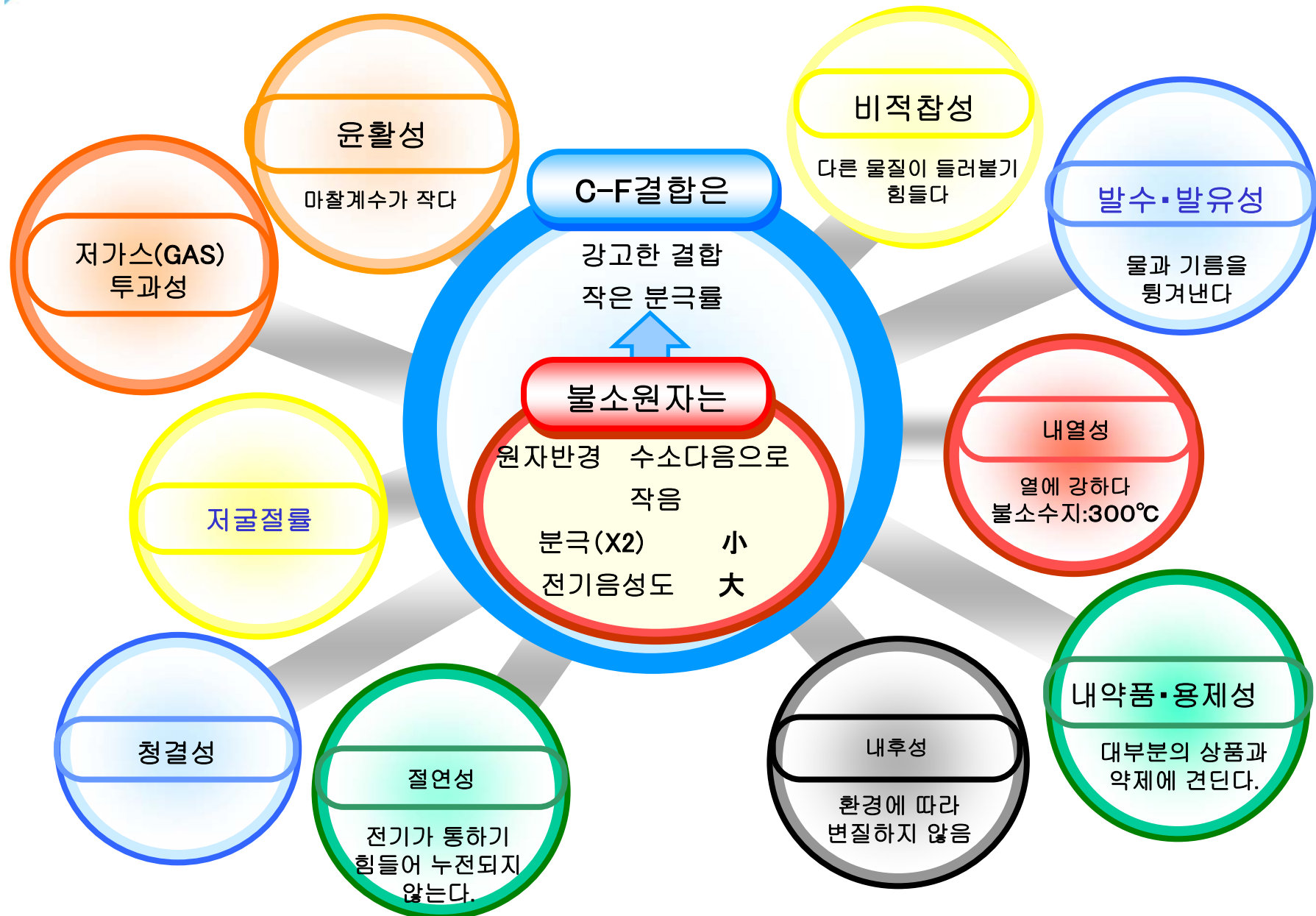
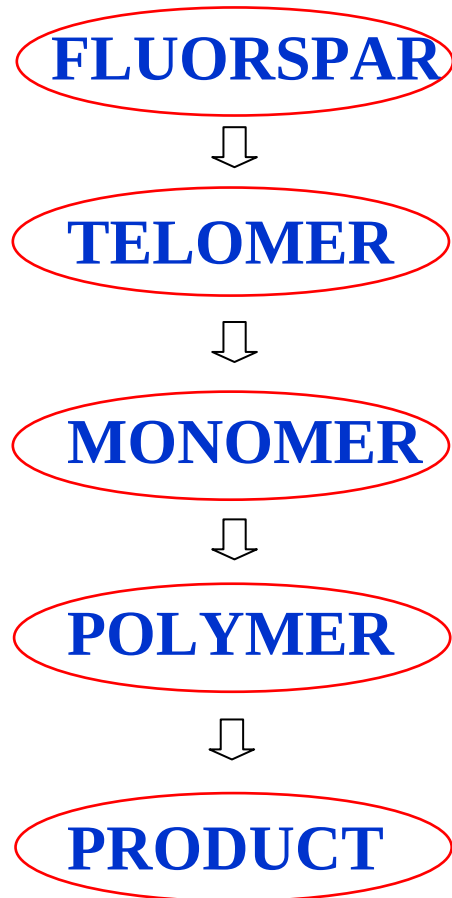




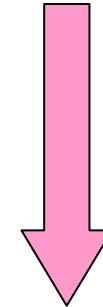
불소 발수/발유 가공기술

2007. 6. 21

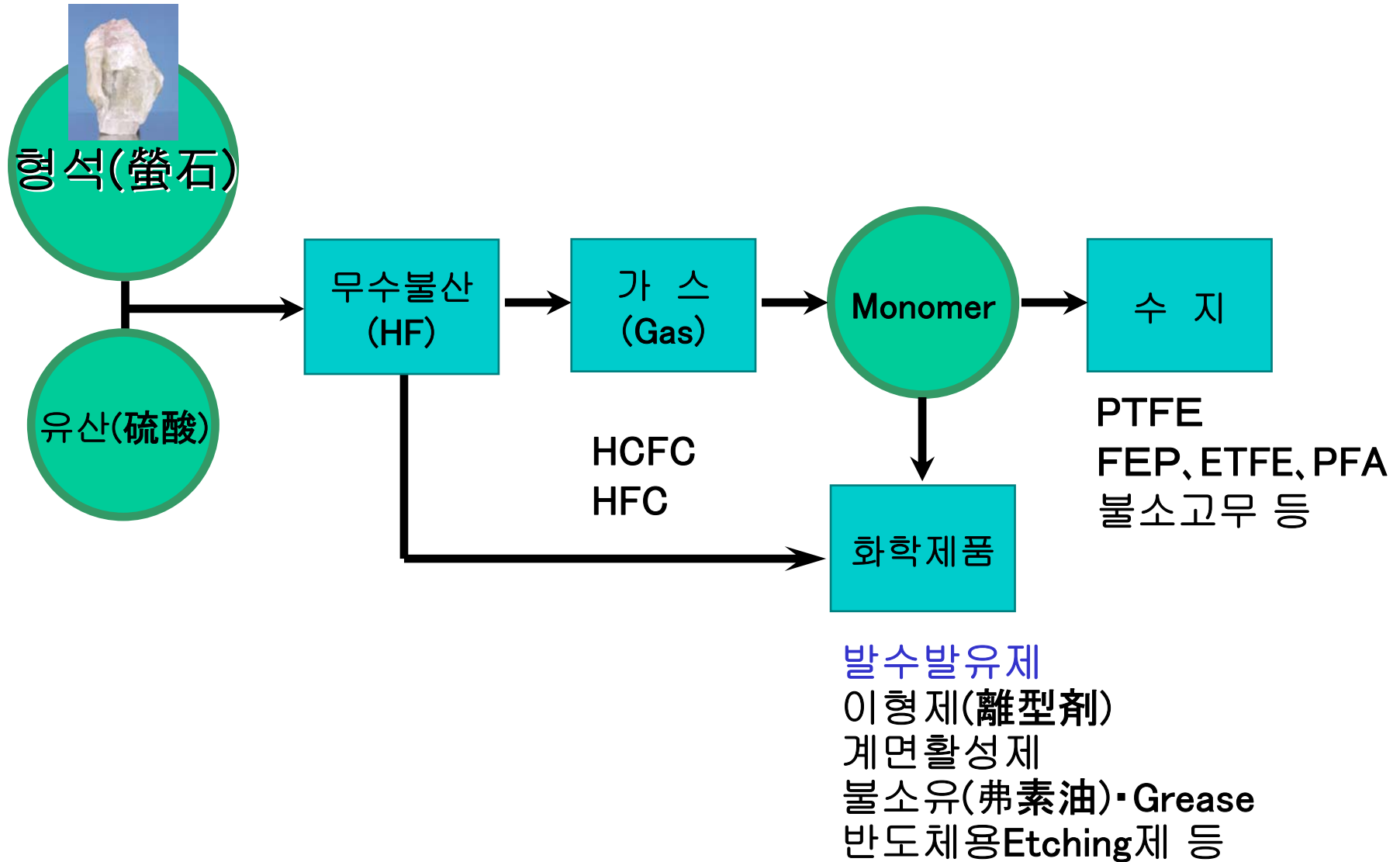




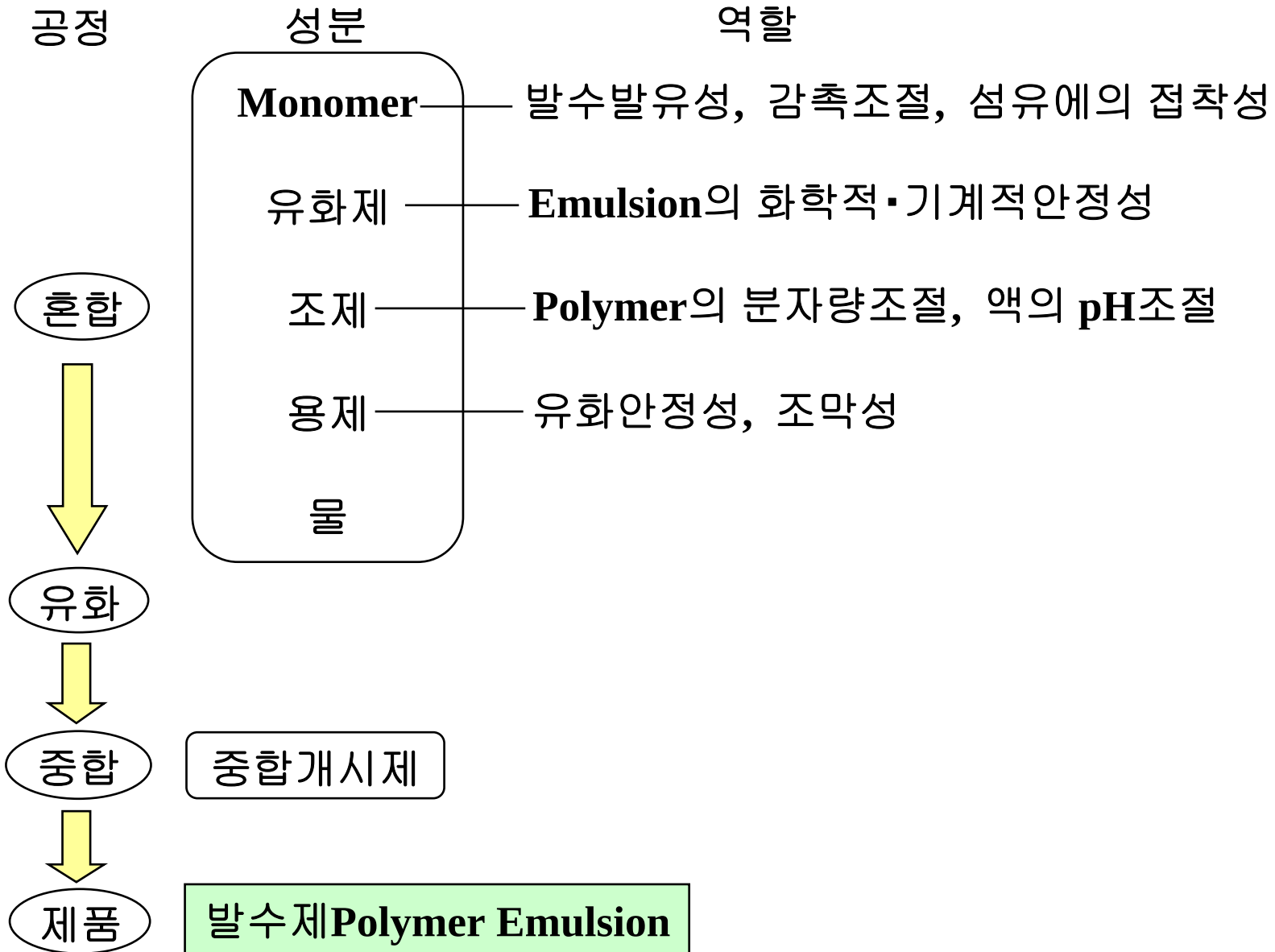
불소생산 **Process**는 길고
고비용이며, 엄격한 품질
control과 환경친화성이
요구된다.



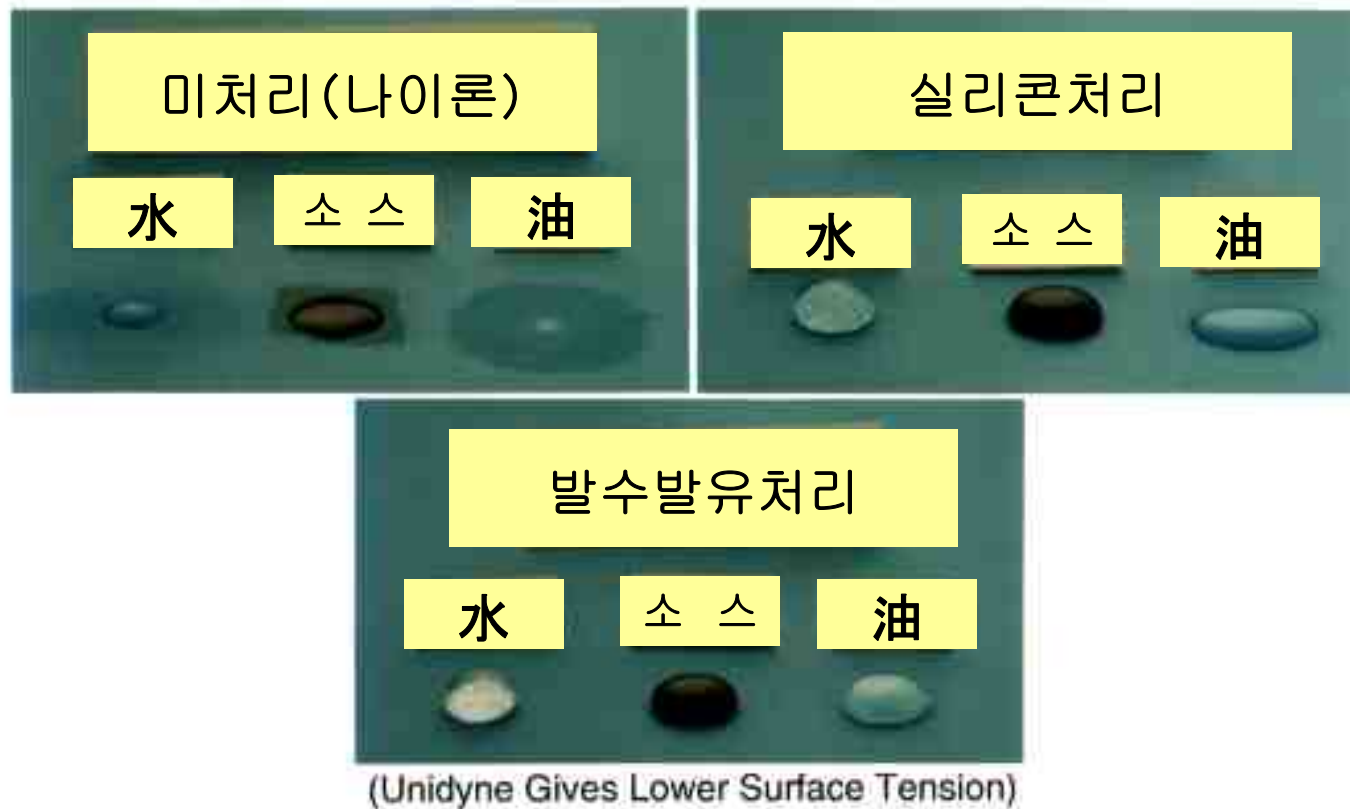
결과적으로 방대한 자본이
소요되어 **Original Maker**는
소수에 불과하다.



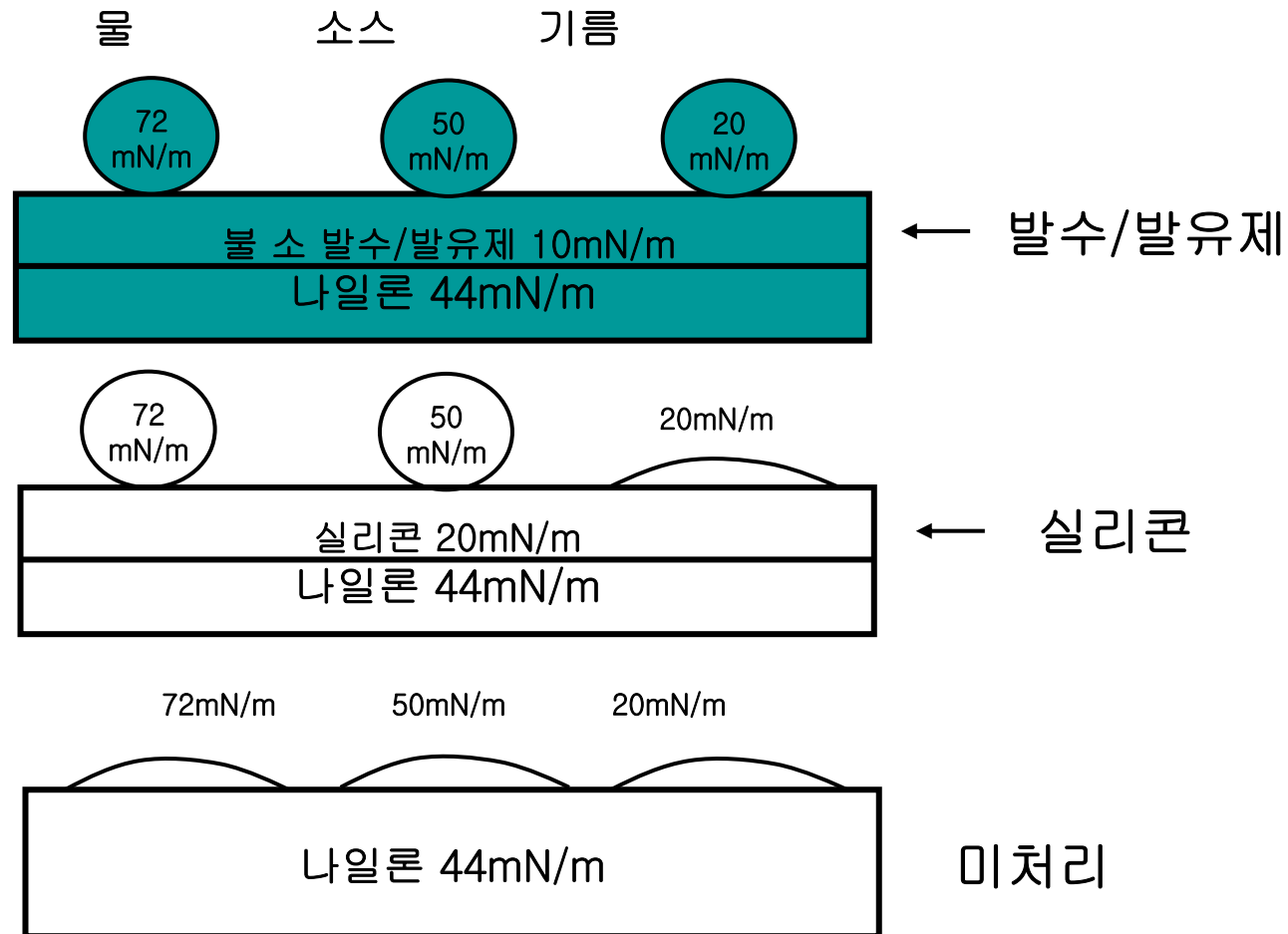
발수/발유제의 제조방법과 성분



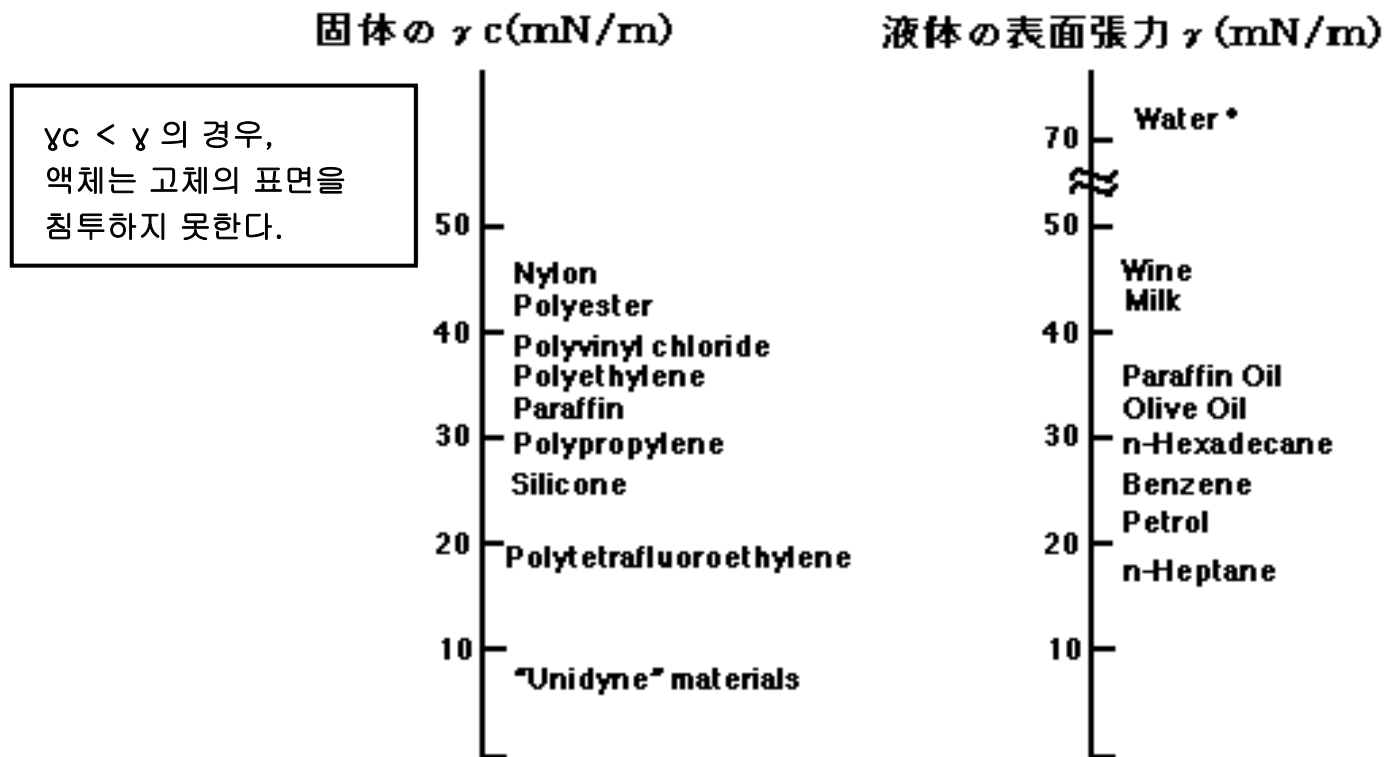
WHY?



불소 발수/발유의 원리 ②

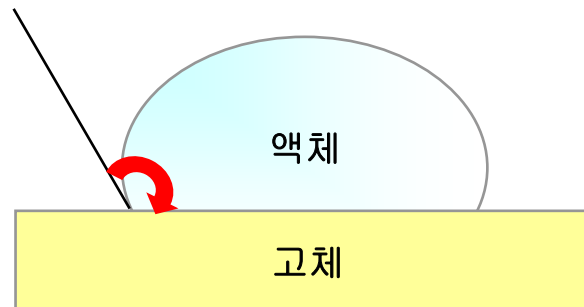


<고체의 임계표면장력 VS 액체의 표면장력>



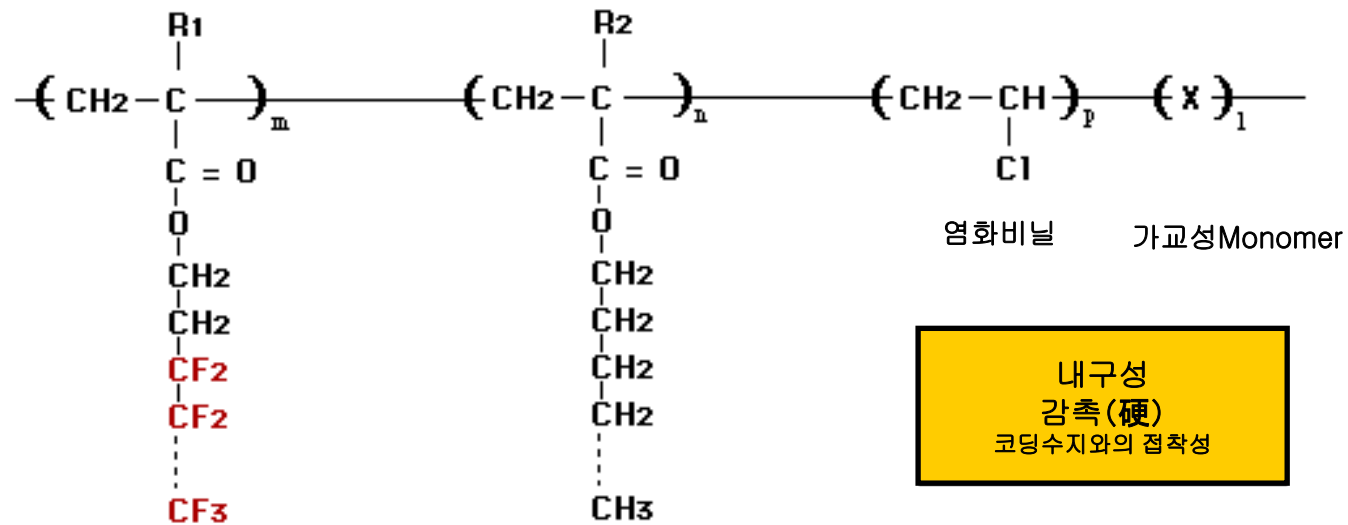
각 고체표면과 각 액체의 접촉각

	고체의 임계표면 장력 $\gamma_c(\text{mN/m})$	각 액체에 있어서의 접촉각	
		물 (72.9dyne/cm)	n-hexadecane (27.3dyne/cm)
불소발수제 처리표면	9	118	79
불소수지(PTFE)	19	108	53
실리콘수지	26	100	25
폴리에틸렌수지	37	94	0
폴리에스테르수지	43	81	0
나일론수지	46	70	0



불소 발수/발유의 원리 ⑤

불소 발수/발유제의 구조(Polymer)



염화비닐 가교성 Monomer

내구성
강축(硬)
코팅수지와와의 접착성

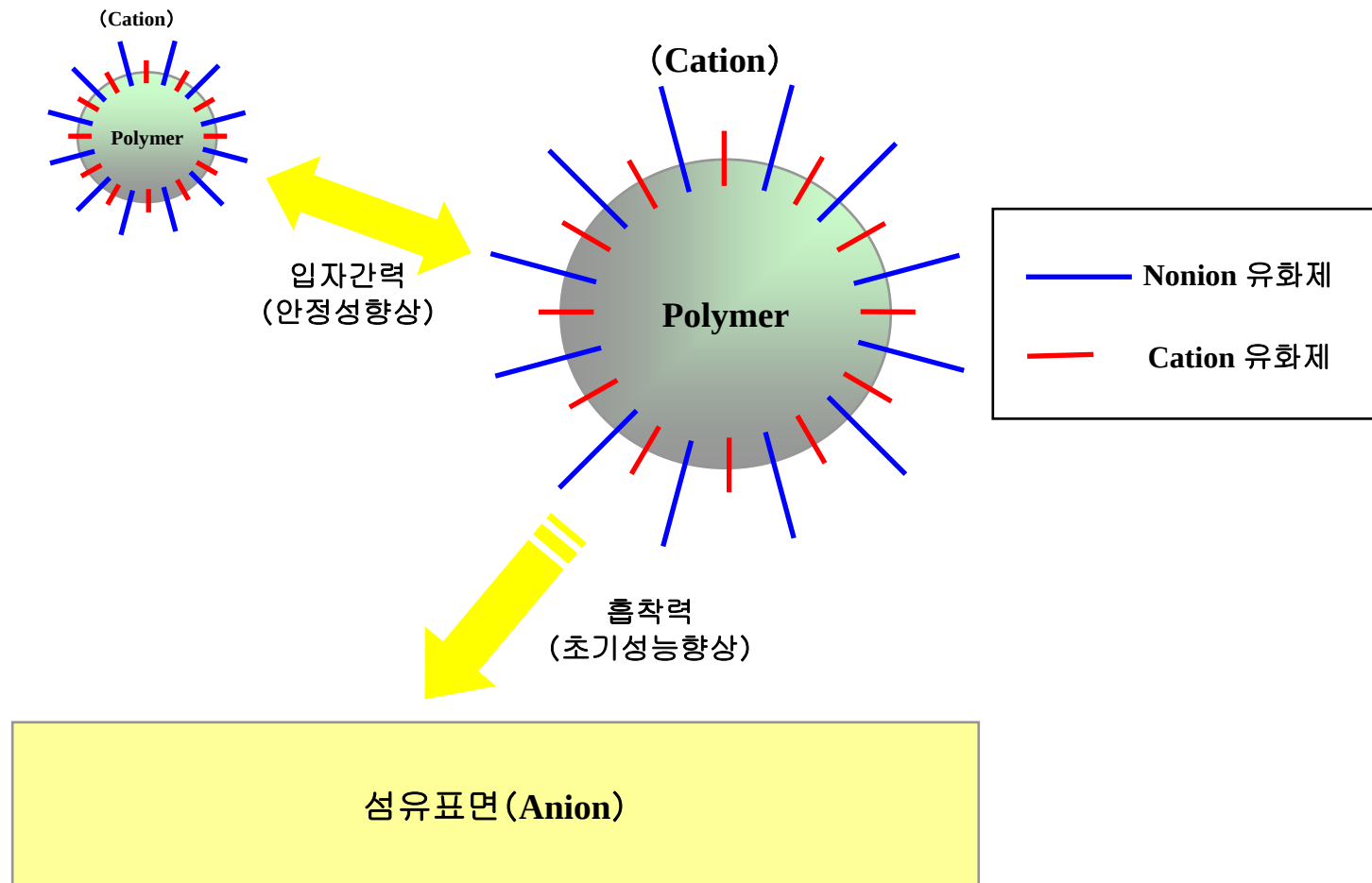
Per-Fluoroalkylacrylate
R1= -CH₃, H

발 수 성
발 유 성
방오(SR)성

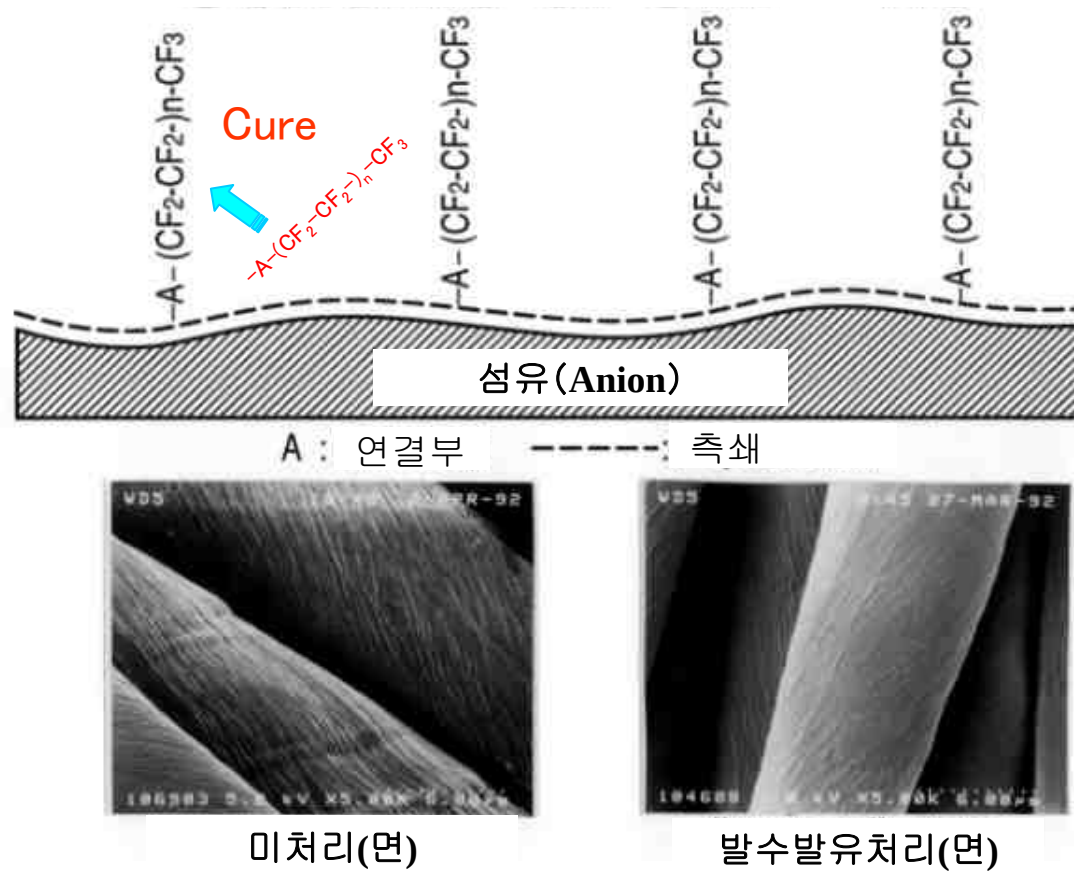
Alkylacrylate
R2= -CH₃, H

조막성(造膜性)
감축(柔)

불소 발수/발유제의 구조 (Emulsion)

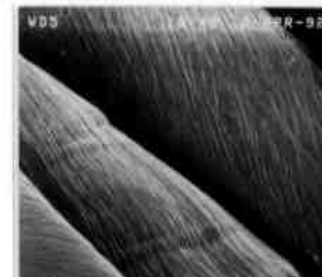
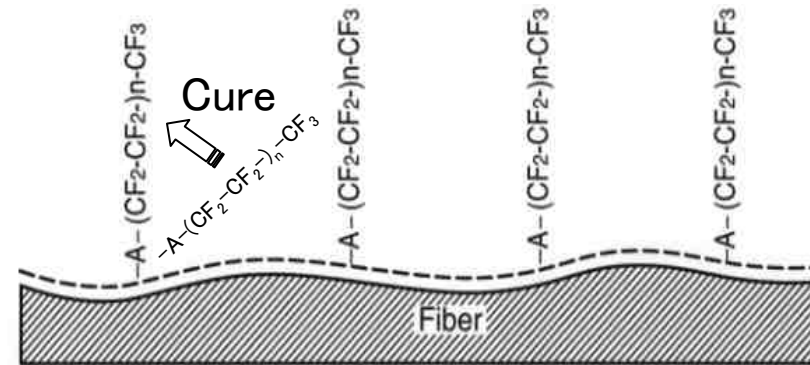
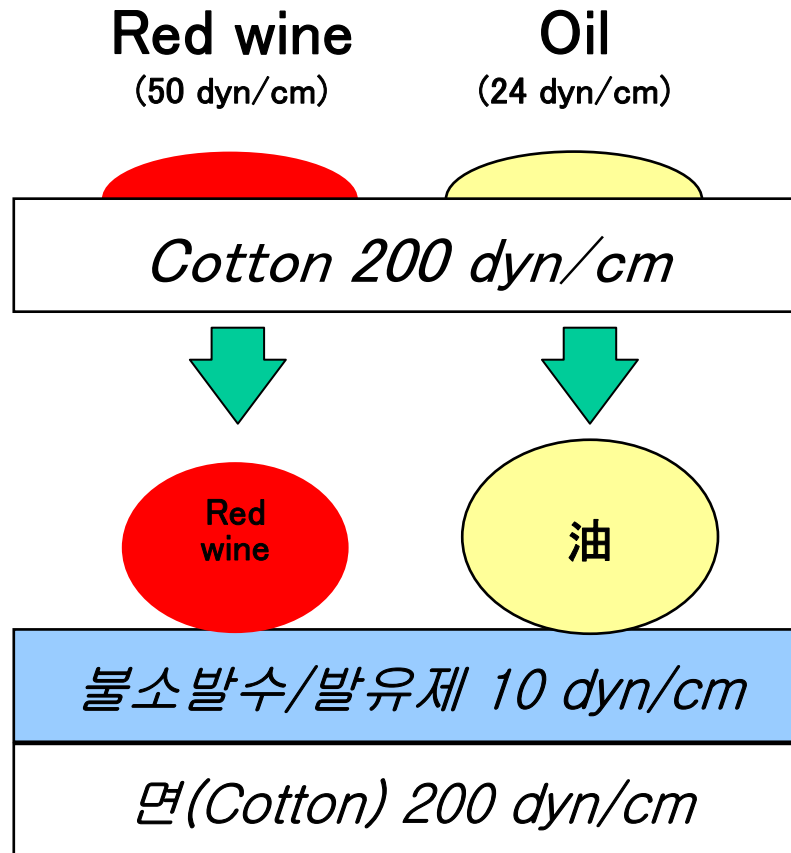


불소 발수/발유제의 섬유처리표면

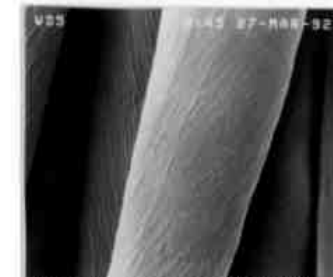


불소 발수/발유제의 원리 ⑧

원리 = (1) 섬유표면에 불소 피막을 형성
(2) 표면 장력 저하



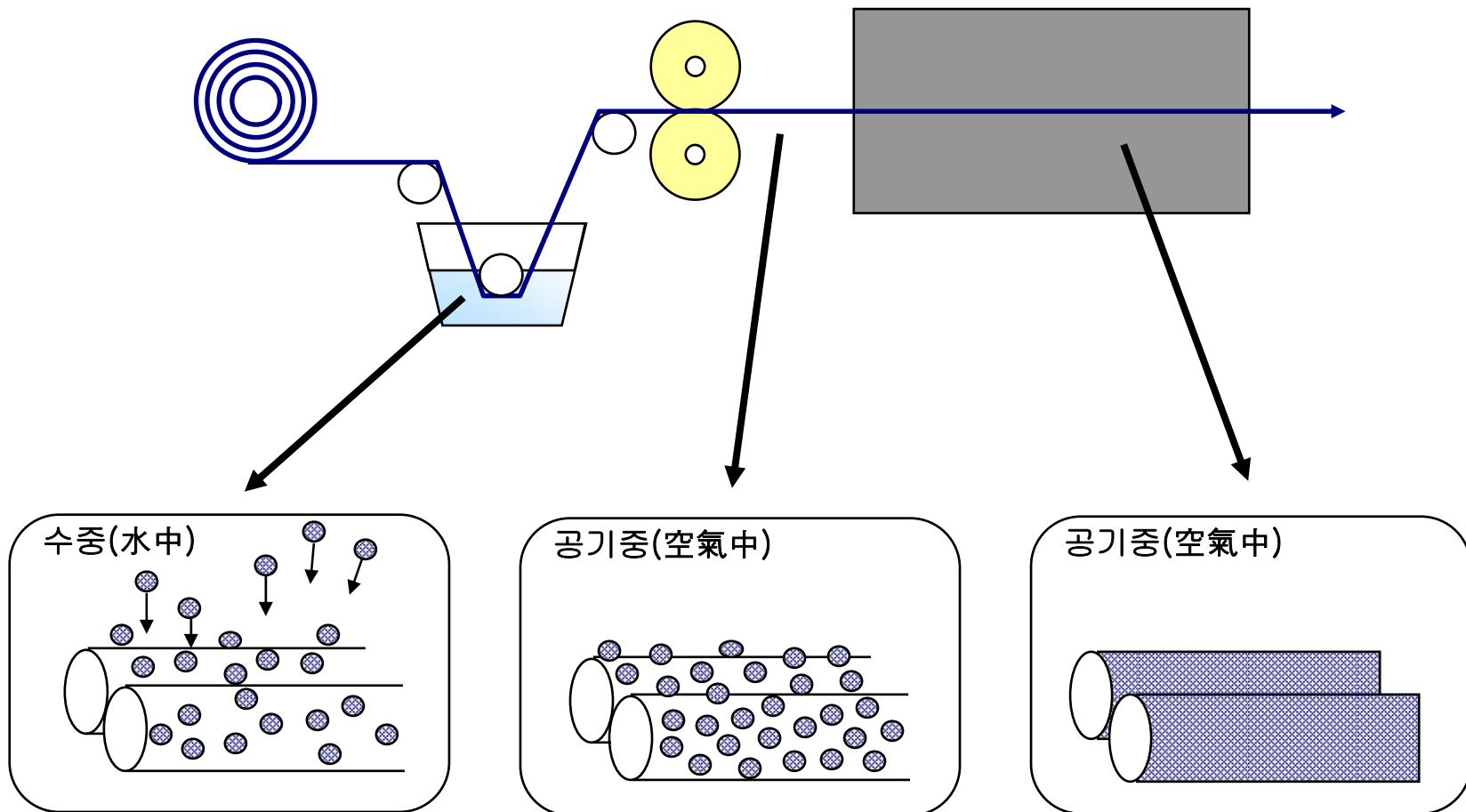
면 미처리포



면 발수제 처리포

통기성은 유지됨

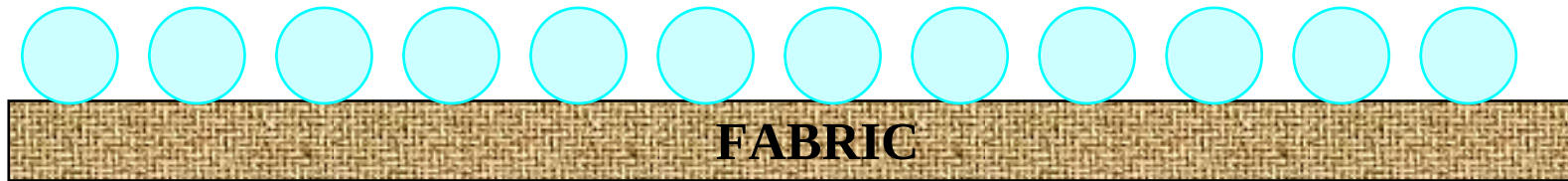






Drying/ Curing 시(時) Mechanism

DIT 東寅TEXCHEM(株)



열은 水를 증발시키고 불소성분을 원단표면에 흘러 내리게 한다.



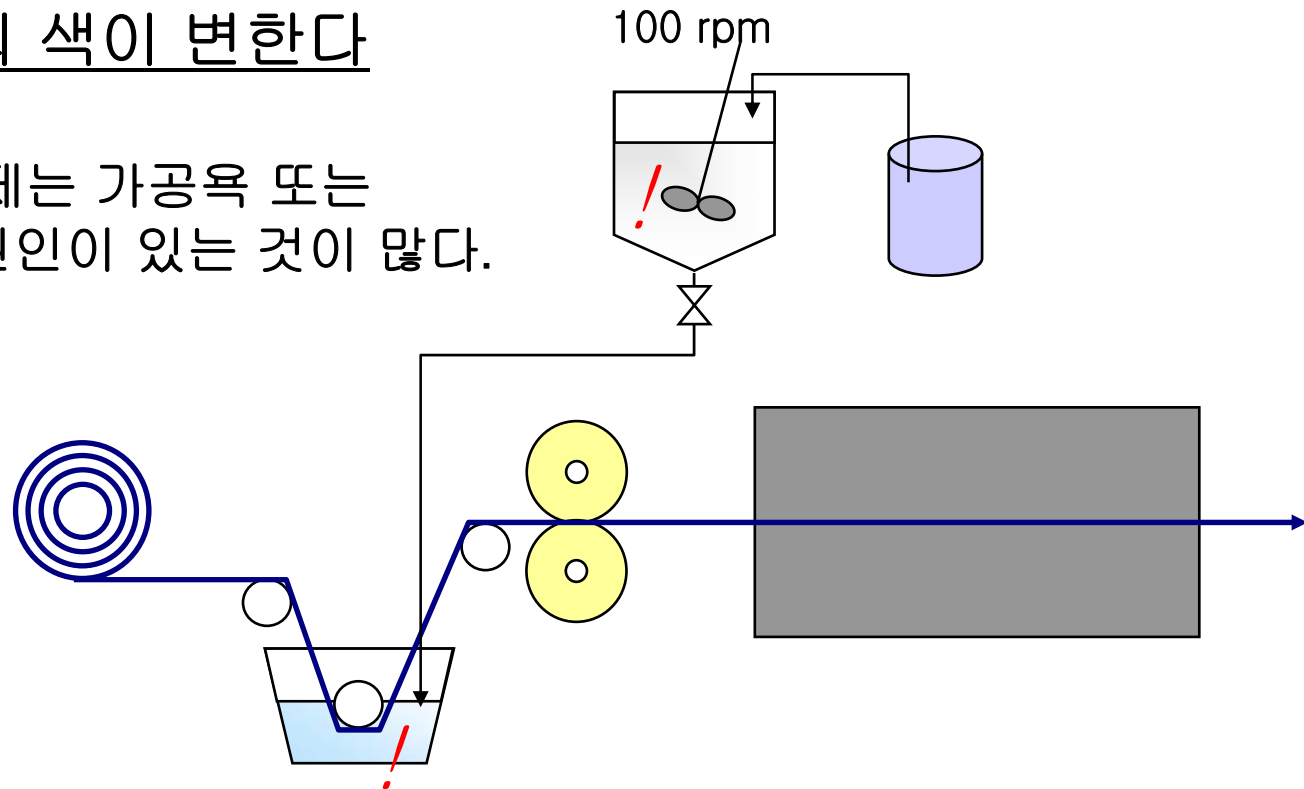
최종 Cure 온도는 원단 표면에 피막형성을 결정 짓는다.



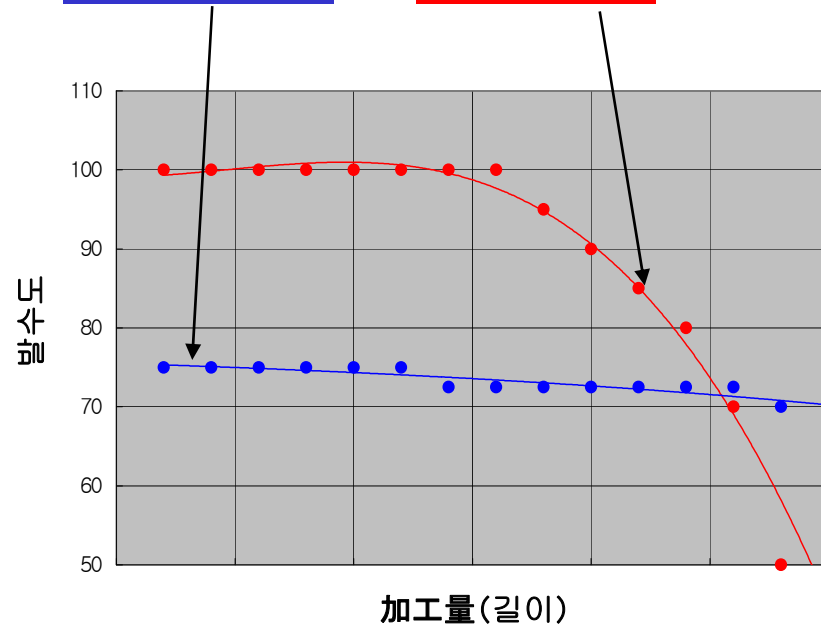
발수/발유제 가공에서 일어나는 문제

1. 발수(발유) 성능이 나오지 않는다
2. 섬유가 오염된다
3. 섬유의 색이 변한다

1, 2 의 문제는 가공욕 또는 저장조에 원인이 있는 것이 많다.

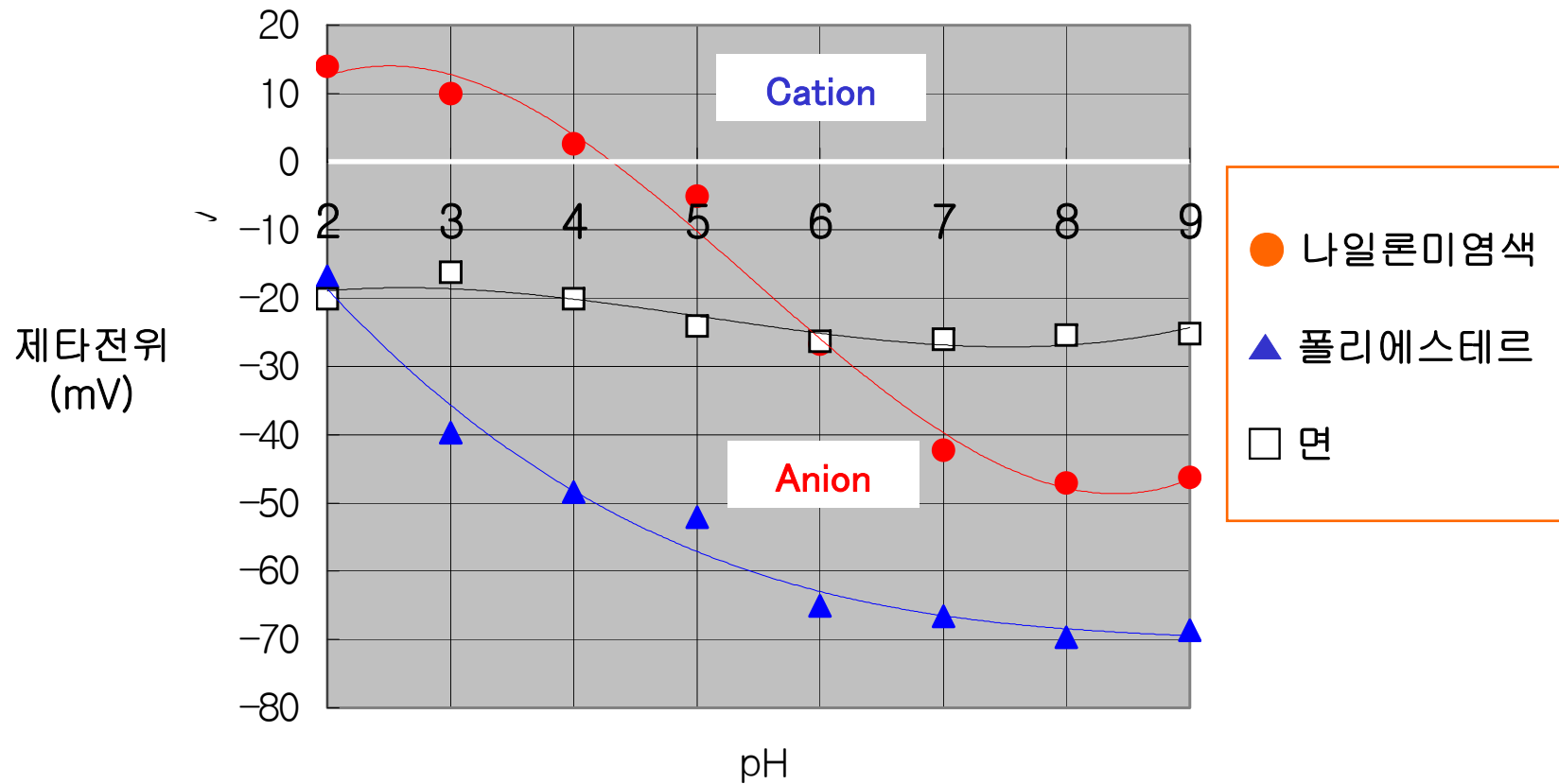


이 문제는 초기 성능과 Ending성으로 분류된다.

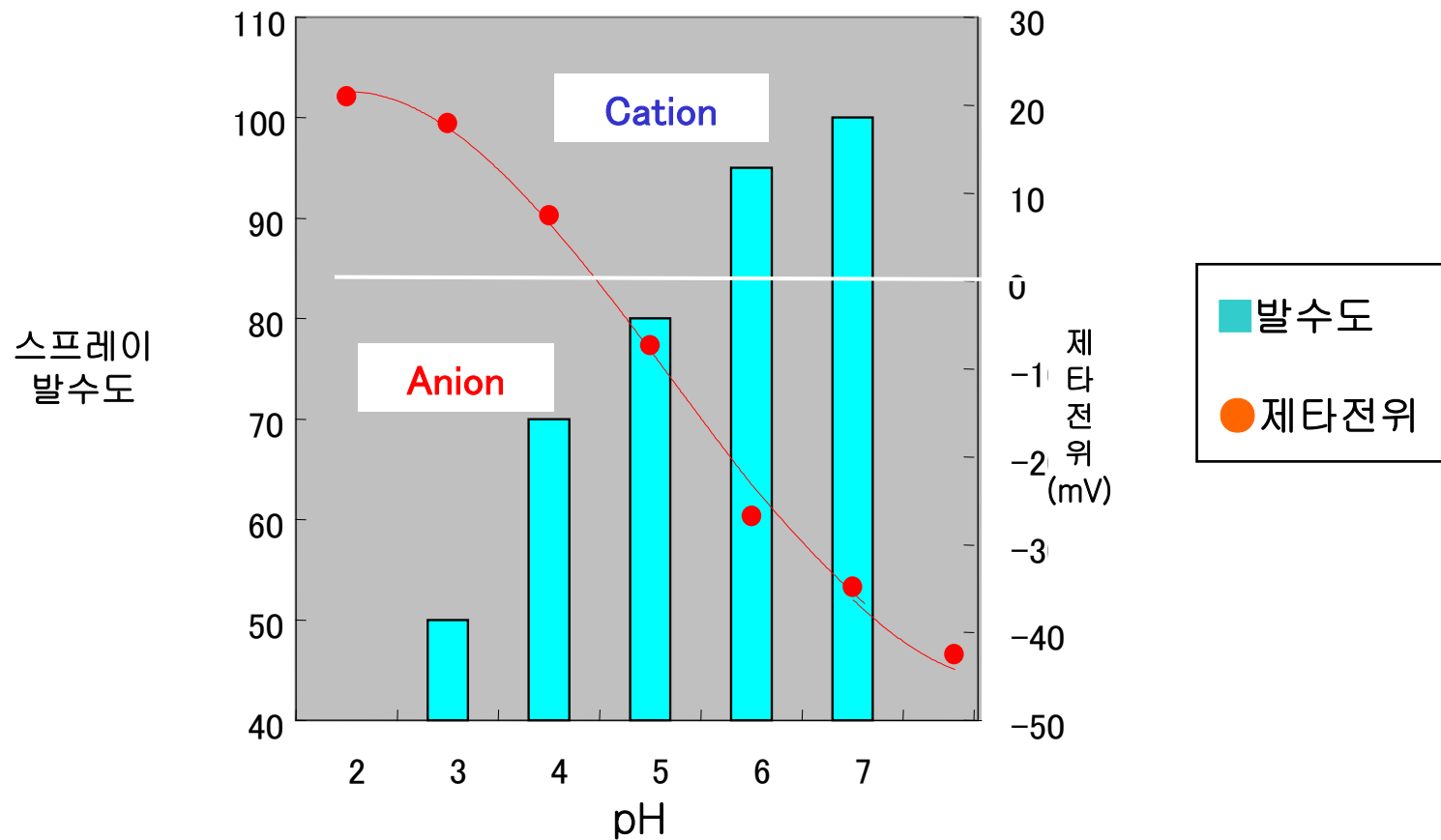


1. 발수/발유제의 사용량이 적다.(농도가 낮다)
2. 섬유에 문제가 있다(Cation성, 습윤성 미흡)
3. 병용 약제가 친수성 또는 상용성이 나쁘다.
4. 건조 Curing 부족

미염색포의 각pH에서의 제타전위



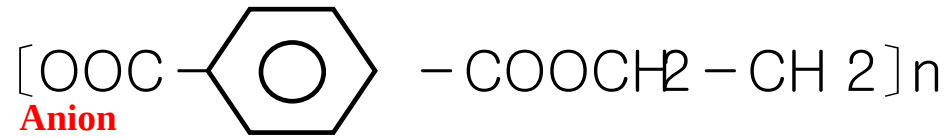
나일론 미염색포의 pH와 제타전위와 성능의 관계



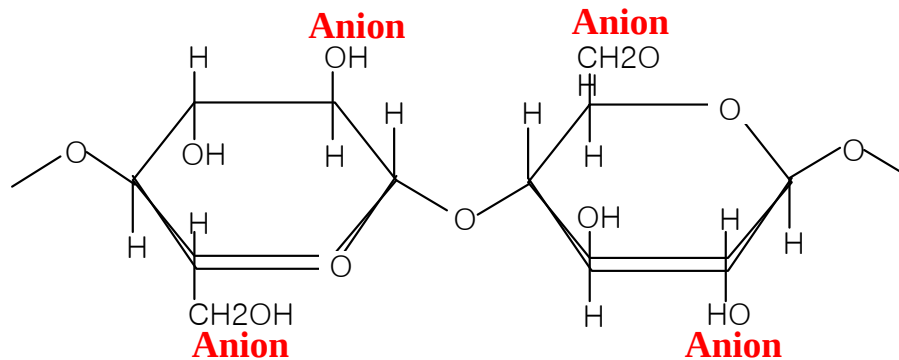
초기 성능이 나오지 않는 원리1-③

Nylon이 pH에 따라 제타전위가 변하는 이유는 !

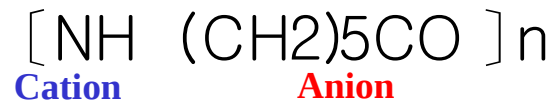
Polyester



구조면

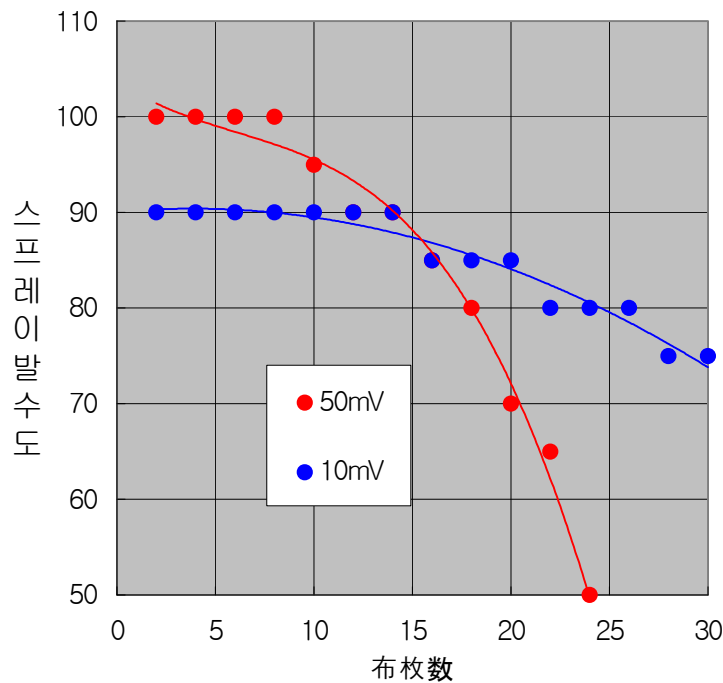


Nylon

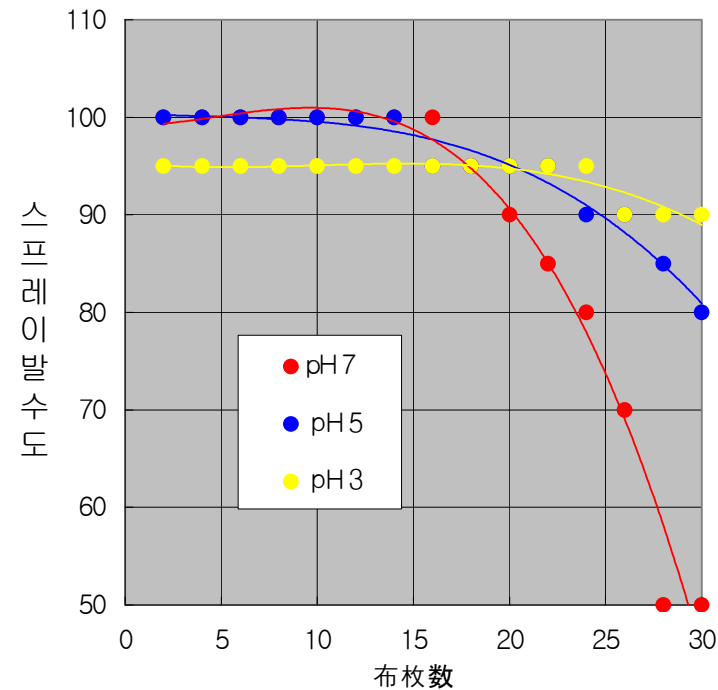


Ending 현상은 섬유의 종류에 관계없이 발생한다.
이 문제는 발수제 입자와 섬유의 전기적 흡착력에
의존한다.

발수제 이온성과의 관계
(pH=7)



가공액의 pH와의 관계
(제타전위=30mV)



각 섬유 가공시의 권장 pH

섬유의 종류	권장 pH
나일론	5~7
미염색	5~7
담색염색	5~7
농색염색	3~5
폴리에스테르	3~5
면	5~7
Wool	5~7
아크릴	5~7
폴리프로필렌(부직포)	5~7

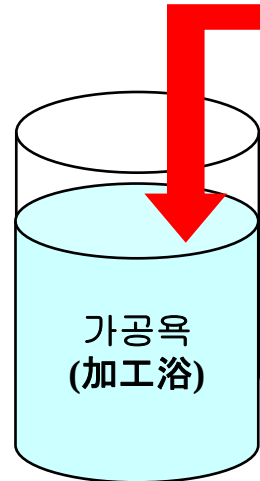
※ 위 수치는 보증하는 것이 아니므로, 사전에 실험실에서 확인하여 주십시오.

가공욕, 저장조에 있어,
발수/발유제의 입자가 응집·합일하여 석출 또는 침강
하고, 그것이 **Mangle**을 경유해 섬유 위에 부착한다.
응집·합일은 다음과 같은 경우에 일어난다.

1. Anion물질이 혼입되었을 때
2. 강력한 기계력이 가해졌을 때
3. 고온이 되었을 때
4. 기름(비 수용성 물질)이 들어갔을 때

ANION 물질이 혼입되었을 때 ①

<화학적 안정성 시험방법>



Anion약제

- 분산염료 (분산제)
- 산성염료
- 나일론용 염료고착제
- 각종Binder

기타

- 유연제
- 가교제
- 대전방지제
- 방축(防縮)제
- 면용 염료고착제
- 무기염(無機鹽) CaCO_3 , Na_2SO_4

교반후 1hr 방치하고, 상태를 관찰한다

Anion 물질이 혼입되었을 때 ②

<화학적 안정성 평가>



○

△

×

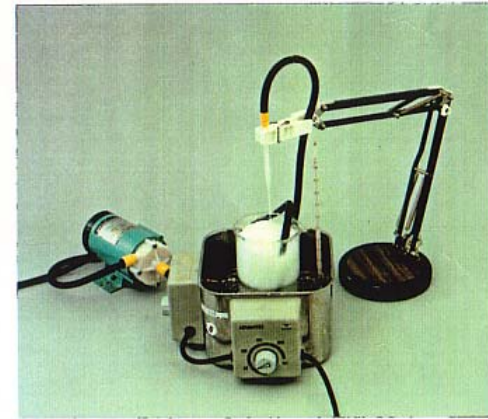
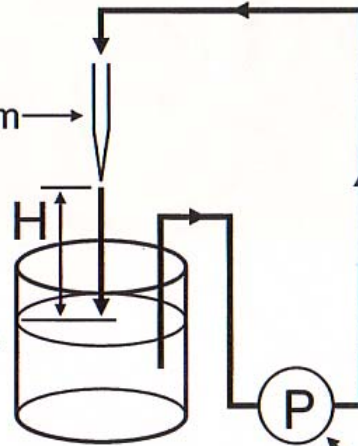
포 오염의 원인이 된다

<기계적 안정성 시험방법>

Experiment

Glass Nozzle
Out let ϕ c.a. 1mm

500ml
Beaker



Condition of Experiment

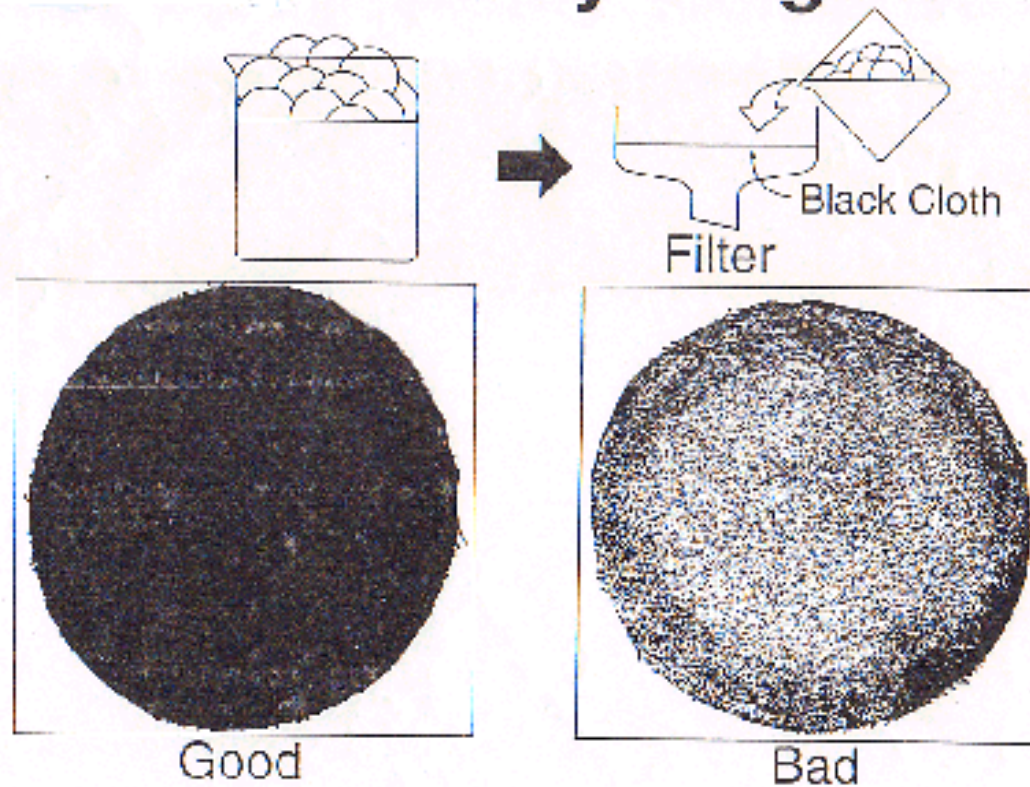
Solid Concentration : 2g/l
Liquid Quantity : 300ml
Liquid Temperature : 40°C
Height (H) : 10cm
Time : 3min

Pump
Maximum capacity
350ml/min

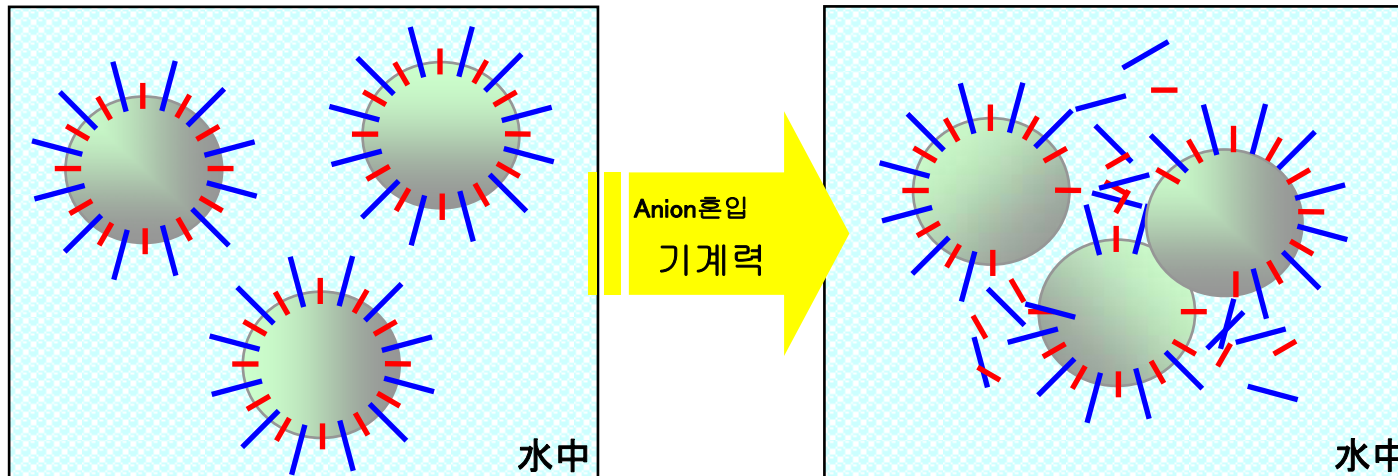
20%Products=1.0owb%

<기계적 안정성 평가>

Mechanical Stability Judgement



화학적 및 기계적 안정성이 나빠지는 이유는 ?



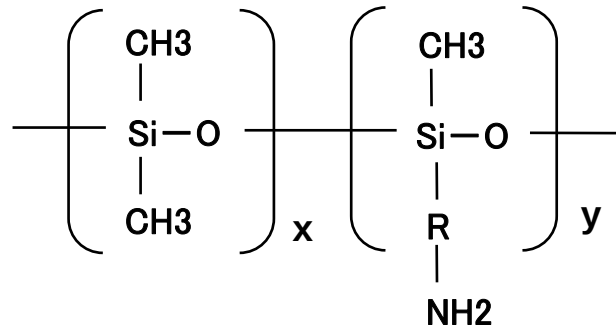
<대책>

1. 수용성 Cation유화제의 사용
 2. 전기적인 힘(Cation-Cation)에서의 입자간 균형력을 높인다
 3. 유화제의 길이를 조정한다
-
4. Anion 약제는 병용 또는 혼입을 피한다(사전세탁을 충분히 한다)
 5. 알카리의 혼입을 피한다(사전세탁을 충분히 한다)
 6. 음이온 많이 포함된 물은 사용하지 않는다.
 7. 조정조에서 교반 할 경우는 천천히 교반 한다(충분히 혼합할 수 있습니다)

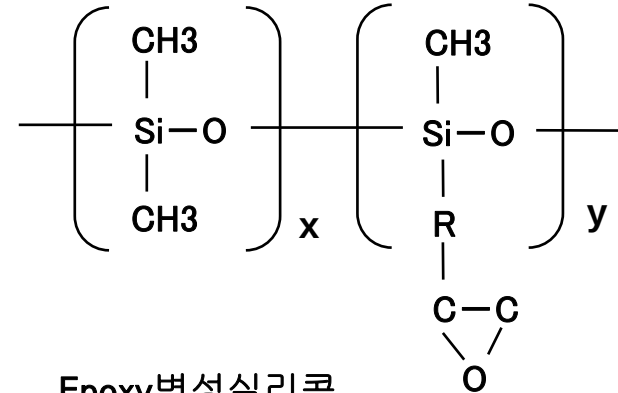
- 촉감이 맞지 않는다
- 대전성이 나쁘다
- 색이 변한다
- Chalk Mark가 발생한다
- 처리욕에서 거품이 넘친다

촉감이 맞지 않을 때의 대책

Soft하게 하고 싶은 경우에는 실리콘계 유연제를 병용한다.

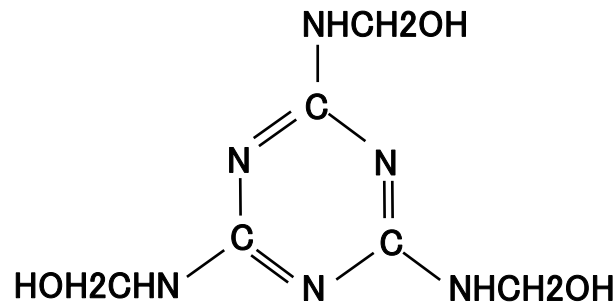


Amino변성실리콘



Epoxy변성실리콘

Hard하게 하고 싶을 경우에는 멜라민 수지를 병용한다.

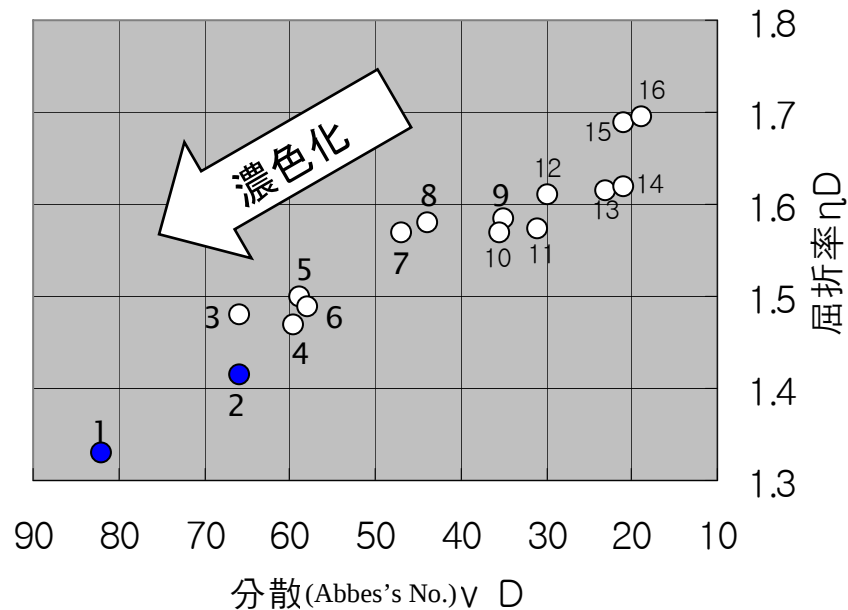


Trimethylol Melamine

- 초기뿐이라면, 무기염과 4급 암모늄염 등을 처리하면 효과가 나온다.
- 세탁내구성과 마찰내구성이 필요한 경우, 친수성이 적은 Cation계의 대전방지제가 추천된다.
- Nonion계와 Anion계는 발수성과 안전성을 저해하는 것이 많으므로 사용하지 않는 것이 좋다.
- 자사 대전방지제 사용이 효과적이며, 섬유에 따라 대전성이 많이 다르기 때문에, 사전에 Test하는 것이 중요하다.
- 또한 감마차광대책, 실리콘의 병용 등도 효과가 있다.

불소계 발수/발유제를 가공하면 표면의 굴절률과 분산의 관계로 인해 색상이 농색화 된다.

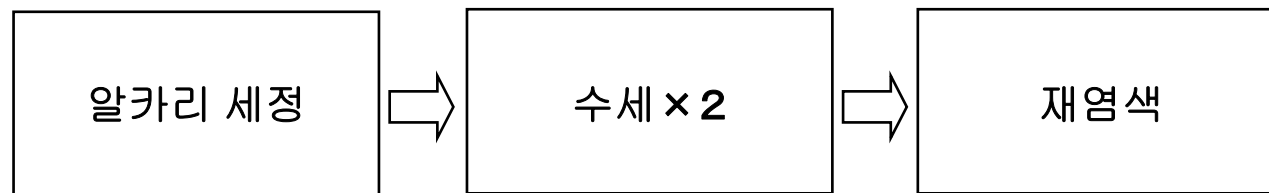
각종유기Polymer의 광학특성



1. **FEP**
2. **Polymetacryl산trifluoroethyl**
3. Polymetacryl산isobutyl
4. Polyacryl산methyl
5. Diethylenglycol bistearylcarbonatepolymer
6. Polymetacryl산methyl
7. Poly α-blomacryl산methyl
8. Polymetacryl산2,3-dibrompropyl
9. Phthalic acid diacrylpolymer
10. Polymetacryl산phenyl
11. Poly안식향산vinyl
12. Polystyrene
13. Polymetacryl산pentachlorophenyl
14. Poly o -chlorstyrene
15. Polyvinylnaphthalene
16. Polyvinylcarbazol

또한, 수지가공 전반에 열, 빛, Nox등에 의해 산화되어 변색하는 경우가 있다.

재염색을 행할 때에는 미리 하기의 순서에 따라
발수/발유제를 이탈시킨다.

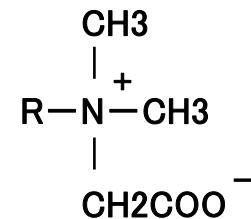


처리욕
NaOH 2g/L
계면활성제 3g

온도
90~95°C
시간
30~60분

온도
60~90°C
시간
10분

Ex)

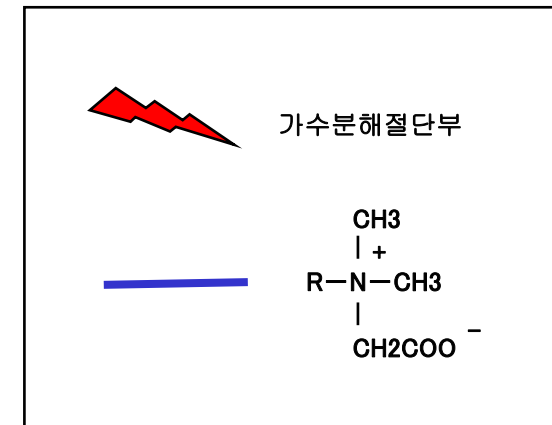
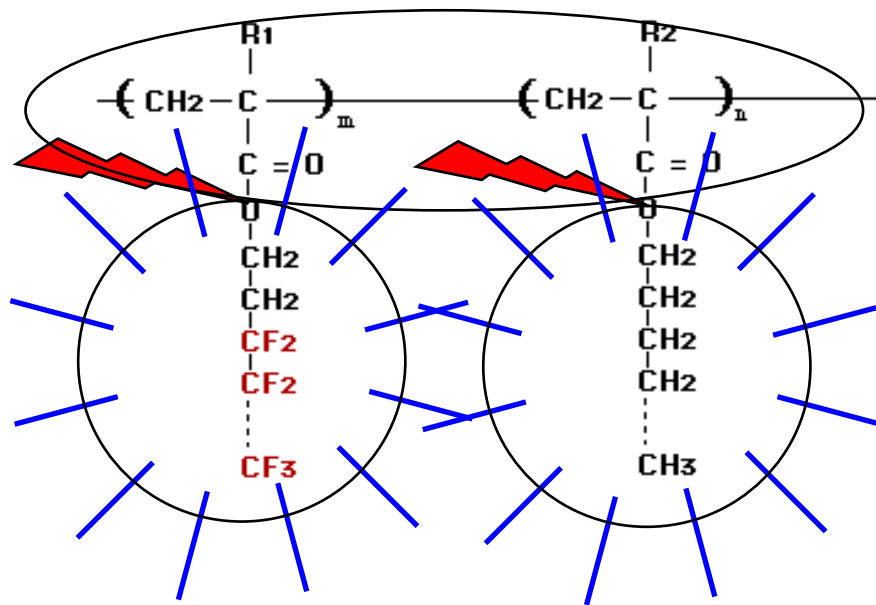


Alkyldimethylamino초산Betain

※Silk、Wool은 NaOH를 넣어서는 안됨.

발수/발유 탈유공정의 원리는?

- 고온알카리(NaOH)세정에 의해, 발수발유제Polymer의 장쇄 Alkyl기(Rf 및 R)을 가수분해한다.
- 가수분해로 생성된 Rf-OH 및 R-OH를 배타인계 계면활성제로 거둬들여 포에의 재부착을 방지한다.
- 또한, 가수분해에서 남은 Polyacryl산도 대부분 물에 용해되어 탈리 된다.



섬유표면의 도막상태가 너무 Hard하면, 균열을 일으키기 쉬워져 Chalk Mark현상이 발생 한다.

발수제를 단독으로 사용했을 경우, Chalk Mark의 발생률은 낮지만, Melamine 등의 가교제를 병용했을 때에 극도로 발생률이 높아진다.

촉감을 Hard하게하면서, Chalk Mark를 억제하기 위해서는 감마찰대책, 실리콘의 병용(또는 2단 가공)이 효과가 있다고 생각된다.

1. 소포제를 첨가

- 실리콘계 또는 광물유계가 소포효과가 높다.
- Alcohol계는 일시적인 효과밖에 기대할 수 없다.

2. 기계적 제거 방법

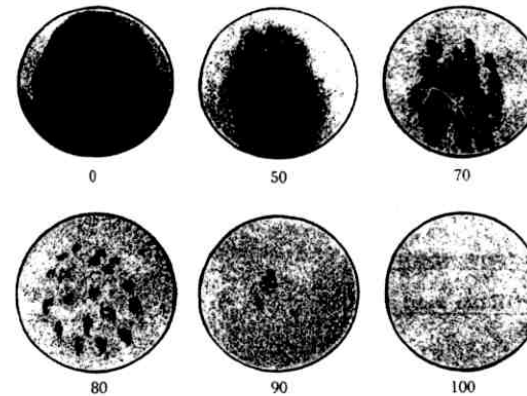
- Bath에 발생한 기포를 사고 발생 방지 차원에서 제거해주는 방법
Ex) Air로 불어내는 방법

Water Repellency Test ① (JIS L1092, AATCC-22)

Spray Test



AATCC Spray Tester.

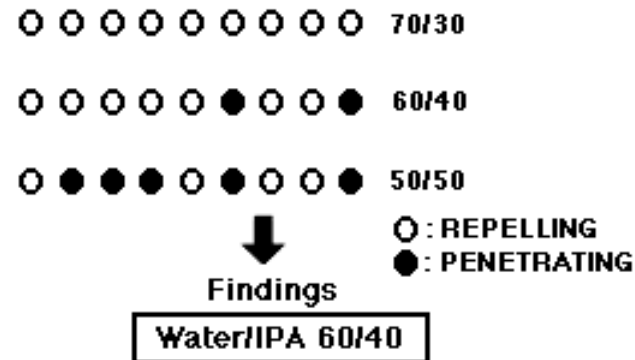


- 0: Indicates wetting on the entire surface and back.
- 50: Indicates wetting on the entire surface.
- 70: Indicates wetting on half of the surface with some wetting penetrating through the cloth.
- 80: Indicates small drops of wetting on the surface.
- 90: Indicates no wetting, but small water drops on the surface.
- 100: Indicates no wetting, nor water drops on the surface.

Water Repellency Test ③ (3M method)

IPA/Water Test

Test Liquid	
Water / Isopropylalcohol	
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
0	100



- Findings after penetration test
- 1) Dripped mixed liquids onto carpet in a different locations in varying ratios.
 - 2) Left for 5 minutes, and observed then penetration.
 - 3) Findings
Passed : when if 3 or less locations repelled the water.
Failed : when if 6 or more locations penetrated the water.

Oil Repellency Test (AATCC-118)

Standard Test Liquids	
AATCC Oil Repellency Grade Number	Composition
0	None(Fails;liquid paraffin)
1	Liquid paraffin
2	65:35 Liquid paraffin:n-hexadecane by volume
3	n-hexadecane
4	n-tetradecane
5	n-dodecane
6	n-decane
7	n-octane
8	n-heptane

Grading Example



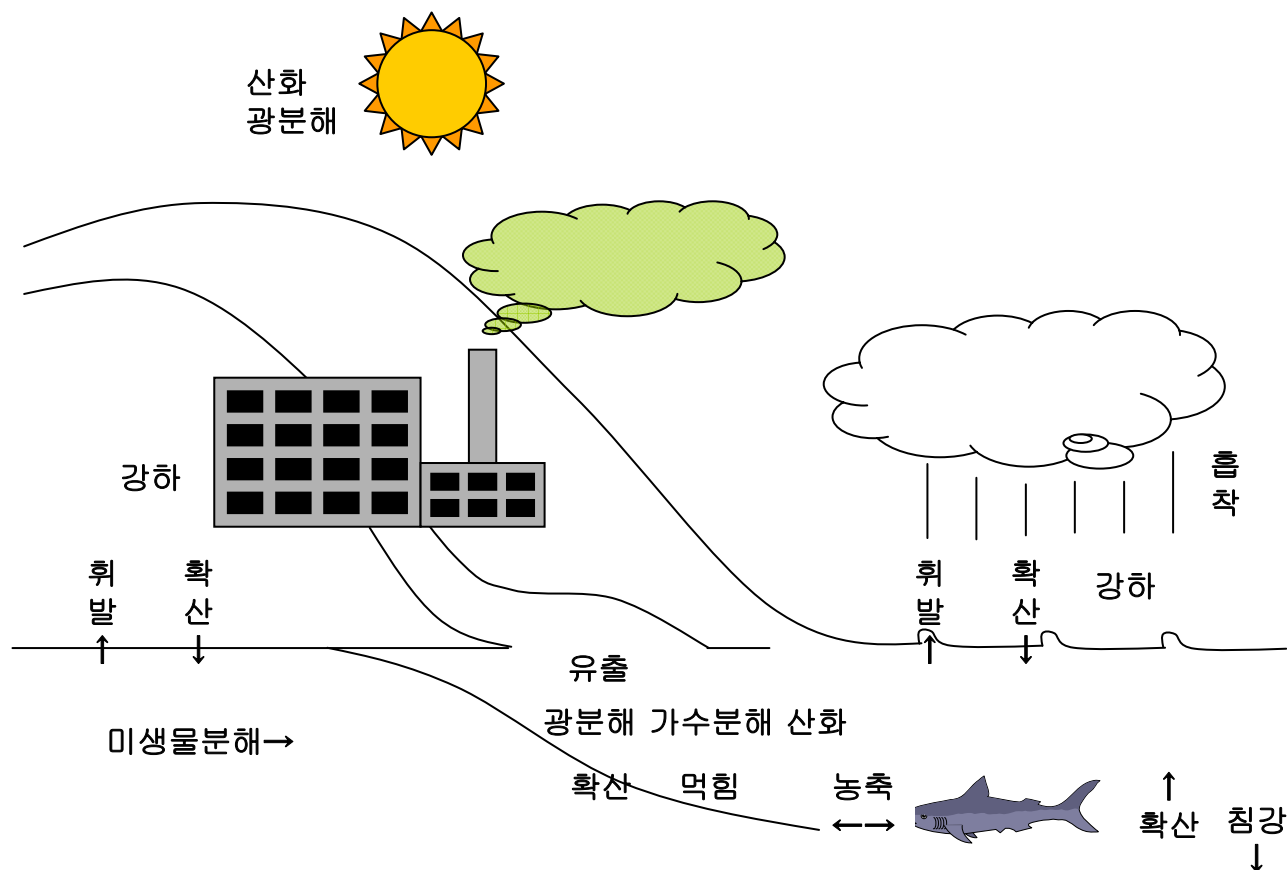
A = Passes; clear well-round drop

B = Borderline pass; rounding drop with partial darkening

C = Fails; wicking apparent and/or complete wetting

D = Fails; complete wetting

환경 Process 지도



OEKOTEX

섬유제품의 안전성을 인정하는 것은 OEKOTEX Standard 100이다.

아래에 규제내용을 대표적인 기준과 비교해 보았다. (TOX PROOF는독일TUV의 Ecolabel System)

	OEKOTEX 100	TOXPROOF	독일 제령	EU EcoLabel
발암성Amin	○	○	○	
발암성염료	○	○		
자극성알레르기성 염료	○	○		
용출중금속	○	○		
Formalin	○	○	○	○
견뢰도	○	○		○
휘발성유기화합물	○	○		
냄새	○	○		
염소계 Carrier	○	○		

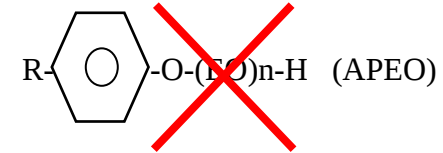
1. 비 위험물화란?



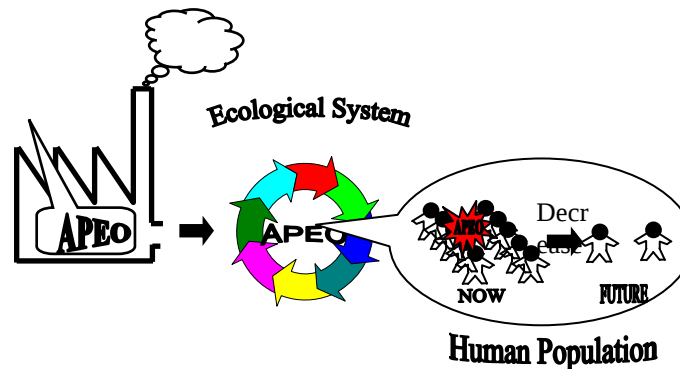
- 환경에 친화적인 제품 만들기는 바꾸어 말하면 인체에 친화적인 제품 만들기이다.
- 아래에 불소계발수발유제로 사용되고 있는 대표적인 용제와 유해성정보를 나타내었다.

	인화점	허용농도			NEPA 분류 HEALTH	주요 유해성 정보
		OSHA	ACGIH	신경독성 대상		
Acetone	-20℃	750ppm	1780mg/m3	해당	1	호흡계자극, 피부자극, 눈자극, 중추신경억제작용
Ethyl glycol(EG)	111℃	—	100mg/m3	—	2	호흡계자극, 피부자극, 눈자극, 중추신경억제작용
Di-Propylen glycol monomethyl eter(DPM)	74℃	100ppm	100ppm	해당	2	호흡계자극, 피부자극, 중추신경억제작용
Trypropylen glycol (TPG)	105℃	—	—	—	0	보고되지 않음

2. 무 환경 호르몬(APEO)化란?



내 용	생체의 항상성, 생식, 발생 혹은 행동에 관여하는 여러 생체내 호르몬의 합성, 저장, 분비, 체내운륜, 결합, 그리고 그 호르몬작용 그것, 또는 수속 등의 제과정을 저해하는 성질을 가진 외래성 물질
해당화학물질	다이옥신 · 프란류, PCB, 시마진, DDT, DDT대사물, 2,4-펜틸페놀, 4-헥실페놀, 4-헵틸페놀, 4-옥틸페놀, 노닐페놀, 비스페놀A, 카드뮴, 납, 수은, 스티렌의 2량체, 스티렌의 3량체
대표적인 규제	노닐페놀에 대하여 PRTR(일본)에서 보고, 의무화 되어 있음.

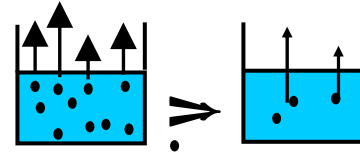


3. 無(低) Formalin化란?



내 용	의류 및 실내공간을 형성하는 건축물에 포함된 화학물질이 원인이 되어, 피부, 눈, 코, 목에 염증을 일으킨다. 아토피성 피부염과 하우스시크 증후군의 원인이 아닐까 의심된다.
해당화학물질	Formaldehyde(Formalin), Toluene, 키실렌
대표적인 규제	섬유제품에 대해서 Formaldehyde가 OEKOTEX에서 규제되고 있다. 일본에서는 유아용 : 20ppm이하, 속옷 : 75ppm이하, 기타 : 300ppm이하로 되어 있다.

4. 저용매 (VOC) 化란?



• VOC

내 용	휘발성의 유기화합물 전부 해당하며, 각종 환경문제(유해대기오염, 성층권 오존파괴, 온실효과가스, 악취물질, 실내오염)에 관여한다.
해당화학물질	휘발성유기화합물전부
대표적인 규제	가장 폭 넓게 규정하고 있는 것은 Clean Air Act(미국)이다.

※ VOC : Volatile Organic compound의 약자

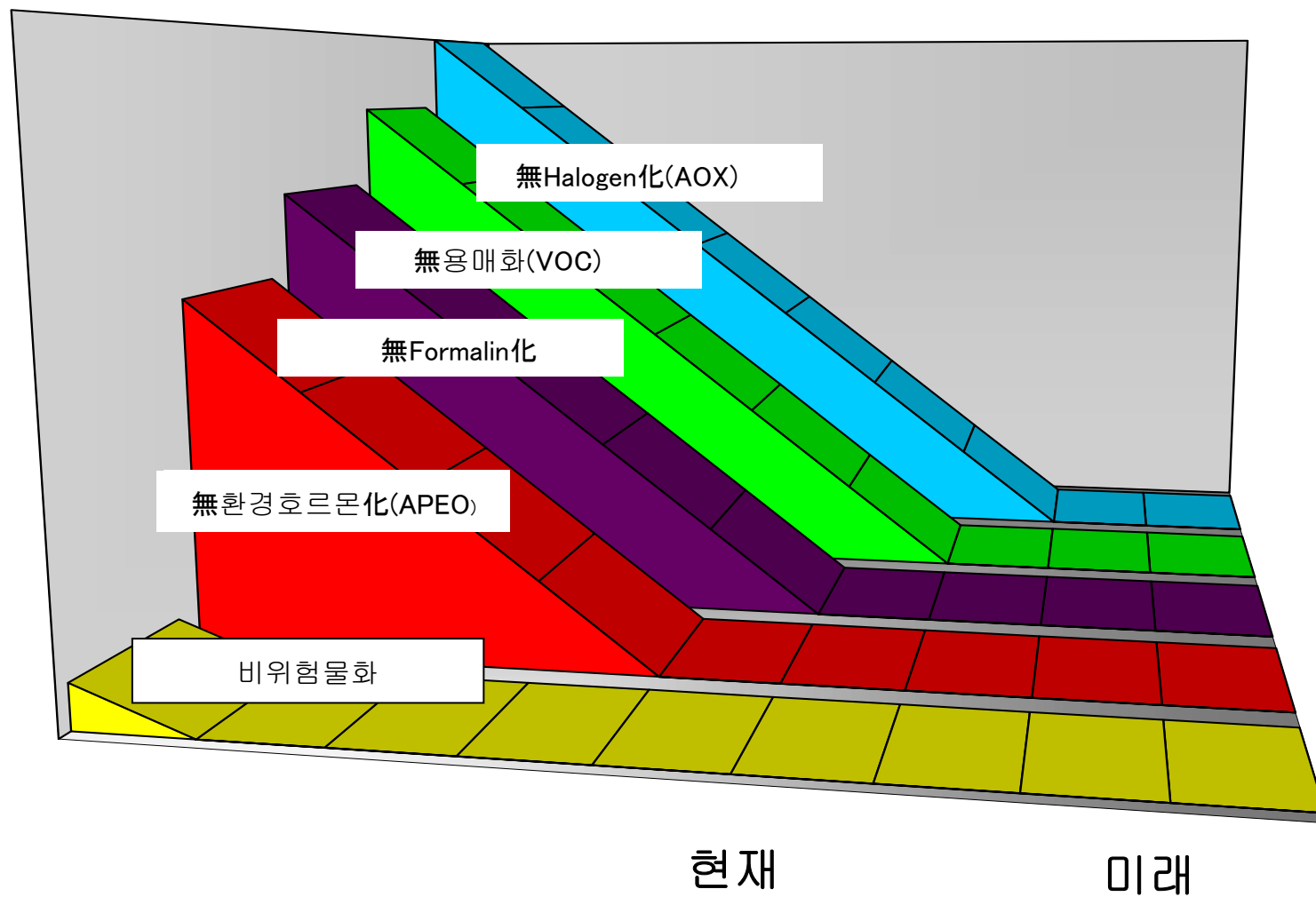
5. 저(低) Halogen(AOX)화란?

Halogen ⇒ Halogen

내 용	활성탄으로 흡착된 유기Halogen(단 불소계는 비해당)으로, 다이옥신이 될수 있는 것이 문제가 된다. 다이옥신은 환경호르몬에도 해당물질이며, 매우 강한 독성을 가진다.
해당화학물질	Trychloroethylene, Tetrachloroethylene, PVC, Chloroform, 사염화탄소
대표적인 규제	섬유제품에 대해서 PVC가 OEKOTEX에서 규제되고 있다.

※ AOX : Absorbed organic halides(X)의 약자

진보 상황

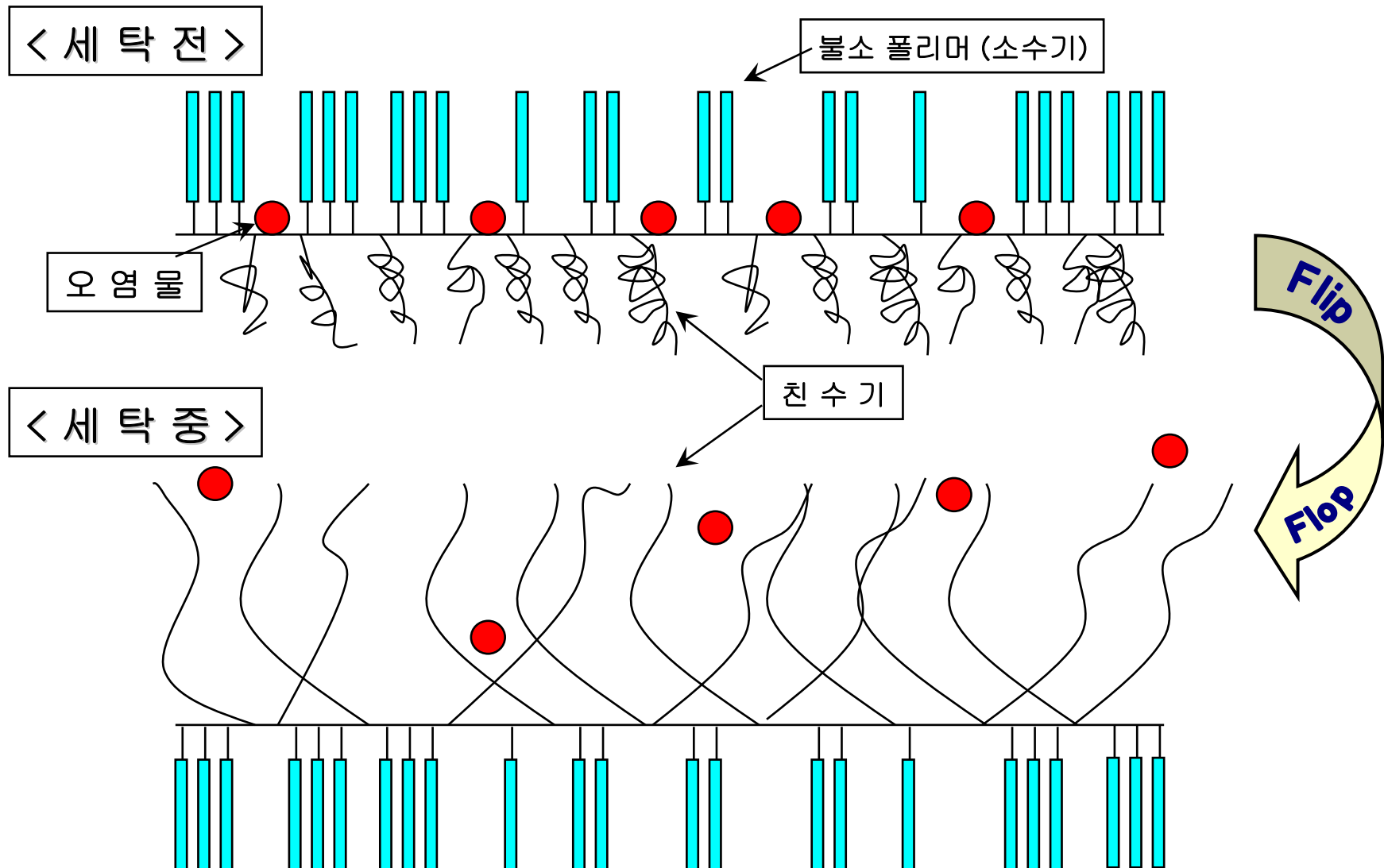


〈Soil Release Chemistry〉

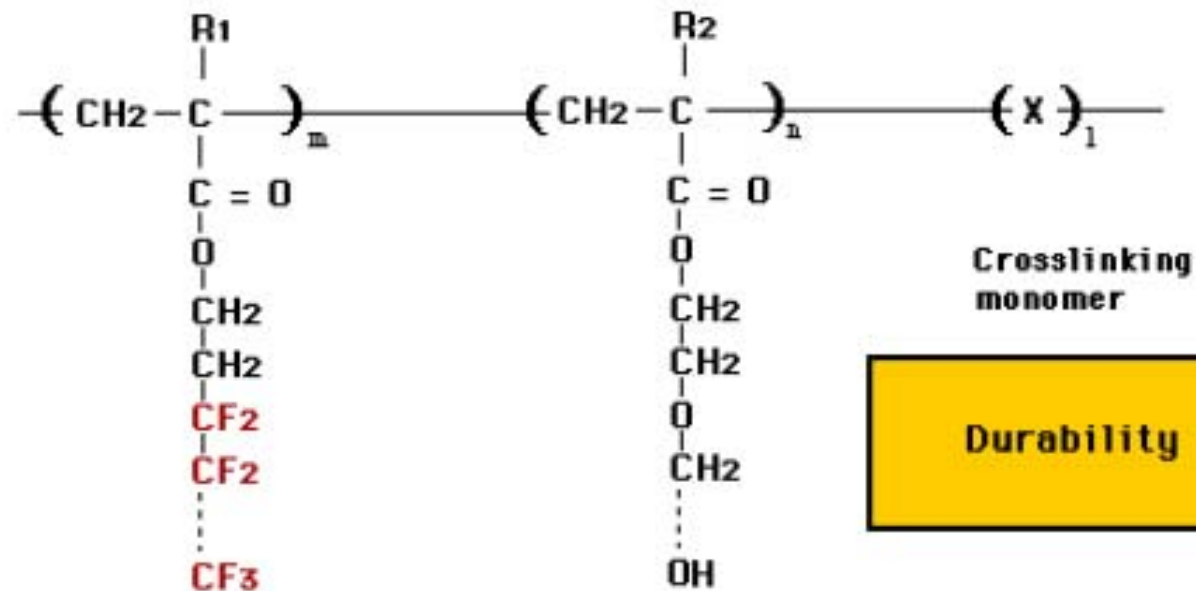
◇ SR(Soil Release)기능

- 세탁시, 오염이 탈락하기 쉽도록 하는 기능
《섬유 오염의 예》
- 기름때 : 식용유, 샐러드드레싱, 모터 오일 등...
- 조미료 : 마요네즈, 겨자, 케찹, 등...
- 음료 : 커피, 와인, 등...

SR 원리 (Flip Flop 현상)



SR제의 구조(Polymer)



Crosslinking
monomer

Durability

Perfluoroalkyl acrylate
R₁ = -CH₃, H

Water Repellency
Oil Repellency
Soil Release

PEO acrylate
R₂ = -CH₃, H

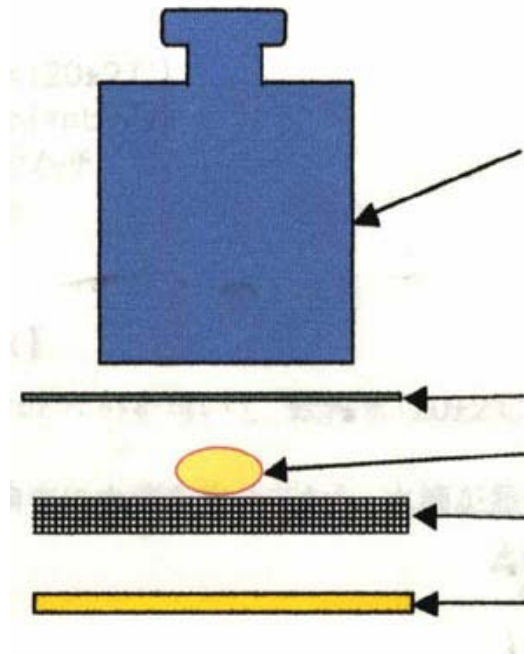
Hydrophilic
(flip-flop)

《적용상품》

기능	기본 처방	목표 성능
내구발수	발수발유제 +가교제+Wrinklefree	HL 20回 WR:80 , OR :5
내구 SR	SR제 +가교제+Wrinkle free	HL 20回 SR:4
내구발수, SR(Dual Action)	발수제+SR제 +가교제+Wrinkle free	HL 10回 WR: 70, SR:5



○ AATCC Test Method 130-2000 Base



Weight 6.4cm diam., 2.268 ± 0.045 kg

Glassine paper(7.6×7.6cm)
옥수수유 & **인공유**※(약0.2mL)

시험포 조각($38 \pm 1 \times 38 \pm 1$ cm)
AATCC White Textile Blotting Paper

세탁기 : KENMORE식

건조기 : KENMORE식

견본 : Stain Release Rating Scale

※인공유를 사용하는 점이 DAIKIN의 오리지날시험법입니다.

- ◆ 본 사 : 일본 오사카
- ◆ 설 립 : 1934년 (창립 1924년)
- ◆ 자본금 : 280억 엔(円)
- ◆ 매 상 고 (2005년도 : 連結) : 7,929억 엔(円)
- ◆ 종업원 (2005년 3월 : 連結) : 21,996명(名)

<총매출 7,929 억엔>
(2005년)

화학

매출 : 1,074억엔



Fluorocarbon



불소수지



불소고무



불소도료



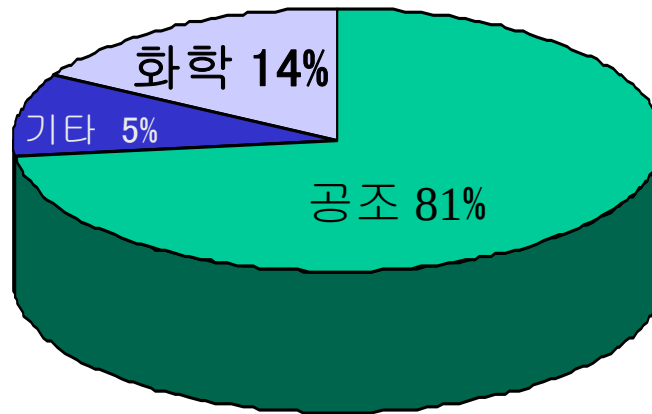
불소발수/발유제



반도체
Etching제

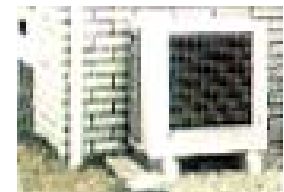


신분야상품



공조(空調)

매출 : 6,417억엔



기타

매출 : 438 억엔





- 1930年 T.Midgley,A.L.Hanne에 의해 Fluorocarbon 발견
- 1931年 Fluorocarbon을 Dupont(미국)이 공업화
- 1942年 DAIKIN공업이 Fluorocarbon Gas를 독자기술로 개발제조
- 1953年 불소수지의 판매개시
- 1968年 발수발유제의 판매개시
- 1970年 불소고무의 판매개시
- 1980年 반도체용 Dry Etching제의 개발
- 1991年 대체 프론 HCFC-134a를 생산시작
- 1994年 미국공장에서 불소수지의 생산개시
- 1997年 미국Dupont사와 신대체냉매에 관한 특허 Cross License계약을 체결
- 1999년 대체Fluorocarbon Gas HFC-32를 생산개시
- 2001년 대체Fluorocarbon Gas HFE-125를 생산개시
미국공장에서 발수발유제의 생산개시



세계 제1위의 불소화학종합 Maker로 도약



UNIDYNE의 제품 LIST

DIT 東寅TEXCHEM(株)

Grade	Fabric Products								Carpet Products
	Apparel				Industrial		Soil Release		
	Standard		Super Durable		Standard	Super Durable			
제품명	TG-473	TG-410C	TG-523A	TG-581	TG-528A	TG-580	TG-995	TG-658	TG-3000 Series
Type	Emulsion				Emulsion		Water Solution	Solvent	Emulsion
이온성	Weak Cationic	Weak Cationic	Weak Cationic	Weak Cationic	Weak Cationic	Non-ion	-	-	Anionic
pH	3-5	4-6	2-3	3-6.5	3-6	3.5-7.5	2-5	-	5-7
고형분(%)	30	18	18	30	20	30	22.5	15	40
인화점(℃)	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	43.5	Non
Water Repellency	○	○	◎	★	○	◎	△	◎	△
For Cotton	◎	○	◎	○	△	△	△	○	-
Oil Repellency	△	△	○	★	△	◎	◎	△	◎
Water Resistance	△	△	○	○	△	◎	-	△	-
세탁내구성	△	△	○	★	△	◎	◎	△	○
촉감	Very Soft	Soft	Soft-Hard	Soft	Hard	Very Hard	Soft	Soft	-
화학적 안정성	○	★	◎	◎	◎	○	◎	-	-
기계적 안정성	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	-	-
기포성	○	○	○	○	○	○	△	-	-
Ending	○	★	◎	○	○	○	◎	-	-
박리강도	△	△	○	○	◎	★	△	△	-
Soil Release	△	△	△	△	△	△	★	△	△
Dry Soil Resistance	△	△	△	△	△	△	△	△	★

Other (Furniture: TG-700Series Paper: TG-800Series Leather: TG-012 etc)