 를 사용하여, 10 MPa 로 전유화한 후, 50 MPa 로 처리하여 유화액을 얻었다. 얻어진 유화액의 657 g 을 SUS 제 반응 용기에 넣고, 30 °C 이하가 될 때까지 냉각하였다. VA-061A 의 7.0 g 을 첨가하고, 기상을 질소 치환한 후, VCM 의 36.0 g (15 질량부) 을 산소 혼입을 방지하면서 도입하고, 교반하면서 65 °C 에서 10 시간 중합 반응을 실시하여, 함불소 중합체 (A-2) 에멀션을 얻었다. 함불소 중합체 (A-2) 에 있어서의 구성 단위의 비율은, C6FMA/STA/MOI-BP/VCM = 74/7/4/15 (질량%) 였다.
- [0331] 1000 mL 의 SUS 제 용기에, C6FMA 의 328.2 g (90 질량부), BeMA 의 18.2 g (5 질량부), AGE-10 의 10.9 g, ATMAC 의 2.3 g, 물의 582.7 g 및 DPG 의 36.5 g, StSH 의 1.8 g 을 넣고, 55 °C 에서 60 분 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0332] 얻어진 혼합액을, 55 °C 로 유지하면서 고압 유화기 (만톤 고린사 제조) 를 사용하여, 10 MPa 로 전유화한 후, 50 MPa 로 처리하여 유화액을 얻었다. 얻어진 유화액의 736 g 을 SUS 제 반응 용기에 넣고, 30 °C 이하가 될 때까지 냉각하였다. V-601 의 0.8 g 을 첨가하고, 기상을 질소 치환한 후, VCM 의 13.7 g (5 질량부) 을 산소 혼입을 방지하면서 도입하고, 교반하면서 65 °C 에서 20 시간 중합 반응을 실시하여, 함불소 중합체 (A-3) 에멀션을 얻었다. 함불소 중합체 (A-3) 에 있어서의 구성 단위의 비율은, C6FMA/BeMA/VCM = 90/5/5 (질량%) 였다.
- [0333] 함불소 중합체 (A-2) 의 에멀션과 함불소 중합체 (A-3) 의 에멀션을 고형분의 질량비가 1 : 1 이 되도록 혼합하고, 혼합물에 물을 첨가하여 고형분 농도가 20 질량% 인 함불소 중합체 (A-4) 에멀션을 얻었다.

- [0334] (제조예 3)
- [0335] 1000 mL 의 SUS 제 용기에, C6FMA 의 58.5 g (17 질량부), BeA 의 197.9 g (57.5 질량부), DOM 의 13.8 g (4 질량부), HEMA 의 3.4 g (1 질량부), PEO-30 의 89.5 g, EPO-40 의 1.7 g, ATMAC 의 2.7 g, 물의 446.4 g 및 DPG 의 103.2 g, DoSH 의 3.4 g 을 넣고, 55 °C 에서 60 분 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0336] 얻어진 혼합액을, 55 °C 로 유지하면서 고압 유화기 (만톤 고린사 제조) 를 사용하여, 10 MPa 로 전유화한 후, 50 MPa 로 처리하여 유화액을 얻었다. 얻어진 유화액의 690.6 g 을 SUS 제 반응 용기에 넣고, 30 °C 이하가 될 때까지 냉각하였다. VA-061A 의 6.5 g 을 첨가하고, 기상을 질소 치환한 후, VCM 의 52.9 g (20.5 질량부) 을 산소 혼입을 방지하면서 도입하고, 교반하면서 50 °C 에서 14 시간 중합 반응을 실시한 후, 물을 첨가하여 고형분 농도가 30 질량% 인 함불소 중합체 (A-5) 에멀션을 얻었다. 함불소 중합체 (A-5) 에 있어서의 구성 단위의 비율은, C6FMA/BeA/DOM/HEMA/VCM = 17/57.5/4/1/20.5 (질량%) 였다.
- [0337] <제 1 액의 조제>
- [0338] (조제예 1)
- [0339] 함불소 중합체 (A-1) 에멀션을 수돗물로 희석하여, 고형분 농도를 1.0 질량% 로 조정한 후, 멜라민 수지 가교제 (DIC 사 제조, 백카민 (상품명) M3) 및 산 촉매 (DIC 사 제조, 액셀러레이터 ACX) 를, 각각의 농도가 0.21 질량%, 0.3 질량% 가 되도록 첨가하고, 또한 블록드 이소시아네이트계 가교제 (명성 화학 공업사 제조, 메이카네이트 TP-10) 를, 농도가 0.6 질량% 가 되도록 첨가하여, 제 1 액 (11) 을 얻었다.
- [0340] (조제예 2)
- [0341] 함불소 중합체 (A-1) 에멀션을 함불소 중합체 에멀션 (A-4) 로 변경한 것 이외에는, 조제예 1 과 마찬가지로 하여 제 1 액 (12) 를 얻었다.
- [0342] (조제예 3)
- [0343] 함불소 중합체 (A-1) 에멀션을 함불소 중합체 에멀션 (A-5) 로 변경한 것 이외에는, 조제예 1 과 마찬가지로 하여 제 1 액 (13) 을 얻었다.
- [0344] <제 2 액의 조제>
- [0345] (조제예 4 ~ 9)
- [0346] 화합물 (5-1) 을 AC-6000 에 용해하여, 표 2 또는 표 3 에 나타내는 고형분 농도의 제 2 액 (21) ~ (26) 을 얻었다.
- [0347] (조제예 10)
- [0348] 화합물 (5-1) 을 화합물 (5-2) 로 변경한 것 이외에는, 조제예 4 와 마찬가지로 하여 제 2 액 (27) 을 얻었다.
- [0349] (조제예 11)
- [0350] 화합물 (5-1) 을 화합물 (10) 으로 변경한 것 이외에는, 조제예 4 와 마찬가지로 하여 제 2 액 (28) 을 얻었다.
- [0351] (조제예 12)
- [0352] 화합물 (5-1) 을 화합물 (11) 로 변경한 것 이외에는, 조제예 4 와 마찬가지로 하여 제 2 액 (29) 를 얻었다.
- [0353] <발수발유성 물품의 제조>
- [0354] (실시에 1)
- [0355] 패딩법에 의해, 제 1 액 (11) 에, 나일론 고밀도 태피터를 침지하고, 웨트 픽업이 50 질량% 가 되도록 잼다. 이것을 110 °C 에서 90 초간 건조시킨 후, 180 °C 에서 60 초간 건조시켰다.
- [0356] 제 1 액 (11) 으로 처리된 나일론 고밀도 태피터에, 바 코팅법에 의해 제 2 액 (21) 을 코팅하였다. 이것을 180 °C 에서 120 초간 건조시킨 것을 시험포로 하였다.
- [0357] (실시에 2 ~ 6)
- [0358] 제 2 액 (21) 을, 제 2 액 (22) ~ (26) 으로 변경한 것 이외에는, 실시에 1 과 마찬가지로 하여 시험포를 얻었

다.

- [0359] (실시예 7)
- [0360] 제 1 액 (11) 을 제 1 액 (12) 로 변경하고, 제 2 액 (21) 을 제 2 액 (24) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 시험포를 얻었다.
- [0361] (실시예 8)
- [0362] 제 1 액 (12) 를 제 1 액 (13) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 마찬가지로 하여 시험포를 제작하였다.
- [0363] (실시예 9)
- [0364] 제 2 액 (21) 을 제 2 액 (27) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 시험포를 얻었다.
- [0365] (실시예 10)
- [0366] 제 2 액 (21) 을 제 2 액 (29) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 시험포를 얻었다.
- [0367] (비교예 1)
- [0368] 패딩법에 의해 제 1 액 (11) 에, 나일론 고밀도 태피터를 침지하고, 웨트 픽업이 50 질량% 가 되도록 짚다. 이것을 110 ℃ 에서 90 초간 건조시킨 후, 180 ℃ 에서 60 초간 건조시킨 것을 시험포로 하였다.
- [0369] (비교예 2)
- [0370] 제 1 액 (11) 을 제 1 액 (12) 로 변경한 것 이외에는, 비교예 1 과 마찬가지로 하여 발수발유성 평가용 시험포를 제작하였다.
- [0371] (비교예 3)
- [0372] 제 1 액 (11) 을 제 1 액 (13) 으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1 과 마찬가지로 하여 발수발유성 평가용 시험포를 제작하였다.
- [0373] (비교예 4)
- [0374] 제 2 액 (21) 을 제 2 액 (28) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 시험포를 얻었다.
- [0375] <발수발유성 물품의 평가>
- [0376] 상기한 실시예 1 ~ 10, 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 각각의 시험포에 대해, 전술한, 발유성, 발수성, 발수성의 세탁 내구성, 발수성의 마찰 내구성, 및 호우 내구성을 평가하였다. 각각의 결과를 하기 표 2 ~ 4 에 나타낸다.

**표 2**

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
제 1 액		(11)	(11)	(11)	(11)	(11)
제 2 액		(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
제 2 액의 고형분 농도 [질량%]		0.001	0.01	0.1	0.3	0.5
함불소 중합체 100 질량부에 대한 함불소 폴리에테르의 양 [질량부]		0.1	1	10	30	50
발유성	초기	5	5	5	5	5
	초기	5	5	5	5	5
발수성	세탁 20 회	3+	3+	3+	3+	4
	마찰 2000 회	5-	5	5	5-	5
	마찰 10000 회	4	4+	5	5	5
호우 내구성	초기	5	5	5	5	5
	세탁 5 회	2	2	2	3	3
	세탁 20 회	1	1	1	2	3-
	마찰 10000 회	3	3+	5-	5-	4

[0377]

표 3

		실시에6	실시에7	실시에8	실시에9	실시에10
제 1 액		(11)	(12)	(13)	(11)	(11)
제 2 액		(26)	(24)	(24)	(27)	(29)
제 2 액의 고형분 농도 [질량%]		1	0.3	0.3	0.3	0.3
함불소 중합체 100 질량부에 대한 함불소 폴리에테르의 양 [질량부]		100	30	30	30	30
발유성	초기	5	5	5	4	4
발수성	초기	5	5	5	5-	5-
	세탁 20 회	5-	2	2	4-	4-
	마찰 2000 회	5	4+	5	4-	4+
	마찰 10000 회	5	4	5	3+	4
호우 내구성	초기	5	4	4	4	4
	세탁 5 회	4	4	3	4	3
	세탁 20 회	3	2	2+	2	3-
	마찰 10000 회	4	3	4	3+	3

[0378]

표 4

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
제 1 액		(11)	(12)	(13)	(11)
제 2 액		-	-	-	(28)
제 2 액의 고형분 농도 [질량%]		-	-	-	0.3
함불소 중합체 100 질량부에 대한 함불소 폴리에테르의 양 [질량부]		0	0	0	30
발유성	초기	5	6	5	3
발수성	초기	5	5	5	3-
	세탁 20 회	3+	2+	2	3
	마찰 2000 회	4+	4	5	1
	마찰 10000 회	4	3	3+	1
호우 내구성	초기	5	5	4	2
	세탁 5 회	2	2	2	1+
	세탁 20 회	1	2-	2	1
	마찰 10000 회	3	2	3	1

[0379]

산업상 이용가능성

[0381]

본 발명의 발수발유성 물품은, 섬유 제품 (의료 물품 (스포츠웨어, 코트, 블루중, 작업용 의료, 유니폼 등.), 가방, 산업 자재 등.), 부직포, 피혁 제품, 석재, 콘크리트계 건축 재료 등으로서 유용하다. 또한, 본 발명의 발수발유제 조성물은, 각종 발수발유성 물품의 제조에 사용되는 각종 발수발유제를 비롯하여, 유기 용매 액체 또는 그 증기 존재하에서 사용되는 여과 재료용 코팅제, 표면 보호제, 일렉트로닉스용 코팅제, 방오 코팅제로서 유용하다. 또한, 폴리프로필렌, 나일론 등과 혼합하여 성형, 섬유화함으로써 발수발유성을 부여하는 용도에도 유용하다.

[0382]

또한, 2017년 3월 7일에 출원된 일본 특허 출원 2017-042648호 및 2017년 11월 15일에 출원된 일본 특허 출원 2017-220494호의 명세서, 특허 청구 범위, 도면, 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.