



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월26일
(11) 등록번호 10-2281404
(24) 등록일자 2021년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/12 (2006.01) B01D 46/00 (2006.01)
B05D 3/04 (2006.01) B05D 3/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09D 133/12 (2013.01)
B01D 46/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0132277
(22) 출원일자 2019년10월23일
심사청구일자 2019년10월23일
(65) 공개번호 10-2021-0048250
(43) 공개일자 2021년05월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180031248 A
KR1020100001034 A
US20160333258 A1

(73) 특허권자
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)

(72) 발명자
최성호
대전광역시 유성구 지족북로 60 206동 501호 (지족동, 한화꿈에그린아파트)
이승호
대전광역시 유성구 문지로 300 105동 305호 (효성해링턴플레이스)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
박노춘, 특허법인주원

전체 청구항 수 : 총 10 항

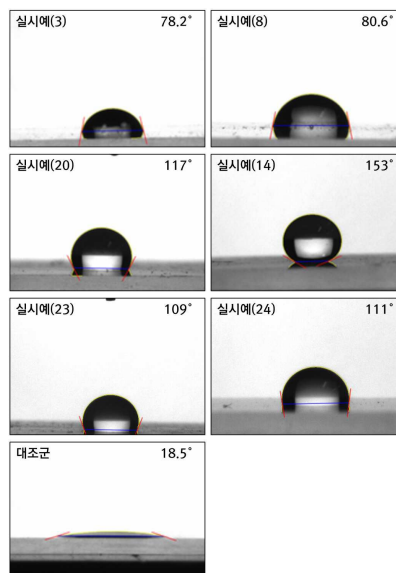
심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 **초소수성 표면 코팅방법**

(57) 요약

본 발명은 초소수성 표면 코팅방법에 관한 것으로, 플라즈마를 이용하여 표면에 초소수성을 부여할 수 있으며, 제조공정이 간단하다. 또한 초소수성 표면을 갖는 공기정화용 필터는 초소수성 성질로 인해 1차적으로 먼지 등의 이물질 제거가 가능하여 필터의 성능을 향상시킬 수 있으며, 자가세정 효과를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 3/04 (2013.01)

B05D 3/141 (2013.01)

B01D 2239/0428 (2013.01)

(72) 발명자

김윤중

대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 109동 903호

김지수

충청북도 청주시 상당구 용암로 23 현대홈타운 아파트 1101동 1006호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RE201805141

부처명 환경부

과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원

연구사업명 환경산업 선진화 기술개발사업

연구과제명 초미세먼지·유해물질 제거 기능 및 항균효과를 가지는 다기능성 마스크 및 공기정화시스템의 실증화

기여율 1/1

과제수행기관명 (주)캡트리

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate)와 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)를 혼합하는 단계;
- 2) 상기 1) 단계에 의해 준비된 혼합물을 가스와 함께 플라즈마 반응기로 주입하여 기관상에 분사하는 단계; 및
- 3) 상기 반응기 내의 플라즈마 처리에 의해 플라즈마 중합 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 3)단계 후 상기 기관의 표면이 초소수성을 갖는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1) 단계에서 트리메틸실릴 메타크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트가 4:1 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 3) 단계에서 플라즈마 처리 시간은 3분 내지 6분인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 플라즈마는 저온 플라즈마인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 처리 전력은 15 W인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 가스는 질소가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기관은 유리, 금속, 부직포, 아크릴, 스판덱스, 종이, 플라스틱, 실리콘, 울, 실크, 면, 아마, 황마, 나무, 나일론 및 활성탄소섬유로 이루어진 군에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면 코팅방법

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 코팅방법으로 코팅된 공기정화용 필터

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 필터의 표면은 초소수성인 것을 특징으로 하는 공기정화용 필터

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공기정화용 필터의 초소수성 표면 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 고체 표면에서 액체의 젖음 거동(wetting behavior)을 효과적으로 제어할 수 있는 기술이 과학적·산업적 응용 측면에서 주목받고 있다. 소재 표면의 젖음성은 표면에너지에 의해 결정되거나 또는 표면의 미세구조를 마이크로와 나노 수준의 복합적인 구조로 제어함으로써 젖음성을 극도로 감소시켜 물에 대한 접촉각이 150° 이상인 초발수 표면을 구현할 수 있다. 대부분의 초발수 표면들은 자연에 존재하는 초소수성 표면 구조에 착안한 것으로, 일반적으로 초소수성을 가지는 자연 소재로는 연꽃 잎, 벼 잎, 나비나 매미의 날개 등이 있다. 실제로 연꽃 잎은 물의 접촉각(contact angle)이 161°로 초소수성을 나타내며, 이러한 성질은 연꽃 잎 표면에 형성된 마이크로와 나노 수준의 수많은 미세돌기에 기인한다. 연꽃 잎 표면의 미세돌기는 물과의 접촉 면적을 최소화하고, 소수성 물질로 코팅되어 있어 돌기 사이에 물이 들어가는 것을 막으며, 구조화된 표면으로 인해 이 물질이 아주 약한 힘으로 붙어있어 물방울이 굴러 떨어지면서 이물질을 함께 제거할 수 있다. 이를 연잎효과 또는 로터스 효과(Lotus effect)라고 하며, 이는 윈도우필름, 태양전지필름, 투명전극 제조용 잉크, 디스플레이용 기능성 필름, 건축외장재, 안경, 렌즈, 카메라 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0003] 초발수성 표면을 구현하기 위해서는 낮은 표면에너지와 높은 표면 거칠기가 요구되며, 이를 위해 나노 크기의 유/무기입자를 이용한 나노 또는 마이크로 크기의 거칠기를 가지는 방법이 보고되었다. 이는 크게 두 가지의 방법으로 나뉘며, 첫 번째는 나노 구조 표면을 만들고 낮은 표면에너지를 갖는 소재를 코팅하는 방법으로, 화학적 식각에 의해 주형 표면에 마이크로 크기의 단층 구조 및 상기 단층 구조 내 나노 크기의 홈 구조를 형성한 후 상기 식각된 주형 상에 열과 압력을 가해 폴리머 구조물을 전사하고 전사된 폴리머 구조물을 주형으로부터 떼어내는 방법이다. 나노 소재로는 불소화합물, 실리카와 탄소소재 등의 무기소재, 금속, 폴리프로필렌과 폴리스티렌 등의 고분자 재료 등이 사용되며, 일반적으로 표면에너지가 낮은 불소계 화합물이나 고분자가 널리 활용된다. 하지만 본 방법은 다양한 종류의 소재 표면에 낮은 표면에너지를 갖는 소재로 간편하게 처리함으로써 초발수 특성을 구현할 수 있는 장점이 있으나, 불소화 처리와 같은 표면의 소수화를 위한 후처리 공정이 필요하여 제조과정이 비교적 복잡하고, 대량 생산이 어려우며, 접촉각이 낮은 문제가 있다. 두 번째 방법은 낮은 표면에너지를 갖는 소재를 이용하여 직접 나노 구조 표면을 구현하는 방법이다. 이는 초발수 나노 구조 표면을 별다른 처리 없이 한 번에 구현할 수 있는 장점이 있으나 재료의 특성에 전적으로 의존하는 문제가 있다. 이 외에도 초소수성을 구현하기 위한 다양한 기술들이 개발되고 있으나, 기술적 및 경제적 측면에서 아직 미흡한 수준이다.

[0004] 한편, 소재 표면 물성을 개선하는 방법 중 기본 물성에 영향을 주지 않고 표면 특성을 변화시키는 방법으로 플라즈마 표면처리 기술을 들 수 있으며, 이 방법은 특성 변화가 표면층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리된 표면을 안정하게 다룰 수 있음과 동시에 저온에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있어 표면처리의 폭 넓은 장점을 지닌다.

[0005] 이에, 본 발명자는 간단한 제조공정으로 우수한 초소수성을 부여하기 위한 연구를 수행한 결과, 플라즈마 중합을 통해 초소수성 표면을 구현하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2018-0031248호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 제조공정이 간단하며, 코팅력이 우수하고, 높은 접착각을 갖는 초소수성 표면 코팅방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 코팅방법에 의해 코팅되어 표면이 초소수성이며, 이로 인해 1차적으로 먼지 등의 이물질 제거가 가능하여 필터 기능이 향상된 공기정화용 필터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 1) 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate)와 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)를 혼합하는 단계; 2) 상기 혼합물을 가스와 함께 플라즈마 반응기로 주입하여 기관상에 분사하는 단계; 및 3) 플라즈마 처리하여 플라즈마 중합 코팅하는 단계;를 포함하는 초소수성 표면 코팅방법을 제공한다.

[0011] 상기 3)단계 후 상기 기관의 표면은 초소수성을 가지며, 상기 1)단계에서 트리메틸실릴 메타크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트는 4:1 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 플라즈마는 저온 플라즈마이며, 플라즈마 처리 시간은 3분 내지 6분이고, 전력은 15 W이다.

[0013] 상기 가스는 질소가스를 포함하며, 상기 기관은 유리, 금속, 부직포, 아크릴, 스펀덱스, 폴리머, 세라믹, 종이, 플라스틱, 실리콘, 울, 실크, 면, 아마, 황마, 나무, 나일론 또는 활성탄소섬유를 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명은 다른 측면에서 상기 코팅방법에 의해 코팅된 공기정화용 필터를 제공하며, 상기 공기정화용 필터의 표면은 초소수성인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 플라즈마를 이용하여 중합 코팅함으로써 표면에 초소수성을 부여할 수 있으며, 제조공정이 간단하고, 초소수성 표면을 갖는 공기정화용 필터는 초소수성 성질로 인해 1차적으로 먼지 등의 이물질 제거가 가능하여 필터의 성능을 향상시킬 수 있으며, 자가세정 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 코팅된 유리기관의 contact angle 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 코팅된 유리기관의 라만 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 코팅된 유리기관의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 부직포 필터의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0021] 본 발명은 1) 트리메틸실릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate)와 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)를 혼합하는 단계; 2) 상기 혼합물을 가스와 함께 플라즈마 반응기로 주입하여 기관상에 분사하는 단계; 및 3) 플라즈마 처리하여 플라즈마 중합 코팅하는 단계;를 포함하는 초소수성 표면 코팅방법을 제공한다.

[0022] 상기 3)단계 후 상기 기관의 표면은 초소수성을 가진다.

[0023] 상기 1)단계에서 트리메틸실릴 메타크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트는 4:1 몰비로 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 몰비로 혼합되지 않을 시 초소수성 표면이 형성되지 않거나 초소수성 성능이 저하될 수 있다.

- [0024] 상기 플라즈마는 저온 플라즈마인 것이 바람직하다. 플라즈마 처리 시간은 3분 내지 6분인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4분 내지 5분일 수 있고, 가장 바람직하게는 5분일 수 있다. 플라즈마 처리 시간이 3분 미만일 경우 플라즈마 중합이 제대로 일어나지 않아 코팅이 잘 되지 않을 수 있으며, 6분 이상일 경우 기체가 손상될 수 있다.
- [0025] 상기 플라즈마 전력은 15 W인 것이 바람직하며, 상기 가스는 질소가스인 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 기판은 유리, 금속, 부직포, 아크릴, 스판덱스, 폴리머, 세라믹, 종이, 플라스틱, 실리콘, 울, 실크, 면, 아마, 황마, 나무, 나일론 또는 활성탄소섬유를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 또한, 본 발명은 다른 측면에서 상기 코팅방법에 의해 코팅된 공기정화용 필터를 제공하며, 상기 공기정화용 필터의 표면은 초소수성인 것이 바람직하다.
- [0029] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 실시예 1. 코팅조성물 제조
- [0032] 주 단량체인 methyl methacrylate (이하 MMA로 약기함)에 trifluoromethyl methacrylate (이하 TFMA로 약기함) 및 trimethylsilyl methacrylate (이하 TSMA로 약기함)를 각각 하기 표 1에 기재된 비율로 혼합하였다. 또한, 가교제 역할을 하는 dimethacrylate (이하 DMA로 약기함)를 10% 비율로 추가하여 비교 분석하였다.
- [0033] 하기 표 1은 실시예(1) 내지 실시예(24)의 성분별 비율을 나타낸 것이다.

표 1

[0034]

	성분	몰비	성분대비 DMA 함량	
실시예(1)	TFMA:MMA	100:0	-	
실시예(2)		80:20	-	
실시예(3)		60:40	-	
실시예(4)		40:60	-	
실시예(5)		20:80	-	
실시예(6)		0:100	-	
실시예(7)	TSMA:MMA	100:0	10%	
실시예(8)		80:20	10%	
실시예(9)		60:40	10%	
실시예(10)		40:60	10%	
실시예(11)		20:80	10%	
실시예(12)		0:100	10%	
실시예(13)		TFMA:TSMA:MMA	100:0	-
실시예(14)			80:20	-
실시예(15)			60:40	-
실시예(16)			40:60	-
실시예(17)			20:80	-
실시예(18)			100:0	10%
실시예(19)	80:20		10%	
실시예(20)	60:40		10%	
실시예(21)	40:60		10%	
실시예(22)	20:80		10%	
실시예(23)	TFMA:TSMA:MMA	80:80:20	-	
실시예(24)		80:80:20	10%	

[0036]

실시예 2. 유리기판 코팅

[0037]

실린지 안에 코팅조성물을 5 mL 넣은 후 저온 AC 플라즈마 장치에 실린지 펌프를 연결하고, 질소가스를 주입하였다. 유리기판 위에 0.1 mL/sec로 10분간 플라즈마 중합 코팅하였으며, 플라즈마 장치의 전압은 15 W/A로 고정하였다.

[0039]

실시예 3. 초소수성 평가

[0040] 실시예(1) 내지 실시예(24)의 초소수성을 평가하기 위해 코팅조성물이 코팅된 유리기관의 contact angle 및 투과도를 측정하여 비교 분석하였으며, 코팅되지 않은 유리를 대조군으로 이용하였다.

[0041] 하기 표 2는 접촉각 및 투과도 측정 결과를 나타낸 것이다.

표 2

[0042]	접촉각(°)	Transmittance(%)		
		UV(365nm)	IR(940nm)	VL(380-700nm)
실시예(1)	51.0	91.0	89.1	92.3
실시예(2)	56.6	91.3	88.6	92.8
실시예(3)	78.2	91.4	88.7	92.8
실시예(4)	40.1	93.4	89.3	92.7
실시예(5)	34.7	93.0	89.1	92.5
실시예(6)	42.6	91.3	88.4	90.6
실시예(7)	51.0	91.0	89.1	92.3
실시예(8)	80.6	91.3	88.6	92.8
실시예(9)	71.0	91.4	88.7	92.8
실시예(10)	70.9	93.4	89.3	92.7
실시예(11)	68.0	93.0	89.1	92.5
실시예(12)	55.0	91.3	88.4	90.6
실시예(13)	110	58.4	87.9	84.1
실시예(14)	153	77.1	90.0	85.0
실시예(15)	123	69.3	88.7	88.2
실시예(16)	115	55.5	89.7	84.2
실시예(17)	95.0	54.4	86.9	84.1
실시예(18)	110	93.0	89.1	92.5
실시예(19)	101	77.1	90.0	85.0
실시예(20)	117	69.3	88.7	88.2
실시예(21)	114	55.5	88.7	84.2
실시예(22)	56.4	91.3	89.4	89.0
실시예(23)	109	88.1	90.0	88.0
실시예(24)	111	94.1	92.0	91.0
대조군	18.5	99.0	99.0	99.0

[0044] 상기 표 2 및 도 1을 참조하면, TSMA와 MMA가 혼합된 실시예(13) 내지 실시예(17)은 대략 110° 이상의 높은 접촉각을 나타내어 소수성이 우수함을 알 수 있다. 그 중 TSMA와 MMA가 80:20 비율로 혼합된 실시예(14)는 접촉각이 153° 인 구 형태의 동그란 모양을 나타냈으며, 가장 초소수성에 가까운 결과를 나타내었다. 반면, TFMA와 MMA를 혼합한 경우는 접촉각이 80° 이하로 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0045] TFMA와 MMA의 혼합물에 DMA를 첨가한 경우 여전히 낮은 접촉각을 보였으며, TSMA:MMA에 DMA를 첨가한 경우 60:40 비율로 혼합된 실시예(20)이 117° 로 초소수성에 가까운 높은 접촉각을 나타내었다. 또한, 실시예(23)은 109°, 실시예(24)는 111° 의 접촉각을 나타내어, 가교제 DMA의 혼합 여부는 소수성 특성에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다.

[0046] 반면, 코팅되지 않은 유리기관은 18.5° 로 소수성이 매우 낮음을 알 수 있다.

[0048] 실시예 4. 코팅 확인 평가

[0049] 1) 라만 분석

[0050] 도 2는 코팅된 유리기관의 라만(Raman) 분석 결과를 나타낸 것으로, C-H 결합을 나타내는 1000 cm⁻¹ 피크를 확인함에 따라 유리기관 위에 코팅조성물이 코팅되었음을 알 수 있다.

[0052] 2) 주사전자현미경(SEM) 분석

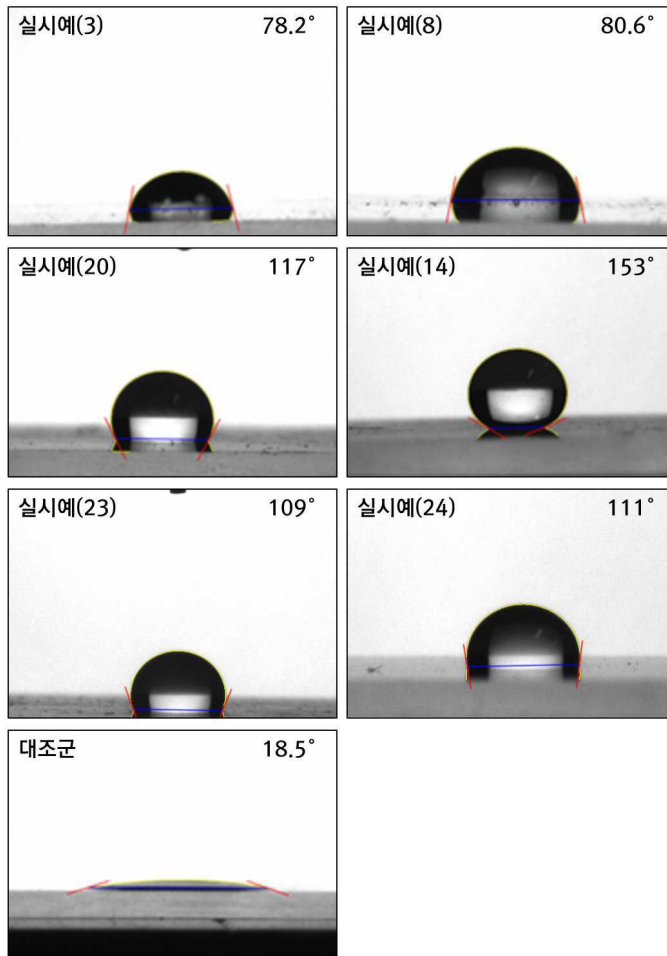
[0053] 주사전자현미경(SEM)을 통해 코팅조성물이 코팅된 유리기관의 정면과 측면의 SEM 이미지를 비교 분석하였다. 도 3에서 보는 바와 같이, 유리기관의 표면 위에 플라즈마 중합된 전구체들이 코팅되어 있는 것을 확인하였다. 도 3(a)는 실시예(3), 도 3(b)는 실시예(8), 도 3(c)는 실시예(20), 도 3(d)는 실시예(14), 도 3(e)는 실시예

(23), 도 3(f)는 실시예(24)의 SEM 이미지이다.

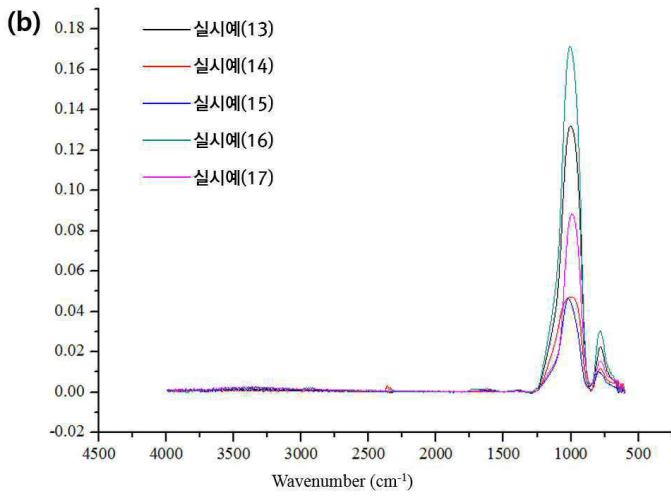
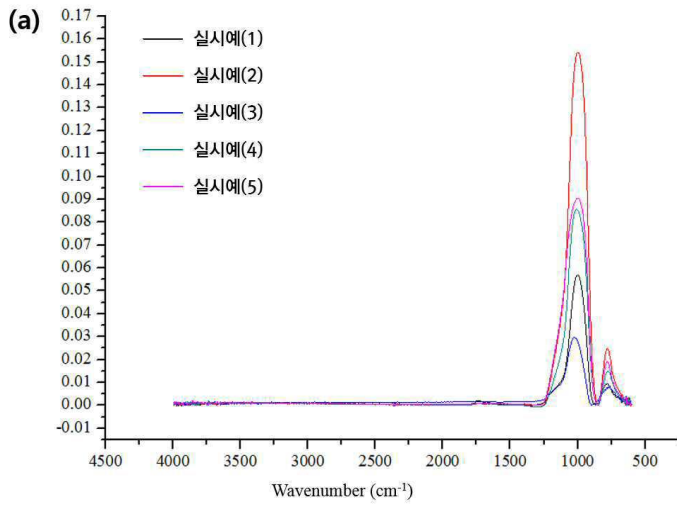
- [0054] TFMA와 TSMA 비교시, TSMA가 혼합된 경우 유리기판 위에 플라즈마 중합된 전구체들이 더 많이 부착되어 있는 것을 알 수 있으며, 가교제의 유무에 따른 부착 정도는 비슷한 것으로 나타났다.
- [0055] 한편, TFMA와 TSMA를 혼합한 경우는 TFMA를 단독으로 넣었을 때보다 전구체가 많이 형성되었지만, TSMA를 단독으로 넣었을 때보다는 오히려 형성된 전구체 양이 감소하였다. TFMA와 TSMA를 혼합하여 가교제를 첨가한 경우는 가교제를 넣지 않은 경우보다 전구체가 더 많이 형성된 것으로 나타났으나, 상기 접촉각 측정결과에서와 같이, 접촉각에는 영향을 미치지 않는 것으로 보아, 소수성 특성에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.
- [0057] 실시예 5. 공기정화필터 제조에 및 특성평가
- [0058] TSMA:MMA를 80:20으로 혼합한 코팅조성물을 플라즈마 중합하여 부직포 표면에 코팅하였다. 또한, TSMA:MMA를 80:20으로 혼합한 코팅조성물에 열 개시제 AIBN 4%를 첨가한 후 부직포 필터를 상기 용액에 담갔다 빼고 건조한 후 UV램프로 3분 동안 70℃에서 열중합하였다. 상기 코팅된 부직포 필터를 SEM으로 측정하여 코팅 정도를 확인하였다.
- [0059] 도 4(a)는 코팅하지 않은 부직포 필터의 SEM 이미지로, 부직포 섬유가 코팅되지 않은 것을 확인할 수 있다. 도 4(b)는 UV를 이용하여 코팅한 것으로, 부직포 섬유 사이의 빈 공간에 폴리머가 형성되었으나, 부직포 섬유 가닥에는 적게 코팅된 것을 알 수 있다. 반면, 플라즈마 중합으로 코팅된 부직포 필터는, 도 4(c)에서 보듯이, 부직포 필터의 섬유에 고르게 잘 코팅된 것을 확인하였다.
- [0061] 종합해 볼 때, 접촉각이 낮은 표면보다 접촉각이 높은 표면에서 더 많은 전구체들이 코팅되는 것을 확인할 수 있으며, 코팅력이 우수함을 알 수 있다. 이에 따라 공기정화용 필터 표면에 초소수성을 부여하여 1차적으로 먼지 등의 이물질 제거함으로써 필터의 성능이 개선될 것으로 기대된다.
- [0063] 이상, 본 발명을 예시적으로 설명하였으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

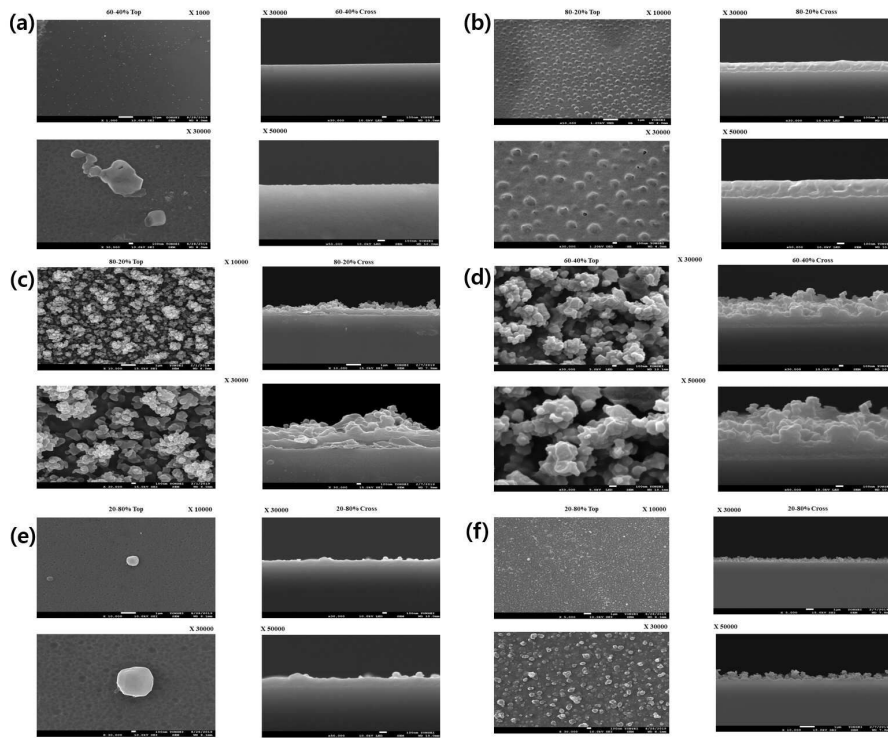
도면1



도면2



도면3



도면4

