



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월28일

(11) 등록번호 10-1589203

(24) 등록일자 2016년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 26/00 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)

C23F 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0046930

(22) 출원일자 2014년04월18일

심사청구일자 2014년04월18일

(65) 공개번호 10-2014-0127754

(43) 공개일자 2014년11월04일

(30) 우선권주장

1020130046316 2013년04월25일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030088782 A

US20110033663 A1

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생명화학공학과

유재범

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 응용공학동 W1-3 6114

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 여경숙

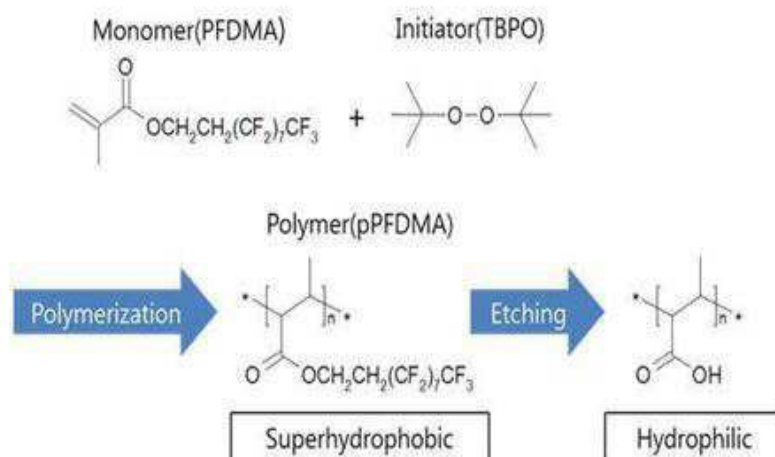
(54) 발명의 명칭 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법 및 제조장치

(57) 요약

본 발명은 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 기관의 양쪽 면에 초소수성 단량체를 증착시켜 초소수성 표면체를 제조한 뒤, 일면을 강염기를 이용하여 습식 식각함으로써 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법은 종래의 방법에 비하여 제조 공정이 간단하며, 저렴한 비용으로 상반된 특성을 갖는 표면체를 제조할 수 있기에 특히 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유영민

서울특별시 송파구 삼전로9길 15 202호

오명석

인천광역시 남동구 구월로 192, 1213동 1701호 (구월동, 구월힐스테이&트룟데캐슬골드아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2001-001-0730

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초과학연구사업(일반연구자사업-신진연구자)

연구과제명 기상 증착 고분자 박막을 이용한 새로운 유기박막 트랜지스터용 게이트 유전막의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2012.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법:

- (a) 다공성 기관의 양쪽면에 초소수성 중합체를 증착시켜 기관의 양쪽면에 초소수성을 부여하는 단계; 및
- (b) 상기 초소수성이 부여된 다공성 기관의 일면을 강염기 용액으로 습식식각하여 친수성으로 표면 개질시켜 기관의 일면은 초소수성 영역이고, 다른 일면은 친수성 영역을 가지는 야누스 표면체를 획득하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관은 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁 및 실리콘 웨이퍼로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서, 상기 플라스틱은 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK) 및 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 초소수성 중합체의 단량체는 비닐기 및 불소를 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 상기 비닐기 및 불소를 포함하는 화합물은 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트, 퍼플루오로데실메타크릴레이트(PFDMA), 도데카플루오로헥틸아크릴레이트, 펜타플루오로페닐메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르, 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헥틸 에스테르, 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헥틸 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르, 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르, 2-메틸- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르, 및 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 증착은 화학적 기상 증착법(CVD), 플라즈마 화학 증착법(PECVD) 또는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD)으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 식각은 KOH 및 TMAH(테트라메틸암모늄수산화물)로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 강염기 용액을 이용한 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계 이전에 기관의 양쪽면에 가교제를 증착시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 가교제는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 상기 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물은 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐 에테르, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법.

청구항 11

다음의 단계를 포함하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법:

(a) 기관의 양쪽면에 퍼플루오로데실메타아크릴레이트(PFDMA)를 증착시켜 기관의 양쪽면에 초소수성 영역을 가지는 초소수성 표면체를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 제조된 초소수성 표면체의 일면을 KOH 용액으로 습식 식각하여 친수성으로 표면 개질시켜 기관의 일면은 초소수성 영역이고, 다른 일면은 친수성 영역을 가지는 야누스 표면체를 획득하는 단계.

청구항 12

삭제

청구항 13

다음의 단계를 포함하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조방법:

- (a) 원단이 권취된 롤원단에서 원단이 언와인드되면서 초소수성 단량체와 개시제를 이용하여 상기 롤원단의 양 쪽면에 초소수성 중합체를 증착시키는 단계;
- (b) 상기 초소수성을 가진 원단의 일면을 염기용액 반응기에서 습식 식각 처리함으로써 친수성으로 표면 개질시켜 원단의 일면은 초소수성 영역이고, 다른 일면은 친수성 영역을 가지는 야누스 섬유를 획득하는 단계.

청구항 14

다음을 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조장치:

- 원단이 권취된 롤원단이 언와인드될 때 롤원단의 양쪽면에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하는 반응기;
- 상기 반응기를 통과한 롤원단의 일면을 강염기용액으로 처리하는 습식 식각처리조;
- 상기 습식 식각처리조를 통과한 롤원단을 건조시키는 건조기; 및
- 상기 건조기를 통과한 롤원단을 와인딩시키는 권취롤.

청구항 15

다음을 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조장치:

- 원단이 권취된 롤원단이 언와인드될 때 롤원단의 양쪽면에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하여 초소수성을 형성하기 위한 반응기;
- 상기 초소수성이 부여된 다공성 기관의 일면에 초소수성 보호층을 형성하기 위한 도포장비;
- 상기 다공성 기관의 타면을 플라즈마를 이용하여 친수성을 형성하기 위한 플라즈마 장비; 및
- 상기 보호층을 제거하여 상기 일면이 초소수성을 가지도록 하는 보호층 제거기.

청구항 16

다음의 단계를 포함하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법:

- (a) 다공성 기관의 양쪽면에 초소수성 중합체를 증착시켜 기관의 양쪽면에 초소수성을 부여하는 단계;
- (b) 상기 초소수성이 부여된 다공성 기관의 일면에 초소수성 보호층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 다공성 기관의 타면을 플라즈마 처리하여 친수성을 부여하는 단계; 및
- (d) 상기 초소수성 보호층을 제거하여 상기 일면이 초소수성을 가지도록 하고 타면은 친수성 영역을 가지는 야누스 표면체를 획득하는 단계.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법 및 제조장치에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 초소수성 표면체를 제조한 뒤, 일면을 강염기를 이용하여 습식 식각함으로써 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조하는 방법 및 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 다양한 기능성 재료들이 개발되고 있다. 이러한 기능성 재료들은 각각의 사용목적에 맞게 제작되어 특정 환경에서 사용되고 있다. 그러나 많은 재료들이 사용 환경에 장시간 노출됨에 따라 물리적 또는 화학적으로 표면에 손상을 입게 되고 그 결과 처음의 기능을 잃게 되는 문제점이 있었다. 가장 일반적인 예로 대기중의 수분이나 미세먼지, 생물체 등에 의해 물질의 표면 특성을 잃는 경우 등이 있다. 따라서 오늘날 많은 연구자들이 이런 재료들을 외부환경으로부터 보호하려는 시도를 하고 있다. 상기 문제들을 해결하기 위해 가장 많이 시도되고 있는 방법은 재료의 표면을 초소수성 특성을 갖도록 처리하는 것이다.

[0003] 초소수성의 표면을 갖는 물체는 낮은 표면에너지로 인하여 물을 포함한 다른 물질의 표면 응집을 효과적으로 예방할 수 있으며, 사람의 지문과 같은 유기물질과 먼지와 같은 이물질이 표면에 부착되는 것을 막는 효과가 있다. 따라서 초소수성 표면을 갖는 물체는 유기물의 오염이 문제되는 전자제품의 외장재나, 습도나 이물질 오염 예방이 필수적인 건축자재에 폭넓게 적용이 가능하다. 이와 같은 이유로 오늘날 많은 과학자들이 다양한 방법으로 재료의 초소수성 표면 처리를 시도하고 있다.

[0004] 종래에 물체의 표면, 특히 스테인리스 강의 표면에 초소수성을 부여하기 위하여 사용하였던 방법은 표면에 티타늄이나 테플론과 같은 불소계 소수성 물질을 코팅하는 방법이 대표적이다. 이중 표면에 티타늄 또는 티타늄 산화물을 형성시키는 방법은 물과의 접촉각이 150° 미만으로 소수성 성질이 약하다는 단점이 있으며, 진공증착법을 이용하기 때문에 제조비가 상승하는 문제가 있다.

[0005] 테플론 등 불소계소수성 물질을 코팅하는 방법은 초소수성 성질은 뛰어나지만, 역시 진공증착법을 이용하기 때문에 대면적화를 위해서는 제조비가 매우 상승한다. 이를 해결하기 위하여 상압에서 물체의 표면에 코팅하는 방법 등이 연구되고 있으나, 불소계소수성 물질 자체가 고가의 재료라는 점에서 제조비의 문제가 여전히 남아있다. 따라서 낮은 가격으로 대면적의 표면에 초소수성을 부여하는 기술의 개발이 시급한 현실이다.

[0006] 최근에는 광증합 가능한 액적을 이용한 친수성 표면과 소수성 표면을 갖는 야누스 미세입자 제조 방법이 개발된 바 있다(Kim *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*.49(14), 2535-2538, 2010). 상기 논문에서는 광증합 가능한 레진을 미세유체소자를 이용하여 계면활성제가 분산된 물상에서 균일한 크기의 액적으로 제조하고 이를 광증합함으로써 고분자 구형 미세입자를 제조하였다. 특히 계면에 있는 입자를 제거하고 SF₆ 플라즈마를 구형 미세입자에 노출시킴으로써 친수성과 소수성 표면을 각 반구에 형성시킬 수 있다. 이것은 물과 공기의 계면에서 야누스 미세입자 각각의 표면 특성에 따라 반구의 방향을 향하여 물 표면에 초소수성 장벽을 형성시킬 수 있다. 그러나 이러한 두 가지 표면 특성을 갖는 야누스 미세입자는 초소수성 표면을 만들기 위해서는 두 반구의 배향을 원하는 방향으로 배열시키는 과정이 필요하다는 단점이 있다.

[0007] 또한, iCVD를 이용하여 패브릭(fabric)에 초소수성 단량체를 증착시킬 경우, 대부분의 패브릭이 다공성이므로 단량체가 패브릭을 통과하여 증착된 뿐 아니라 반대 면에도 고분자막이 형성되는 문제가 있어 상반된 특성을 가지는 표면체를 제조하기에 어려움이 있었다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 초소수성 표면체를 제조한 뒤, 일면을 강염기를 이용하여 습식 식각하면 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조할 수 있다는 것을 확인

하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유를 제조하는 제조방법 및 제조장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 다공성 기판에 초소수성 중합체를 증착시켜 기판에 초소수성을 부여하는 단계; 및 (b) 상기 초소수성이 부여된 다공성 기판의 일면을 습식 식각하여 친수성으로 표면 개질시키는 단계를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명은 (a) 원단이 권취된 롤원단에서 원단이 언와인드되면서 초소수성 단량체와 개시제를 이용하여 상기 롤원단에 초소수성 중합체를 증착시키는 단계; (b) 상기 초소수성을 가진 원단의 일면을 염기용액 반응기에서 습식 식각 처리함으로써 친수성으로 표면 개질시키는 단계를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 원단이 권취된 롤원단이 언와인드될 때 롤원단에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하는 반응기; 상기 반응기를 통과한 롤원단의 일면을 염기용액으로 처리하는 습식 식각처리조; 상기 습식 식각처리조를 통과한 롤원단을 건조시키는 건조기; 및 상기 건조기를 통과한 롤원단을 와인딩시키는 권취롤을 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조장치를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 원단이 권취된 롤원단이 언와인드될 때 롤원단에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하여 초소수성을 형성하기 위한 반응기; 상기 초소수성이 부여된 다공성 기판의 일면에 초소수성 보호층을 형성하기 위한 도포장비; 상기 다공성 기판의 타면을 플라즈마를 이용하여 친수성을 형성하기 위한 플라즈마 장비; 및 상기 보호층을 제거하여 상기 일면에 초소수성을 가지도록 하는 보호층 제거기를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법은 종래의 제작공정에 비해 간단하고, 저렴한 비용으로 표면체를 제작할 수 있으며, 고분자막의 두께를 나노 단위에서 조절이 가능하다.
- [0017] 또한, 본 발명은 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조할 수 있어 이를 여과 및 분리에 이용할 수 있으며, 소수성/친수성뿐만 아니라 다양한 상반된 특성을 지닌 표면체를 제조할 수 있어 특히 유용하다.
- [0018] 본 발명은 롤투를 제조공정을 적용함으로써 스팅크스(Spandex) 또는 고어텍스(Gore-Tex)와 같은 기능성 원단을 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 표면체를 제조하는 메커니즘을 나타낸 것이다.
- 도 2는 에칭 전후의 표면체를 XPS로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 에칭 전후의 표면체를 FT-IR 측정한 결과이다.
- 도 4는 기판에 따른 에칭 전후의 접촉각을 측정한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 롤투를 제조공정을

개략적으로 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 볼투를 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 볼투를 제조공정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0021] 본 발명에서는 기판에 초소수성 단량체를 증착하여 초소수성 표면체를 제조한 뒤 일면에 대하여 식각 공정을 수행하여 친수성으로 표면 개질하면, 초소수성 영역과 친수성 영역을 함께 가지는 표면체(Janus Fabric)를 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

[0022] 따라서 본 발명은 일 관점에서 (a) 다공성 기판에 초소수성 중합체를 증착시켜 기판에 초소수성을 부여하는 단계; 및 (b) 상기 초소수성이 부여된 다공성 기판의 일면을 습식 식각하여 친수성으로 표면 개질시키는 단계를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 초소수성 표면체는 물체 표면과 물의 접촉각이 150°를 넘는 표면체를 의미한다.

[0024] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다.

[0025] 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리테트라에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리테트라이미드(polyetherimide, PEI) 등을 예시할 수 있다.

[0026] 상기 초소수성 단량체는 비닐기 및 불소를 포함하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하며, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate; PFDA), 퍼플루오로데실메타크릴레이트(perfluorodecyl methacrylate; PFDMA), 도데카플루오로헵틸아크릴레이트(Dodecafluoroheptyl acrylate), 펜타플루오로페닐메타크릴레이트(Pentafluorophenyl methacrylate), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluorononyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-nonadecafluoroundecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르

(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf fluorododecyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosaf fluorododecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf fluorotridecyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-tricosaf fluorotridecyl ester), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf fluorotetradecyl ester), 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 에스테르(2-methyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosaf fluorotetradecyl ester) 등을 예시할 수 있다.

[0027] 상기 초소수성 단량체를 증착시키는 공정은 화학적 기상 증착법(CVD), 플라즈마 화학증착법(PECVD) 또는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD)일 수 있다.

[0028] 본 발명에서 이용되는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD)은 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110℃ 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 150℃ 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-부틸 퍼옥사이드(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.

[0029] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 150℃에서 220℃사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기관 표면의 온도가 25~40℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기관 위에 고분자 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 40mTorr에서 900mTorr사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.

[0030] 상기 (a) 단계의 증착은 상기 기관의 온도를 25 ~ 60℃, 바람직하게는 35 ~ 40℃에서 반응기 내 챔버의 압력을 40 ~ 900mTorr로 유지하면서 5 ~ 60분 동안, 바람직하게는 10분 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 증착온도나 압력 및 개시제와 단량체의 주입량에 따라 변경이 가능하다.

[0031] 이때, 상기 기관의 온도가 25℃ 미만인 경우 고르게 기상증착되지 않고, 기관 상에 불균등하게 응결될 수 있고, 60℃를 초과할 경우 증착 속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기 내 챔버의 압력이 40mTorr 미만이면 증착속도가 느리고, 900mTorr를 초과할 경우 기관 상에 불균등하게 응결될 수 있다. 그리고, 상기 증착 시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착 시간에 따라 증착 두께가 얇거나 두꺼워질 수 있다.

[0032] 초소수성 표면체의 일면을 친수성으로 개질시키기 위하여 습식 식각하며, 이때 식각액으로는 KOH 또는 TMAH(테트라메틸암모늄수산화물)등의 강염기수용액을 사용할 수 있다. 상기 강염기 수용액은 0.1M 내지 5M의 농도인 것을 사용할 수 있다. 0.1M 미만의 농도의 용액을 사용하는 경우에는 낮은 반응속도로 인해 제작시간이 길어진다는 문제점이 있으며, 5M 초과 농도의 용액을 사용하는 경우에는 반응속도는 농도의 증가에 따라 빨라지나, 강한 반응성으로 인해 표면체의 양면 모두가 식각되거나 표면체 자체에 손상을 줄 수 있다. 따라서 실시예에서는 표면체에 손상을 가하지 않으면서, 적당한 속도로 표면체의 아랫면만 식각할 수 있는 적절한 농도인 3M의 KOH 수용액을 사용한다. 일측면만을 식각하기 위하여 식각 시간과 식각액의 농도를 고려하여 진행한다.

[0033] 습식 식각 처리 후 증착된 고분자 층의 에스테르(-COO-)가 아세트산(-COOH)로 분해되면서, 소수성을 띠게 만드는 불소기들이 이탈하게 된다.

[0034] 상기 강염기로 식각하여 형성된 친수성 표면은 물체 표면과 물의 접촉각이 30° 보다 낮은 표면체를 의미한다.

- [0035] 또한, 초소수성 표면체의 내구성, 즉 기계적 강도 및 화학적 강도를 향상시키기 위하여, 상기 (a) 단계 이전에 기관의 양쪽면에 가교제를 증착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 가교제는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물을 이용할 수 있으며, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane; V4D4), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl-cyclotrisiloxane; V3D3), 디비닐벤젠(Divinylbenzene; DVB), 디에틸렌글리콜디비닐에테르(DiethyleneglycolDivinylether; DEGDVE), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(EthyleneglycolDiacrylate; EGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethyleneglycoldimethacrylate; EGDMA), 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산(1,3-diethenyl-1,1,3,3-tetramethyl-Disiloxane; V2D2) 등을 예시할 수 있다.
- [0037] 상기 화학적 강도란 화학적 충격에 견디는 힘을 의미하는 것으로서, 산에 의해 녹아 나온다면, 특정가스에 반응을 한다면 하는 것은 강도가 약한 것이다.
- [0038] 본 발명에 의해 제조된 표면체의 경우, 초소수성 영역은 150°의 접촉각을 보이는 반면, 친수성 영역은 물이 완전히 흡수되어 0°의 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 도 5에서 보는 바와 같이, 습식식각을 이용하여 친수성을 부여하는 롤투롤(Roll-to-Roll) 공정을 이용하여 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조할 수 있다. 롤투롤 공정은 감긴 필름을 회전시키면서 동시에 가공하는 공정방식으로서, 본 발명의 제조방법을 롤투롤 공정에 적용함으로써 기능성 필름(원단)을 보다 용이하게 구현할 수 있다.
- [0040] 기능성 필름이라 함은 여러 가지가 있는데, 그 중 스팅텍스(Spandex)로 대표되는 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU) 필름은 일반적으로 중합된 폴리우레탄 수지 칩을 녹여서 이형지 위에 멜트브라운(melt-blown), 나이프 코팅(knife coating) 등의 방법을 사용하여 일정한 두께로 도포하여 건조한 후, 이형지와 박막 필름층을 분리하여 제조된 필름으로서 친수무공형 필름이고, 고어텍스(Gore-Tex)로 대표되는 PTFE(polytetrafluoroethylene) 소수다공형 필름과 심파텍스(Sympatex)로 대표되는 친수무공형의 PET(polyethylene terephthalate) 필름 등을 들 수 있다. 이들 기능성 필름은 외부로부터 들어오는 물, 기름 등을 차단하면서(내수압 기능) 내부에서 발생하는 땀을 외부로 배출하는 투습기능성을 동시에 가지는 필름이다. 소수다공형은 필름에 수많은 미세기공을 형성하여 수 마이크로 크기의 물은 들어오지 못하도록 하는 반면, 땀은 통과할 수 있도록 하는 형태이고, 친수무공형은 기공이 없는 대신 친수성의 성질로 인하여 땀을 흡수한 뒤 외부로 배출하는 기능을 나타내는 필름이다.
- [0041] 상기한 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 제조하기 위하여 우선, 기관의 양쪽 면에 초소수성 중합체를 증착시키는데, 이 때 증착시키는 방법으로 메쉬, 도트상으로 되어 있는 롤을 이용한 롤투롤(Roll to Roll) 방식을 이용할 수 있다.
- [0042] 본 발명은 다른 관점에서 (a) 섬유에 초소수성 중합체를 증착시켜 섬유의 양면에 초소수성을 부여하는 단계; 및 (b) 상기 초소수성이 부여된 섬유의 일면을 습식 식각하여 친수성으로 표면 개질시키는 단계를 포함하는, 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조방법에 관한 것이다.
- [0043] 또한, 본 발명에 의한 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조방법은 (a) 원단이 권취된 롤원단에서 원단이 언와인드되면서 상기 롤원단에 초소수성 단량체와 개시제를 주입하여 주는 반응기를 통과하여 롤원단에 초소수성 중합체를 증착시키는 단계; (b) 상기 초소수성 양면을 가진 원단이 권취된 롤원단의 일면을 염기용액 반응기에서 습식 식각 처리함으로써 친수성으로 표면 개질시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서 원단이 권취된 롤원단이 언와인드될 때 롤원단에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하여 원단에 초소수성을 부여하는 반응기; 상기 반응기를 통과한 롤원단의 일면을 염기용액으로 처리하는 습식 식각처리조; 상기 습식 식각처리조를 통과한 롤원단을 건조시키는 건조기; 및 상기 건조기를 통과한 롤원단을 와인딩시키는 권취롤;을 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유의 제조장치에 관

한 것이다.

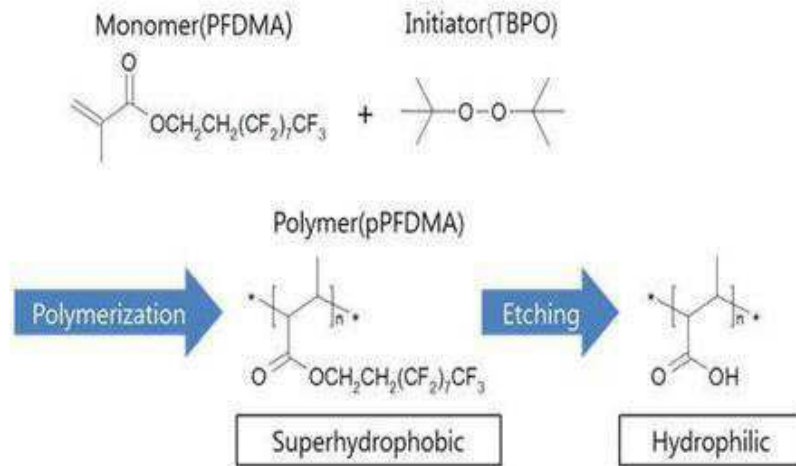
- [0045] 특히 본 발명에서 사용하는 반응기는 폴이 내부에 포함된 장비로 반응기 내에서 폴원단이 연와인드됨과 동시에 반응기에 설치되어 있는 가스라인을 통해 초소수성 단량체와 개시제가 주입되어 연와인드되는 폴원단에 초소수성 중합체를 증착한다.
- [0046] 원단의 증착되는 초소수성 단량체와 개시제의 양은 원단의 표면상태 및 소수성 정도에 따라 달라지는데, 도포에 사용되는 폴이 메쉬롤인지 도트롤인지 여부에 따라서도 달라진다.
- [0047] 원단에 초소수성 중합체 증착 시 중합체가 아닌 단량체가 원단에 흡착될 가능성을 고려하여 원단에 초소수성 단량체와 개시제가 도포되어 초소수성 중합체가 증착되면 이를 연속적으로 동작시킬 수 있다. 예비 건조기에서는 30 내지 70℃의 온도에서 예비건조를 시키는데, 건조기 통과 속도는 10~30m/min인 것이 바람직하다.
- [0048] 그 후에 상기 예비건조기를 통과한 폴원단의 일면을 습식 식각처리조에서 염기용액으로 처리하여 초소수성 표면체의 일면을 친수성으로 개질시킨다. 초소수성 표면체의 일면을 친수성으로 개질시키기 위하여 습식 식각하며, 이때 식각액으로는 KOH 또는 TMAH(테트라메틸암모늄수산화물)등의 강염기 수용액을 사용할 수 있다. 상기 강염기 수용액은 0.1M 내지 5M의 농도인 것을 사용할 수 있다. 0.1M 미만의 농도의 용액을 사용하는 경우에는 낮은 반응속도로 인해 제작시간이 길어진다는 문제점이 있으며, 5M 초과 농도의 용액을 사용하는 경우에는 반응속도는 농도의 증가에 따라 빨라지나, 강한 반응성으로 인해 표면체의 양면 모두가 식각되거나 표면체 자체에 손상을 줄 수 있는 문제점이 있다. 따라서 실시예에서는 표면체에 손상을 가하지 않으면서, 적당한 속도로 표면체의 아랫면만 식각할 수 있는 적절한 농도인 3M의 KOH 수용액을 사용한다.
- [0049] 그리고 상기 습식 식각처리조를 통과한 폴원단을 건조시키는 건조기에 연속적으로 투입한다. 상기 건조기에서는 50 내지 90℃의 온도에서 건조를 시키는데, 건조기 통과 속도는 10~30m/min인 것이 바람직하다.
- [0050] 마지막으로 상기 건조기를 통과한 폴원단을 권취롤에서 와인딩(winding)시킨다. 상기과 같은 일련의 과정을 반복함으로써 2층(2-layer) 혹은 3층(3-layer) 직물을 제조할 수 있다.
- [0051] 또한 본 발명의 또 다른 관점에서 (a) 다공성 기판에 초소수성 중합체를 증착시켜 기판에 초소수성을 부여하는 단계;(b) 상기 초소수성이 부여된 다공성 기판의 일면을 열 또는 자외선 경화성 수지와 같은 초소수성을 보호해 줄 수 있는 보호층을 도포하는 단계; 및 (c) 상기 열 또는 자외선 경화성 수지와 같은 초소수성 보호층으로 도포된 다공성 기판을 플라즈마 처리하고 상기 보호층을 제거하는 단계를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0052] 상기 수지로는 에폭시레진, 폴리우레탄레진, 아크릴레진 또는 폴리에스테르레진을 사용할 수 있고 초소수성 보호층으로는 매우 얇은 두께를 가진 폴리에스테르 (PE) 필름 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리카보네이트 (PC)등이 쓰일 수 있고 필름의 두께로는 < 100μm 이하가 적절하다.
- [0053] 도 6은 플라즈마를 이용한 친수성 부여를 위한 롤투롤 장비의 모식도를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0054] 도 7에 도시한 바와 같이, 다공성 기판에 초소수성 물질을 증착한 후 한 면을 수지 물질로 도포 후 도포되지 않은 면을 산소 플라즈마로 처리해줌으로써 처리가 된 면은 친수성을 지니고 처리가 되지 않은 면은 소수성을 유지하게 할 수 있다. 수지가 도포되어 있어 플라즈마의 영향을 안 받은 면은 초소수성을 유지하고 있고, 보호층은 제거기를 통해 쉽게 제거할 수 있다. 제거기는 기판과 수지의 박리현상을 이용하여 분리 제거할 수 있다.
- [0055] 또한 본 발명의 또 다른 관점에서 원단이 권취된 폴원단이 연와인드될 때 폴원단에 초소수성 단량체와 개시제를 분사하여 초소수성을 형성하기 위한 반응기; 상기 초소수성이 부여된 다공성 기판의 일면에 초소수성 보호층을 형성하기 위한 도포장비; 상기 다공성 기판의 타면을 플라즈마를 이용하여 친수성을 형성하기 위한 플라즈마 장비; 및 상기 보호층을 제거하여 상기 일면이 초소수성을 가지도록 하는 보호층 제거기를 포함하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 기능성 섬유 제조장치에 관한 것이다.
- [0057] [실시예]
- [0058] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식

을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

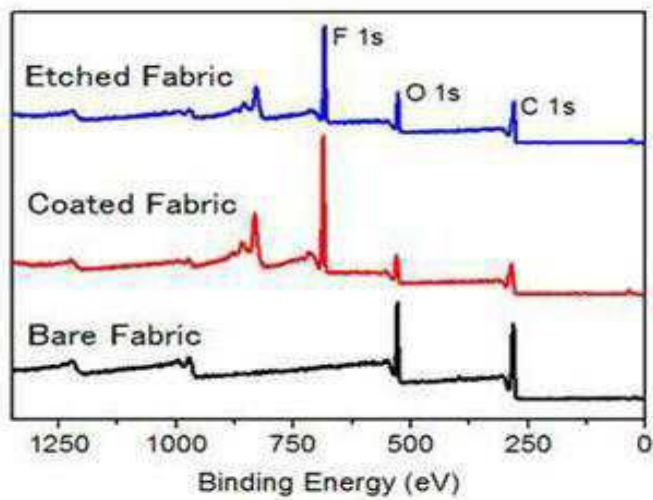
- [0059] 실시예 1: 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체의 제조
- [0060] 도 1에 나타난 바와 같이, iCVD 반응기(대기 하이테크사)의 단량체통에 단량체인 PFDMA(perfluorodecyl methacrylate, Aldrich)를 넣고, 80℃로 가열하였다. TBPO(tert-butyl peroxide, Aldrich)를 개시제로 하여, 이를 개시제통에 넣고 상온으로 유지하였다.
- [0061] 먼저 폴리에스테르 메쉬(Puritech PRT-S1091)와 나일론 메쉬(WW-2030)를 기관으로 하여 증착을 진행하였다.
- [0062] PFDMA 증착시, PFDMA와 TBPO를 1:1 비율로 iCVD 반응기 내에 흘려 주면서, 반응기 내의 필라멘트의 온도는 200 ~ 220℃, 반응기 내의 기관 온도는 40℃, 반응기 내 챔버의 압력은 40 ~ 100 mTorr로 유지하면서 10분간 증착을 수행하여, 70 nm두께의 pPFDMA(poly-PFDMA)가 증착된 폴리에스테르 메쉬, 나일론 메쉬를 얻었다. 동일한 방법을 이용하여, 폴리에스테르 메쉬, 나일론 메쉬의 하면에도 pPFDMA를 증착시킨 초소수성 표면체를 제조하였다.
- [0063] 상기 초소수성 표면체의 일면을 50℃의 KOH(3M) 용액에서 약 3시간 동안 습식 식각을 수행하여, 친수성으로 표면 개질된 표면체를 제조하였다.
- [0064] 실험예 1: XPS 측정을 통한 내구성 확인
- [0065] 상기 실시예 1에서 제조한, 폴리에스테르 메쉬를 기관으로 하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체에 대하여 에칭 전후를 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Multilab 2000, Thermo)로 측정하여 표면에 존재하는 원소의 비율을 확인하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0066] 그 결과, 실시예 1에서 제조된 표면체는 에칭 후에 플루오르기가 이탈한 것을 확인할 수 있었다.
- [0067] 실험예 2: FT-IR을 이용한 기능기 확인
- [0068] 상기 실시예 1에서 제조한, 폴리에스테르 메쉬를 기관으로 하는 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 FT-IR 스펙트로미터(ALPHA FT-IR Spectrometer, BRUKER)로 측정하고, 도 3에 그 결과를 나타내었다.
- [0069] 도 3에 나타난 바와 같이, 에칭한 PFDMA의 경우 1250cm^{-1} 위치에서 $-\text{CF}_3$ 가 감소하였으며, 에스터기에 연결된 플루오르 체인의 이탈로 카르복실산이 형성되면서 $3200\text{cm}^{-1} \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 사이에 $-\text{OH}$ 가 나타난 것을 알 수 있다.
- [0070] 실험예 3: 야누스 패브릭의 접착각 확인
- [0071] 실시예 1에서 제조된 초소수성 영역과 친수성 영역을 가지는 표면체를 물에 담근 후, 24시간 동안 초음파를 가한 다음, 초소수성 표면체 위에 증류수 한 방울($10\mu\text{l}$)을 떨어뜨리고, 접착각을 분석하기 위하여 촬영한 사진을 도 4에 나타내었다.
- [0072] 실시예 1에 따른 폴리에스테르 메쉬를 이용한 표면체의 경우 에칭 후에 친수성으로 개질된 것을 확인할 수 있었다. 또한 나일론 메쉬를 이용한 표면체의 경우에도 에칭 전후의 접착각 변화를 확인할 수 있었다.
- [0073] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

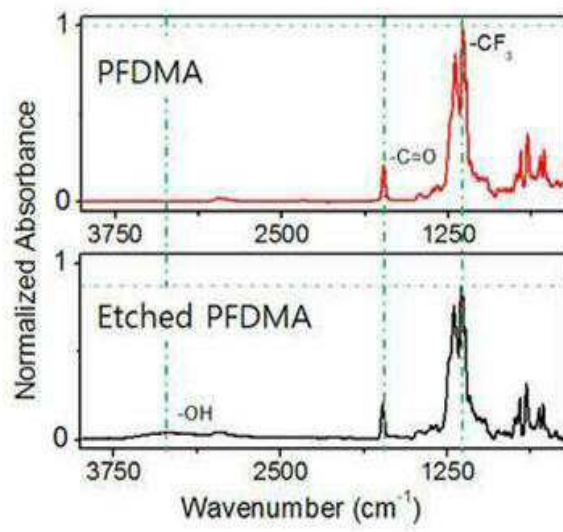
도면1



도면2



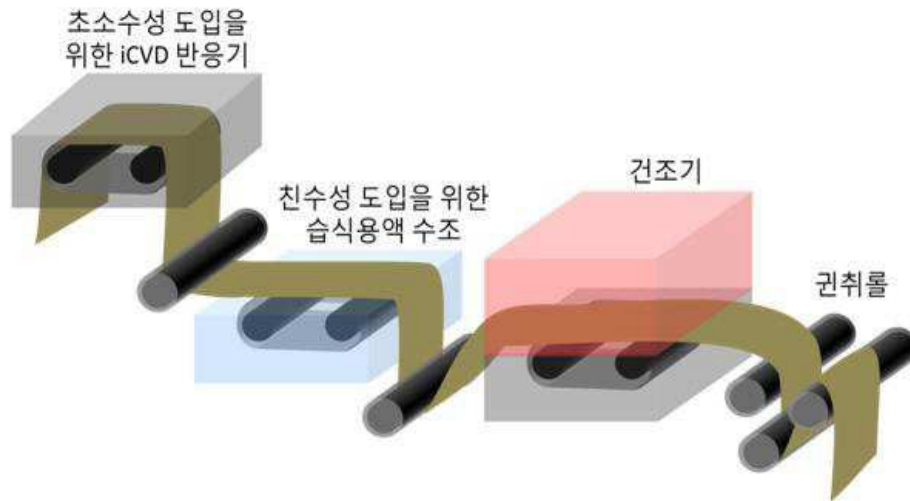
도면3



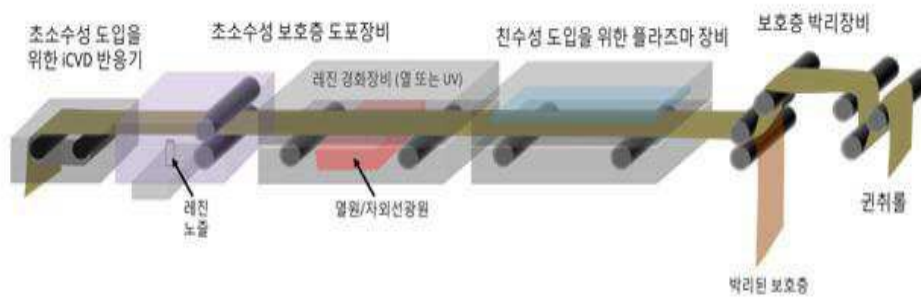
도면4



도면5



도면6



도면7

