

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0014432 (43) 공개일자 2009년02월11일
(51) Int. Cl. <i>C11D 1/00</i> (2006.01) <i>C11D 1/88</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0078353 (22) 출원일자 2007년08월06일 심사청구일자 2007년08월06일	(71) 출원인 부경대학교 산학협력단 부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내 (72) 발명자 임권택 부산 부산진구 부암3동 560-20 협성피닉스타운 105-1202 이민영 부산 남구 감만동 유창그린아파트 110동 304호 김승호 부산 부산진구 개금1동	

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 초임계이산화탄소에 적용되는 부분 불소화된 계면활성제와 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 환경친화적인 초 임계이산화탄소 내에서 오염물질을 제거하는데 유용한 계면활성제 및 이를 이용하여 금속, 세라믹, 무기 화합물, 고분자, 천연 식물 등과 같은 여러 지지체로부터 이산화탄소를 이용한 오염물질의 제거 효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 계면활성제는 친 이산화탄소(CO_2 -philic) 성분으로 부분 불소화된 고분자를 포함하고 소 이산화탄소(CO_2 -phobic) 성분으로 낮은 분자량의 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 낮은 분자량의 블록 공중합체로 미세한 틈 사이의 오염물질을 제거하기 용이하고, 적은 양으로 세정 효과를 크게 할 수 있으며, 드라이클리닝 후 지지체에 잔류물을 남기지 않는 효과가 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 031-071-026

부처명 환경기술진흥원

연구사업명 차세대 핵심 환경기술개발사업

연구과제명 환경친화성 초임계 이산화탄소 초미세구조 제조 및세정기술

주관기관 부경대학교

연구기간 2005년 4월 1일 ~ 2008년 3월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

지지체로부터 각종 오염물질을 제거하는 방법에 있어서 이산화탄소 유체와 상기 재료를 접촉시킬 때 기존의 계면활성제에 비하여 낮은 분자량으로 설계 및 제조되어 세정 효과가 우수한 친 이산화탄소 성분과 소 이산화탄소 성분을 보유하는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 2

제1항에 있어서, 친 이산화탄소 성분은 부분 불소화된 고분자에 의해 제공되고, 소 이산화탄소 성분은 낮은 분자량의 poly(ethylene oxide)에 의해 제공되는 블록공중합체로서, 중합체 조성을 자유 자재로 변화할 수 있기 때문에 계면활성제 성능 조절이 가능한 것을 특징으로 하는 계면활성제.

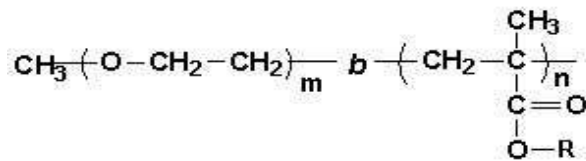
청구항 3

제1항에 있어서, 이산화탄소에 대한 용해도는 친 이산화탄소의 함량이 높아질수록 높아지므로 낮은 분자량의 poly(ethylene oxide)를 사용하여 낮은 이산화탄소 성분인 부분불소화 블록의 크기도 줄일 수 있어 전체적으로 낮은 분자량을 제조할 수 있는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 4

제1항에 있어서, 계면활성제는 이산화탄소에 용해성이 우수하고 세정효과가 우수한 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

화학식 1



상기 식에서, m은 10 내지 455이고, n은 2 내지 100이며, R은 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$, $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{3-12}\text{CF}_3$ 이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 계면활성제는 저 분자량으로 설계 및 제조되어 미세한 틈 사이의 오염물질을 제거할 수 있고, 소량으로 많은 오염물질을 제거할 수 있으며, 지지체에 잔여물을 남기지 않는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 6

제1항에 있어서, 지지체는 금속, 유리, 세라믹, 합성고분자, 천연고분자 및 천연재료 등을 포함하는 세정 방법에 이용되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 7

제1항에 있어서, 오염물질은 극성 및 비극성 화합물, 고분자, 이온성 물질, 무기화합물, 유기화합물 형태뿐만 아니라 포토레지스트, 의약품, 먼지, 오물, 음식물찌꺼기 등을 포함하는 세정 방법에 이용되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 8

제 1항에 있어서 이산화탄소 유체는 단독으로 사용될 수도 있고, 물이나 알코올, 산, 염기 등의 첨가제와 함께 사용되는 세정 방법에 이용되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 9

제 7항에 있어서 이산화탄소 유체는 첨가제와의 혼합액을 포함하여 사용하는 경우, 0.1 내지 10 중량 퍼센트의 첨가제와 함께 이용될 수 있는 세정 방법에 이용되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 10

제 1항에서, 이산화탄소 내에 0.001 내지 30 중량 퍼센트로 사용되는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 11

제 1항에서, 이산화탄소 유체와 오염된 지지체가 접촉하는 도중 또는 접촉하기 전에 용해 또는 분산되거나 이산화탄소의 첨가 전에 오염된 지지체와 접촉될 수 있는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 초 임계이산화탄소를 이용하는 드라이크리닝에 유용한 새로운 부분 불소화된 계면활성제 및 이를 이용하여 금속, 세라믹, 무기 화합물, 고분자, 천연 식물 등과 같은 여러 지지체로부터 오염물질의 제거 효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다.
- <2> 전 세계적으로 매년 수많은 양의 유기 또는 할로젠 용매가 공정 조제, 세정제 및 분산제로 사용되고 있으며, 최근 드라이크리닝 산업에서는 퍼클로로엔틸렌 (PCE), 석유 또는 스토다드(stoddard) 용매, CFC-113 및 1,1,1-트리클로로에탄이 사용되고 있다.
- <3> 이 용매들은 모두 건강상의 위험 및 안전상의 위험이 따르고 환경에 유해하다. 예를 들어, PCE는 발암물질로 의심되고, 석유계 용매는 인화성 및 스모그를 발생시키며, CFC-113은 오존을 파괴시키므로 점차 사용하지 않기로 정해져 있다. 이러한 용매는 환경오염의 주범으로 그 심각성이 대두 되면서 그 사용을 자제하게 되었으며, 이러한 휘발성 용매를 대신하여 수용액과 같은 비휘발성의 용매를 사용하게 될 경우 폐수가 발생 되고, 세정 이후 건조에 많은 시간과 에너지를 필요로 하는 큰 단점이 있다.
- <4> 이러한 이유로 인해, 무독성이고, 불연성 물질이며, 값싸고 환경 친화적인 물질인 이산화탄소를 용매로 사용하는 것이 대안으로 제시되었다. 이산화탄소는 낮은 임계온도(31.1 ℃)와 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초 임계상태에 도달할 수 있으며, 초 임계상태에서 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 밀도 또는 용매 세기를 변화시키기 용이하고, 감압에 의하여 가스 상태로 바뀌기 때문에 용질로부터 용매를 간단히 분리할 수 있는 장점이 있다.
- <5> 즉 오염물질은 쉽게 농축되고 이산화탄소와 분리되어 가치 있는 물질을 회수하거나 폐기물을 처리하기가 유리하며, 이산화탄소 용매는 대기 또는 여러 화학 공정의 부산물로 풍부하게 얻을 수 있어 따로 발생시킬 필요가 없을 뿐만 아니라, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용될 수 있다.
- <6> 그러나 미국특허 4012194에서와 같이 단순히 이산화탄소만을 이용하여 식물로부터 오염물질을 제거시키는 방법에서는, 포도 주스, 커피, 김치 얼룩과 같은 hydrophilic한 성분의 오염물질이 이산화탄소에 대해 용해성이 크게 떨어지기 때문에 효과적인 세정을 기대하기 어려웠다.
- <7> 이에 이산화탄소에 적용되는 계면활성제에 대한 연구가 진행되었으며, 한국특허 0131842에서는 이산화탄소 유체를 이용하여 보다 향상된 세정이 가능하도록 계면활성제 및 물 등의 용매와 같은 세정 첨가제를 유입하여 오염물질을 제거하는 방법을 제시하였고, 한국특허 0469339에서는 다양한 계면활성제를 개발하고 이를 이용하여 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것으로 여러 계면활성제 들을 제시하였다. 또한, 한국특허 0701762에서는 부분 불소계 랜덤 공중합체를 이용하여 수용성 및 지용성의 오염물질을 제거하는 방법을 제시하였다.
- <8> 그러나 이러한 계면활성제는 분자량이 비교적 높아서 이산화탄소에 대한 용해도가 높지 않을뿐더러 미세한 틈 사이의 오염물질은 제거하기가 어렵고, 드라이크리닝 후 지지체에 잔여물이 남을 경향이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<9> 본 발명은 친 이산화탄소 성분과 소 이산화탄소 성분의 화합물을 낮은 분자량의 블록 공중합체로 제조하여, 초 임계이산화탄소에 적용 가능한 효과적인 계면활성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 이러한 목적을 달성하기 위하여, 친 이산화탄소 성분으로 부분 불소화된 고분자를 포함하고, 소 이산화탄소 성분으로 낮은 분자량의 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 낮은 분자량의 블록 공중합체 계면활성제를 제조하여, 이산화탄소에 대한 용해성을 높이는 동시에 미세한 틈 사이의 오염물질이 제거 가능하며, 드라이크리닝 후 지지체에 잔여물을 남기지 않고, 소량으로 오염물질 제거 효율이 뛰어난 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

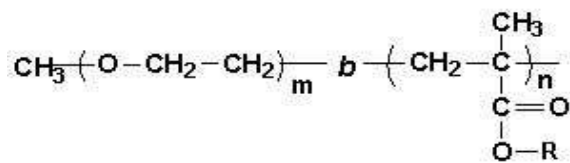
발명의 구성 및 작용

<11> 본 발명은 친 이산화탄소 성분과 소 이산화탄소 성분을 동시에 나타내는 유기화합물을 결합시킨 블록 공중합체 계면활성제 화합물을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 계면활성제에서 친 이산화탄소 성분은 부분 불소화된 고분자에 의해 제공되고, 소 이산화탄소 성분은 낮은 분자량의 폴리에틸렌 글리콜에 의해 제공되는 블록 공중합체로서, 중합체 조성을 자유 자재로 변화할 수 있기 때문에 계면활성제 성능 조절이 가능하다.

<12> 이산화탄소에 대한 용해도는 친 이산화탄소의 함량이 높아질수록 높아지므로 낮은 분자량의 폴리에틸렌 글리콜을 사용하면 친 이산화탄소 성분인 부분불소화 블록의 크기도 줄일 수 있어 전체적으로 낮은 분자량의 계면활성제를 구현할 수 있다.

<13> 본 발명의 바람직한 구체 예로서, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 계면활성제를 제공한다.

<14> 화학식 1



<15>

<16> 상기 식에서, m은 10 내지 455이고, n은 2 내지 100이며, R은 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (dihydro fluorobutyl methacrylate, FBMA), $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (dihydro fluoropentyl methacrylate, FPMA), $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (tetrahydro fluorooctyl methacrylate, 1H2H-FOMA), $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ (dihydro fluorooctyl methacrylate, 1H-FOMA), $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{3-12}\text{CF}_3$ (zonyl TM)이다.

<17> 상술한 발명은 poly(ethylene oxide) 거대개시제와 부분 불소화된 단량체를 반응시켜 친 이산화탄소성이면서 오염물질 세정 능력을 보유한 계면활성제의 구조를 제공한다.

<18> 이러한 양태의 바람직한 구체 예에서, 첫 번째 poly(ethylene oxide)의 말단기를 에스테르화 반응을 이용하여 할로젠 (br, Cl) 원소로 치환시키고, 치환된 poly(ethylene oxide) 거대개시제와 부분 불소계 단량체를 포함하고 원자전이 라디칼 중합으로 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

<19> 더욱 바람직한 구체 예에서, 전술한 본 발명에 따른 poly(ethylene oxide) 거대개시제와 부분 불소계 단량체와의 중합으로 생성된 블록 공중합체 계면활성제는 초 임계이산화탄소와 함께 사용하여 이산화탄소 단독의 오염물질의 추출효과보다 향상시키는 방법을 제공하며, 기존의 계면활성제에 비해서도 경제적이고, 세정효과가 우수하다.

<20> 여러 지지체로부터 수많은 오염물질을 제거하기 위하여 무독성, 불연성, 불활성이고, 값이 저렴하며 환경에 무해한 이산화탄소를 유기용매 대체로 사용하는 것이 제시되면서 이산화탄소 유체 내에서 지지체로부터 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서 계면활성제가 요구되며, 본 연구의 계면활성제는 세정 효과와 경제적인 면 모두에서 아주 탁월한 성능을 나타낸다.

<21> 예를 들어, 기존의 계면활성제는 비교적 큰 분자량으로 미세한 틈의 오염물질을 제거하기에 어려움이 있지만 본 연구의 계면활성제는 저 분자량으로 설계되어 미세 부분으로의 침투가 가능하고, 드라이크리닝 후 잔여물도 남기지 않는 장점이 있다.

<22> 그리고 물과 친화력이 없어 사용하기에 어려운 기존의 계면활성제와는 다르게 본 연구의 계면활성제는 이산화탄소에 잘 용해되고 물을 흡수하는 성질이 좋은 특성을 나타낸다.

- <23> 본 발명은 오염된 지지체로부터 오염물질을 분리하기 위해서 이산화탄소 유체 내에서 계면활성제를 이용하며, 상술한 지지체는 금속, 유리, 세라믹, 합성고분자, 천연고분자 및 천연재료 등의 어떤 형태일 수 있다.
- <24> 상술한 오염물질은 극성 및 비극성 화합물, 고분자, 이온성 물질, 무기화합물, 유기화합물 형태뿐만 아니라 포토레지스트, 의약품, 먼지, 오물, 음식물 찌꺼기 등의 어떤 형태일 수 있다.
- <25> 이 양태의 바람직한 구체 예에서, 기체, 액체 또는 초 임계상태일 수 있으며, 바람직하게는 액체 및 초 임계상태가 효과적이다.
- <26> 또한 이산화탄소 유체는 단독으로 사용될 수도 있고, 물이나 알코올, 산 염기 등의 첨가제와 함께 사용될 수도 있다.
- <27> 이산화탄소 유체는 0.1 내지 10 중량 퍼센트의 첨가제와 함께 이용될 수 있으며, 이 방식은 이산화탄소 단독으로 사용될때 보다 세정효과를 향상시킬 수 있다.
- <28> 본 발명은 이산화탄소 유체내에서 보다 효과적인 세정을 위한 계면활성제를 개발하는 것으로, 이 물질들은 이산화탄소 유체 내에서 계면활성작용을 하여 상술한 이산화탄소 유체에 상대적으로 낮은 용해도를 가지는 물질들을 잘 분산될 수 있도록 한다. 일반적으로, 계면활성제는 오염물질과 이산화탄소 상의 경계에 존재하면서 두 성분 사이의 내부 장력을 낮게 하여 그 결과로 오염물질이 이산화탄소로 잘 반출되게 하는 작용을 하며, 계면활성제는 대개 이산화탄소 내에 0.001 내지 30 중량 퍼센트로 사용된다.
- <29> 상술한 계면활성제는 이산화탄소 유체와 오염된 지지체가 접촉하는 도중 또는 접촉하기 전에 용해되거나, 분산될 수 있으며, 다른 방법으로 상기 중합체는 이산화탄소의 첨가 전에 오염된 지지체와 접촉될 수도 있다.
- <30> 본 발명은 다음의 한정적이지 않은 실시 예에서 더욱 상세하게 설명된다.
- <31> <실시 예 1>
- <32> **거대개시제 합성**
- <33> 합성은 먼저, methoxy polyethylene glycol(MPEO)을 2-bromo isobutyryl bromide(BIB)와 반응하여 bromo-말단기의 거대 개시제를 합성하는 것으로 진행된다.
- <34> 이 반응은 분자량 750의 MPEO를 7.5g(10mmol) 사용하여 합성하는 경우, 플라스크 내에서 용매 CH_2Cl_2 10mL에 DMAP 1.83g(15mmol)과 TEA 1g(10mmol)을 혼합하여 교반시켰다. DMAP와 TEA가 첨가된 플라스크의 온도를 0℃로 유지시킨 후, CH_2Cl_2 10mL에 BIB 5.75g (25mmol)을 용해시켜 빠른 속도로 첨가하였다. 질소 가스로 완전히 치환된 후 MPEO와 에스테르화 반응을 시키게 되는데, 노란색으로 분산되기 위해서 CH_2Cl_2 100mL에 녹인 MPEO 7.5g(10mmol)을 1시간 동안 떨어뜨리면서 아주 서서히 반응이 진행될 수 있도록 하였다. 그 후 온도를 실온으로 올리고 18시간 동안 교반하며 반응을 더 진행시켰다.
- <35> 모든 시약은 반응 전에 정제하였으며, 질소 분위기에서 반응을 진행하였다. 18시간 후 필터처리하고, 농축시킨 후 차가운 디에틸에테르에 침전시켰으며, 얻어진 MPEO-Br의 반응 중에 생성된 불순물들을 제거하기 위하여 실리카겔 컬럼을 이용하였다.
- <36> FT-IR을 이용하여 합성된 거대개시제의 말단기를 확인한 결과 PEO의 -OH 밴드가 상기 반응을 통하여 사라짐을 확인할 수 있다.
- <37> **거대개시제를 이용한 블록 공중합체 계면활성제 합성**
- <38> 블록 공중합체 계면활성제의 합성은 분자량 750의 MPEO-Br을 사용할 경우, 100mL 플라스크에 거대개시제 1g (1.3mmol)을 CuCl 0.13g (1.3mmol), bipy 0.4g (2.6 mmol)과 함께 진공으로 2시간 건조시켰으며, 그 다음 산소를 제거시키기 위하여 질소(3×)로 치환시켰다. 건조된 벤젠과 트리플루오르톨루엔 (50:50의 부피비) 6mL와 Zonyl TM(미국 듀폰사에서 판매되는 제품명, Fw=532) 5g (9.4mmol)을 주입하고, 30분간 질소분위기에서 치환시킨 후 130℃로 가열 교반 하였다. 질소 분위기 하에서 5 시간 동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지시켰다.
- <39> 순수한 블록 공중합체를 얻기 위하여 Zonyl TM 단량체는 차가운 디에틸에테르로 제거시켰고, 실온의 정제된 물에 24시간 동안 3번 정도 분리시켜 미반응한 PEO 거대개시제를 제거시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 실온에서 2번 정도 불화 용매(FC-5080)로 처리하여 Zonyl TM 단량체를 제거시킬 수 있었다.

- <40> 정제된 공중합체는 클로로포름과 CFCI_3 (1:4용액)으로 녹인 후, 활성 Al_2O_3 에 통과시켜 촉매를 제거시켰고, 24시간 실온에서 진공으로 완전히 건조시켰다.
- <41> CDCI_3 와 FC-113 (1:4용액)을 사용하여 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 분석한 결과 PEO의 분자량은 750이고, ZonylTM의 분자량은 4,000인 블록 공중합체를 얻을 수 있었다.
- <42> MPEO의 분자량과 다양한 종류의 부분 불소화된 단량체를 이용하여 다양한 크기의 블록 공중합체 계면활성제를 합성하였다.
- <43> <실시 예 2>
- <44> 계면활성제의 성능 평가
- <45> 합성된 계면활성제가 얼마나 이산화탄소에 용해되는지, 그리고 얼마나 물을 잘 수화하는지 알아보기 위하여 흐림점 측정을 통한 성능 실험을 하였다.
- <46> 흐림점 측정은 이산화탄소 내에서의 상 거동 (phase behavior)을 확인하기 위해 사파이어 창이 달린 고압 반응기 시스템을 이용하였다. 반응기 내부의 피스톤을 이용하여 다양한 압력의 변화를 주어 용매의 밀도를 변화시킴으로써 이산화탄소에 대한 계면활성제의 성능을 나타내는 흐림점을 측정할 수 있다.
- <47> 이것은 특정한 양의 계면활성제를 반응기에 넣은 후 온도 변수와 압력의 변수를 조절하여 광학적으로 맑고 투명한 단일 상이 감압에 의해 상 전이가 일어나 뿌옇게 되는 지점(일반적으로 용매에 용질이 용해되었다 용매의 세기가 낮아져서 석출되어 빛의 산란에 의해 뿌옇게 되는 점; 담점, cloud point)을 관찰하였다.
- <48> 측정결과 PEO-*b*-PFOMA(2K-5.5K)는 최대 이산화탄소 대비 1.2 중량 퍼센트까지 녹는 것을 확인하였고, 30℃ 이상에서 용해력이 우수함을 알 수 있었다. 그리고 최대 적정 W_o 는 EO그룹이 2내지 3 정도의 능력을 가진다고 보면 최저와 최대 W_o 는 90내지 135가 된다.
- <49> 또 다른 측정 결과로 PEO-*b*-PZonylTM(750-4K)은 W_o 가 34내지 51이지만 분자량 750의 PEO를 사용하여 상대적으로 이산화탄소에 대한 용해도가 1.8 중량 퍼센트로 높아지는 것을 확인하였고, 전체적으로 낮은 분자량의 계면활성제로 제조되어 같은 양을 첨가할 때 보다 많은 EO그룹의 개수를 함유할 수 있으므로 W_o 는 상대적으로 높아짐을 알 수 있었다.
- <50> <비교예 1>
- <51> 금속 표면의 무기 오염물의 세정
- <52> 표면에 무기 오염물을 포함하는 금속 지지체(1cm×1cm)를 마그네틱바가 들어 있는 10cc 고압용기에 넣은 후 이산화탄소를 채우고 40℃, 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 10분 동안 교반 후 같은 온도와 압력을 유지하면서 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과물을 SEM으로 확인한 결과 잔여물이 여전히 남아 있는 것을 확인하였다.
- <53> <실시예 3>
- <54> 금속 표면의 무기 오염물의 세정
- <55> 표면에 무기 오염물을 포함하는 금속 지지체(1cm×1cm)와 0.05g의 PEO-*b*-PFPMMA(2K-7K) 계면활성제를 마그네틱바가 들어 있는 10cc 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 혼합액인 물(0.05mL)을 함께 채우고 40℃, 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 10분 동안 교반 후 같은 온도와 압력을 유지하면서 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과물을 SEM으로 확인한 결과 잔여물이 전혀 없이 깨끗한 금속 표면을 얻을 수 있었다.
- <56> <비교예 2>
- <57> 초 임계이산화탄소만을 이용하여 먼지로부터의 김치국물 얼룩의 세정
- <58> 0.03g의 김치 국물을 피펫을 이용하여 깨끗한 면(1cm×1cm)에 묻힌 후, 면을 마그네틱바가 들어 있는 10cc 고압용기에 넣은 후 이산화탄소를 채우고 40℃ 4000psi의 온도와 압력을 가하였다. 이후 10분 동안 교반하고 같은 온도와 압력을 유지하면서 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄

소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 세정효과가 거의 없었다.

<59> 초 임계이산화탄소와 기존 계면활성제를 이용하여 면직물로부터의 김치국물 얼룩의 세정

<60> 0.04g의 기존 계면활성제와 함께 상기 방법과 같은 양의 김치 국물 얼룩으로 실험 한 결과 50 중량 퍼센트의 세정 효과가 있었다.

<61> <실시예 4>

<62> 이산화탄소와 계면활성제를 이용하여 면직물로부터의 김치국물 얼룩의 세정

<63> 0.04g의 PEO-*b*-PZonylTM(2K-7K) 계면활성제와 함께 상기 방법과 같은 양의 김치 국물 얼룩으로 실험 한 결과 80 중량 퍼센트의 세정 효과가 있었다.

<64> 이산화탄소, 계면활성제 및 물을 첨가하여 면직물로부터의 김치 국물 얼룩의 세정

<65> 0.04g의 PEO2K-*b*-PZonylTM7K 계면활성제와 물(0.04mL)을 함께 첨가하여 상기 방법과 같은 양의 김치 국물 얼룩으로 실험 한 결과 85 중량 퍼센트의 세정 효과가 있었다.

<66> <실시예 5>

<67> 면직물의 커피얼룩의 세정

<68> 0.05g의 커피를 피펫을 이용하여 깨끗한 면(1cm×1cm)에 묻힌 후, 면을 0.05g의 PEO-*b*-PFPPMA(750-4K) 계면활성제와 마그네틱바가 들어 있는 10cc 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 혼합액인 물(0.05mL)을 함께 채우고 40℃, 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 10분 동안 교반 후 같은 온도와 압력을 유지하면서 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 90 중량 퍼센트의 세정 효과가 있었다.

<69> <실시예 6>

<70> 표백제를 첨가한 면직물로부터의 포도 주스 얼룩의 세정

<71> 0.1g의 포도 주스를 피펫을 이용하여 깨끗한 면(1cm×1cm)에 묻힌 후, 면을 0.05g의 PEO-*b*-PFPPMA(750-4K) 계면활성제와 0.0005g의 염소계 하이포아염소산나트륨과 함께 마그네틱바가 들어 있는 10cc 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 혼합액인 물(0.05mL)을 함께 채우고 40℃, 5000psi의 온도와 압력을 가했다. 이후 10분 동안 교반 후 같은 온도와 압력을 유지하면서 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과 92 중량 퍼센트의 세정 효과가 있었다.

발명의 효과

<72> 이와 같이 본 발명은 오염된 지지체에 계면활성제를 함유한 이산화탄소 유체를 사용하여, 계면활성제가 지지체로부터 오염물질을 분리하여 이산화탄소 유체 내부로 반출하여 오염물질을 제거하게 함으로써 단시간에 오염물질을 제거할 수 있고, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용할 수 있다. 그리고 환경에 무해한 이산화탄소를 사용하여 환경오염을 방지하고, 다양한 분야에서 실용적으로 사용 가능하다. 또한 저 분자량으로 설계 및 제조되어 미세한 부분에도 침투되어 오염물질을 제거할 수 있고, 적은 양으로도 이산화탄소에 잘 용해되며 물과의 에멀전 형성이 유리하고 잔여물 제거 과정에서 많은 양의 물을 함유할 수 있으므로 잔여물 제거 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제거된 잔여물을 지지체로부터 쉽고 완전하게 분리시킬 수 있는 효과가 있다.