



등록특허 10-2461520



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월31일
(11) 등록번호 10-2461520
(24) 등록일자 2022년10월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 1/00 (2006.01) *B05D 3/14* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B05D 1/62 (2013.01)
B05D 3/142 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7016352
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월08일
심사청구일자 2020년10월16일
- (85) 번역문제출일자 2019년06월07일
- (65) 공개번호 10-2019-0082283
- (43) 공개일자 2019년07월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/078676
- (87) 국제공개번호 WO 2018/087192
국제공개일자 2018년05월17일
- (30) 우선권주장
16198015.6 2016년11월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US20090069790 A1*

US20130323291 A1*

EP00789092 A2*

KR1020070070191 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

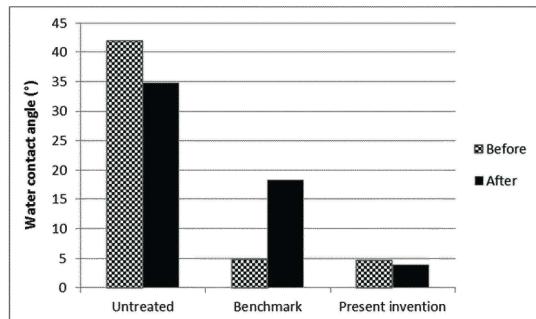
전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이길호

(54) 발명의 명칭 우수한 안정성 및 내구성을 갖는 친수성, 다기능성 초박형 코팅

(57) 요약

본 발명은, 안정성 및 내구성 면에서 우수한 성능을 갖는, 상이한 용도를 위해 기판 상에 침착된 친수성, 다기능성 초박형 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 본 발명의 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 개선된 방법을 또한 기술한다. 저압 및 저출력 플라즈마 중합에 의하여 코팅을 침착시켰다. 본 발명은 본 발명에서 기술된 것과 같은 방법 및 코팅으로 코팅된 기판을 또한 포함한다.

대 표 도 - 도1

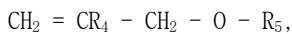
(52) CPC특허분류
B05D 7/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상으로 친수성 나노코팅을 침착시키기 위한 방법, 여기서 코팅은 플라즈마 챔버 내에서 연속파 저압 및 저출력 플라즈마 중합 공정에 의하여 침착되고, 여기서 저압 및 저출력 플라즈마 중합 공정은 플라즈마 그라프트 중합이 아니고, 플라즈마 중합 공정 동안 적용된 저출력은 플라즈마 챔버의 리터 부피 당 0.02 및 2.50 와트 사이의 일정한 값이고, 플라즈마 중합 공정 동안 적용된 저압은 2.00 내지 26.66 Pa이고, 다음에 따른 단량체를 사용하고



여기서 R_4 은 H 또는 알킬이고, 여기서 R_5 은 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐이고, 여기서 R_5 은 하나 또는 다수의 친수성 작용기를 포함하고,

여기서 플라즈마 중합 공정은 자유 라디칼 개시제의 사용 없이 수행되고, 저압 플라즈마 중합 공정은 중간 나노 코팅층이 0.02 W/1 및 2.50 W/1의 연속파로 침착되는 저압 플라즈마 중합 단계가 선행되고, 여기서 저압은 2.00 내지 26.66 Pa이고,

여기서 중간 나노코팅 층은 $\text{Y}_1\text{-X-Y}_2$ 에 따른 유기실란 전구체 단량체를 사용하여 침착되고, 여기서 X는 O 또는 NH이고, Y_1 는 $-\text{Si}(\text{Y}_3)(\text{Y}_4)\text{Y}_5$ 및 Y_2 는 $\text{Si}(\text{Y}_3')(\text{Y}_4')\text{Y}_5'$ 이고, 여기서 Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_3' , Y_4' , 및 Y_5' 는 각각의 독립적으로 H 또는 10 개의 탄소 원자까지의 알킬기이고; 여기서 Y_3 , Y_4 및 Y_5 중 최대 하나는 수소이고, Y_3' , Y_4' 및 Y_5' 중 최대 하나는 수소이고; 및 탄소 원자의 총 수는 20 개 이하이고,

여기서 유기실란 전구체 단량체와의 조합으로 플라즈마 챔버에 부가적인 기체가 도입되고, 부가적인 기체는 H_2 , N_2 , O_2 , N_2O , CO_2 , CH_4 , He 또는 Ar , 또는 그의 혼합물이고, 부가적인 기체는 유기실란 전구체 단량체 유량의 5 내지 50 %의 유량으로 도입되는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중간 나노코팅층 저압 플라즈마 중합 단계는 25/280 내지 750/280 W/1의 연속 고주파 출력을 사용하는 저압 플라즈마 전처리 공정, 세척 또는 에칭이 선행되고, 여기서 저압 플라즈마 전처리 공정은 불활성 기체 또는 반응성 기체를 사용하여 수행되고, 저압은 2.00 내지 26.66 Pa인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 플라즈마 중합 공정 내에서 사용되는 단량체는 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 도입되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 플라즈마 챔버 또는 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 단량체를 도입하기 위한 공급 라인은 단량체의 축합을 회피하기 위해 온도 제어되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 기판은 의료 소모품, 생화학적 소모품, 전기화학적 기판, 막 또는 직물인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 안정성 및 내구성 면에서 우수한 성능을 갖는, 상이한 용도를 위해 기판 상에 침착된 친수성, 다기능성 초박형 코팅 (나노코팅)에 관한 것이다. 본 발명은 본 발명의 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 개선된 방법을 또한 기술한다. 저압 및 저출력 플라즈마 중합에 의하여 코팅을 침착시켰다. 본 발명은 본 발명에 따른 그러한 방법에 의해 얻어진 그러한 방법 및 코팅으로 코팅된 기판을 또한 포함한다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 친수성, 다기능성 초박형 코팅 (나노코팅)을 기판 상에 침착시키기 위한 방법에 관한 것이고, 여기서 코팅은, 예를 들어 습도, 및 안정성, 예를 들어 열 안정성에 대항하여 우수한 특징 가령 내구성 갖는다. 나노코팅을 저압 및 저출력 플라즈마 중합 공정을 사용하여, 바람직하게는 저출력에서 침착시켰다.

[0003] 본 발명의 나노코팅에 대한 목표 용도는 의료 용도 - 렌즈, 카테터, 스텐트, 밴드, 혈액 필터 -, 생화학적 용도, 예를 들어 배양 플레이트, 전기화학적 용도 - 연료 전지, 배터리 등, 및 예를 들어 여과 용도, 예를 들어 혈액 여과로, 및 분리 용도, 예를 들어 배터리 분리기 직물로 사용된 막 및 직물에 대한 용도이다. 친수성 특성은 유기 물질과의 결합을 감소시키기 위해 및 혈액 응고의 감소에서 종종 사용된다. 더욱, 예를 들어 분석 목적을 위해, 또는 골 및 조직 성장을 자극하기 위해, 생체 분자와의 증가된 결합을 시사하기 위해 친수성 특성이 종종 사용된다. 물과의 결합 또한 개선되어, 우수한 습윤성 야기한다.

[0004] 몇몇 친수성 처리 및 공정은 이미 존재한다. 친수성 코팅을 침착시키기 위한 하나의 방식은, 더 두꺼운 코팅 (마이크로미터 범위 두께)로 이어지는 단량체 및 첨가제의 복잡한 화합물을 전형적으로 사용하고, 물, 화학물질 및 에너지의 실질적인 양을 요구하고, 그 결과 높은 환경적 발자국을 갖는, 습윤 화학적 공정을 사용하는 것이다.

[0005] WO2006019175는, 우레탄 화합물, 에폭시 화합물 및 (메타)아크릴산을 포함하는 화학물질의 화합물을 사용하는 습윤 화학적 공정에 의하여 향-김서림 코팅을 형성하기 위한 광-경화성 조성물을 기술한다.

[0006] JP4698529는, (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르를 사용하는 습윤 화학적 코팅 공정에 의하여 얻어진 향-김서림 필름을 기술한다.

[0007] 이와 같이 습윤 화학적 방법은 우수한 에멀젼, 분산액 또는 용액을 제조하기 위해 상이한 화학적 제품으로 이루어진 복잡한 화합물을 요구한다는 것이 명백하다. 본 발명은 저압 및 저출력 플라즈마 중합을 사용하는 것에 의해 이들 필요조건을 극복한다. 여기서 단량체는 그의 순수한 형태로 사용되고, 이에 의하여 첨가제가 필요하지 않았다. 플라즈마 중합 공정의 전력 소비는, 상승된 온도에서 건조 또는 경화할 필요가 없기 때문에, 이를 습윤 화학적 방법과 비교하여 낮게 유지될 수 있다.

[0008] 친수성 코팅을 침착시키기 위한 또 다른 방식은 플라즈마 그라프트 중합에 의한 것이다. 모든 플라즈마 공정과 같은, 이들 공정은 물을 요구하지 않고, 화학물질의 더 적은 양을 사용한다. 하지만, 그라프트 중합에서 액체 단량체는 전형적으로 기판 상으로 분무되거나 수용성 용액의 형태로 적용되고, 그 다음 경화되어 중합 및 가교 결합을 유도한다. 이는 경화되어 중합 및 가교결합을 유도하기 위해 적어도 2-단계 공정, 및 높은 출력 - 따라서 높은 에너지 소비 - 을 요구한다. 단계의 반대 순서는 또한 몇몇의 선행 기술 문서에서 사용된다.

- [0009] CN101890314는, 그라프트 중합에 의하여 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)에 대한 친수성 처리를 위한 방법을 기술한다. 제1 단계에서, 저압 플라즈마 전처리는 단량체의 존재 없이 수행되어 그라프트 중합을 유발한다. 제2 단계에서, 중합은 액체 단량체와의 접촉으로 플라즈마 전처리된 기판 유도에 의해 실현된다.
- [0010] WO2012133154는 PMMA 기판 상에 폴리아크릴산 코팅을 얻기 위한 아크릴산의 폴라즈마 그라프트 중합을 또한 기술한다. 공정은 다음의 4 단계를 포함한다: 액체 아크릴산 단량체를 분무하는 것, 경화를 위한 아르곤 플라즈마, 액체 아크릴산 단량체를 다시 분무하는 것, 및 다시 경화를 위한 아르곤 플라즈마.
- [0011] CN102432905는, Corona (공기) 전처리가 수행되고, 뒤이어 노즐을 통해 기판 상으로 아크릴산 단량체를 분무하는 것, 뒤이어 중합 및 가교결합을 위한 UV 경화의 3-단계 공정을 기술한다.
- [0012] US2014336758, EP2705859, EP2792380 및 WO2015096876는 의료 장치의 표면 상으로 친수성 코팅의 침착을 위한 3-단계 방법의 4 개 모두를 기술하고, 여기서 코팅은 10° 아래 물 접촉각을 갖는다. 3-단계 공정은, 플라즈마가 존재하지 않고, 예를 들어 기판의 미세조면화를 위한 플라즈마 전처리, 뒤이어 아크릴산의 PECVD (플라즈마 향상된 화학적 증기 침착), 뒤이어 아크릴산의 CVD 공정 (화학적 증기 침착)으로 이루어진다. 기술된 것과 같은 이를 방법은, 허용 가능한 성능을 갖는 친수성 코팅을 얻기 위해, 부가적인 단계, CVD 단계를 모두 필요로 한다. 이는 공정을 더욱 복잡하게 만들고 단량체의 증가된 소비를 요구하는 것이 명백하다.
- [0013] EP0995762는 생체 의료 장치, 가령 스텐트, 카테터 및 안 내 렌즈에 대한 항-오염(fouling) 코팅을 침착시키기 위한 방법을 기술하고, 여기서 코팅은 저압 플라즈마 중합으로 침착되고, 여기서 중합체 코팅은 기판의 표면에 강력하게 그라프트된다. 중합체는 단백질, 세포 및 지질의 접착을 예방하기 위해 친수성 특징을 갖는다.
- [0014] US2009069790는, 주변 조직과의 장치 물질의 반응을 증가시키기 위해, 증가된 표면 에너지를 갖는 잘-침착된 코팅을 얻기 위한 방법을 기술하고, 여기서 적층된 공정은 수행된다. 2-단계 사이클은 요구된 기능성이 얻어질 때 까지 몇몇 회 반복된다. 2-단계 사이클은 제1 단계로서 불활성 기체 플라즈마 처리, 및 제2 단계로서 저압 플라즈마 그라프팅 중합 단계를 포함한다.
- [0015] WO03012893는 배터리 분리기 막에서 친수성 코팅을 얻기 위한 방법을 기술하고, 여기서 막은 단량체와 접촉하고, 여기서 단량체는 방사선에의 노출에 의해 다음의 단계 내에서 중합된다.
- [0016] 친수성 코팅을 침착시키기 위해 선행 기술에서 기술된 제3 방법은 대기압 플라즈마에 의한 것이고, 여기서 아크릴산 단량체는 담체 기체, 예를 들어 불활성 기체 가령 헬륨에 의하여 영역 내로 침착된다. 대기의 영향을 제외하기 위해, 전극은 평면이고 서로 가까이 (mm 내지 cm 범위)에 배치했고, 이는 복잡한 3D-성형된 기판, 가령 스키 안경 및 자동차의 헤드라이트에 대한 방법의 사용을 제한한다. 전극 사이에 사용된 출력은 mm 범위 내 평면 전극 사이 거리에 대해 전형적으로 kW의 범위, 예를 들어 1 내지 2 kW (1000 내지 2000 W)이다.
- [0017] 본 발명은 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 나노코팅을 침착시키기 위한 방법을 제공하는 것에 의해 선행 기술을 개선하고, 여기서 코팅은 우수한 안정성 및 내구성을 갖고, 여기서 기판은 평면 (2D) 또는 복잡한 형상 (3D) - 예를 들어 완성된 제품일 수 있고, 여기서 방법은 다음에 의해 선행 기술 방법을 개선한다:
- [0018] - 건조 및 세척 공정: 물의 소비 없음
 - [0019] - 초박형, 보이지 않는 코팅
 - [0020] - 화합물 및 첨가제가 필요 없는, 단량체의 사용
 - [0021] - 저출력, 이런 이유로 낮은 에너지 소비
 - [0022] - 가공 단계의 감소된 복잡성
 - [0023] - 코팅의 우수한 안정성 및 내구성

발명의 내용

- [0024] 본 발명은, 안정성 및 내구성 면에서 우수한 성능을 갖는, 상이한 목적 용도를 위해 기판 상에 침착된 친수성, 다기능성 초박형 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 본 발명의 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 개선된 방법을 또한 기술한다. 저압 및 저출력 플라즈마 중합에 의하여 나노코팅을 침착시켰다. 본 발명은 본 발명에서 기술된 것과 같은 방법 및 코팅으로 코팅된 기판을 또한 포함한다.
- [0025] 본 발명은 특히 제1항에 따른 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 방법에 관한 것이

다.

[0026] 본 발명은 또한 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 방법에 관한 것이고, 다음의 단계를 포함한다:

- 임의로 기판 상에 제1 전처리를 수행하는 것; 차후에

[0028] - 제1 전구체 단량체로 상기 기판을 저압 플라즈마 중합 공정에 노출시키는 것에 의해 기판 상에 중간 나노코팅을 임의로 제공하는 것;

[0029] - 임의로 차후에 임의의 중간 나노코팅과 함께 제공된 기판 상에 제2 전처리를 수행하는 것; 및 차후에

[0030] - 임의의 중간 나노코팅을 갖는 상기 기판을 상기 제1 전구체 단량체와 상이한 제2 전구체 단량체로 저압 및 저출력 플라즈마 중합 공정에 노출시키는 것에 의해, 임의의 중간 나노코팅으로 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 제공하는 것,

[0031] 이에 의하여 제2 전구체 단량체는 화학식 (I)의 단량체이다:

[0032] $\text{CH}_2 = \text{CR}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_5$ (I),

[0033] 여기서 R_4 은 H 또는 알킬, 예를 들어 $-\text{CH}_3$ 이고, 여기서 R_5 은 H, 알킬 또는 알케닐, 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기이다. R_5 의 알킬 또는 알케닐기, 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 선형 또는 분지형일 수 있다. R_5 은 바람직하게는 하나 또는 다수의 친수성 작용기, 가령 히드록실기 및/또는 카르보닐기를 포함한다. 여기서, 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서, R_5 은 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기이고, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하고, 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0034] 본 명세서에서, 플라즈마 중합 공정은 제1 또는 제2 단량체가 기판이 위치한 플라즈마 챔버 내 도입되는 공정을 나타내고, 여기서 플라즈마는 플라즈마 챔버 내부에 배치된 고주파 및 접지 전극 상의 전기 또는 전자기적인 방전에 의해 점화되고, 그렇게 함으로써 단량체로부터 반응성 제1 또는 제2 전구체를 생성하고, 여기서 전구체는 플라즈마 상태인 단량체이다. 그 다음 전구체를 기판의 노출된 표면에 중합시켜, 그렇게 함으로써 중합체 코팅을 형성한다. 기판이 코팅될 동일한 플라즈마 챔버에서 일어난 모든 단량체 재활성화 단계 및 그 다음 중합은 배치된다. 이 점에 있어서, 본 발명자가 단량체, 및 특히 제2 전구체 단량체는 자유 라디칼 개시제 및/또는 불활성 담체 기체로부터 임의의 지지 없이 플라즈마를 스트라이킹하기에 충분히 반응성인 것을 발견했기 때문에 자유 라디칼 개시제는 사용될 필요가 없다는 것을 인식하는 것이 중요하다. 이런 이유로, 바람직한 구체예에서, 자유 라디칼 개시제를 본 발명에서 사용하지 않는다. 전기 또는 전자기적인 방전은 플라즈마 챔버 내 연속파 (cw) 고주파 (RF) 장을 발생시키는 것에 의해, 예를 들어 챔버 이내에 배치된 고주파 및 접지 전극의 세트를 통해 얻어진다. cw-RF 필드를 발생시키기 위한 전원 입력은 연속적으로 비-제로이고 바람직하게는 50 1 이상의 플라즈마 챔버에 대해 0.02 W/1 및 2.50 W/1 사이에 예비-설정 값에서 일정하게 유지되는 제2 전구체에 대한 것이고, 출원인은 그러한 저출력은, 특히, 훨씬 더욱 특히 R_5 은 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기인, 화학식 I에 따른 단량체를 사용할 때, 결합 및 작용기 면에서 최상의 품질 및 최적의 조성물을 갖는 중합체 코팅을 얻는 것을 가능하게 하는 것을 발견했다.

[0035] 이 방법으로, 친수성이고 기판에 잘-침착되는 코팅은 다수의 기판 및 용도를 위해 얻어질 수 있다. 이는, 방법이 단일 플라즈마 챔버 내 기판의 유형으로부터 대체로 독립적으로 적용될 수 있고 바람직하게는 적용되기 때문에, 설비 및 제조 비용의 현저한 감소로 이어진다.

[0036] 출원인은 본 발명의 코팅은 선행 기술 코팅, 가령 단량체로서 아크릴산으로부터 침착된 저압 플라즈마 코팅보다 예를 들어 열 에이징 면에서 훨씬 더 나은 안정성 및 내구성을 갖는다는 것을 놀랍게도 발견했다. 임의의 특정한 이론에 구속되지 않고, 개선은 단량체 내에 존재하는 3 개 작용기의 조합에 의해 생성되는 것으로 생각된다:

- 단량체 내 더 나은 또는 더욱 친수성 작용기 및 결과로 얻은 코팅은 더욱 극성이다;

[0038] - 단량체 내 에테르 기능 ($\text{R} - \text{O} - \text{R}'$)의 존재 및 결과로 얻은 코팅은, 중합체 구조(structure) 내 분자 사이에 수소 결합을 형성하여, 코팅에 부가적인 강도를 부여한다. 더욱, 이들 결합은 공유 결합이 아니기 때문에, 조건 가령 높은 온도 및/또는 습도 동안 파손될 경우, 조건이 안정된다면, 그의 우수한 친수성 특징을 유지하는, 및 조건의 범위 내에서 우수한 안정성 및 내구성을 보장하는 이 방식에서 재형성될 준비가 되었다. 게다

가, 에테르 기능의 존재 및 액체 가령 물과 수소 결합을 형성할 가능성을 얻은 코팅의 친수성을 더한다;

[0039] 단량체 내 탄소-탄소 이중 결합 (C=C)은 저출력 조건, 및 바람직하게는 연속파를 사용하는 것에 의해, 및 분자 가령 자유 라디칼 개시제 또는 불활성 담체 기체를 지지하는 것에 대한 필요 없이 플라즈마를 충돌시킬 수 있다. 이것은 올바른 가공 조건이 사용될 때, 기판 또는 임의로 중간 나노코팅과의 강한 공유 결합, 및 코팅 분자 사이에 강한 결합으로 이어져 쉬운 중합을 가능하게 하고, 이는 강력하게 연결된 3D-네트워크로 이어진다 (기판의 표면에 분자를 그라프팅하는 것에 집중하는 그라프트 중합과는 반대로).

[0040] 이 점에 있어서, 출원인은 발견했다 that 저출력, 즉 제2 전구체에 대한 2.5 W/l 아래에서 연속파 플라즈마 중합 공정의 사용은 코팅 친수성 특징, 조건 (온도, 습도)의 범위 하 그의 안정성 및 내구성 및 다른 공정, 특히 펠스 플라즈마 중합 공정 또는 높은 출력 중합 공정에 대한 공정 속도에 대한 예상치 않은 더 나은 결과를 나타낸다. 다시, 이론에 구속되지 않고, 출원인은 이는 저출력 연속파 플라즈마 중합 공정이, 공유 결합을 통해 층적의 가교결합과 조합된, 온전한 구조(structure) 내 대부분의 에테르 작용기 및 친수성 작용기를 유지시키면서, 코팅 층을 성장을 가능하게 하기 때문이다 생각했고, 반면 높은 출력 cw 공정은 에테르 작용기 사이에 형성된 수소 결합을 파괴할 수 있고 코팅 층의 성장 동안 친수성 작용기를 제거할 수 있고, 반면 단량체가 전달되기 위한 임의의 에너지 없이 주기적으로 피크가 분리되는, 200 W/l까지의 피크가 플라즈마를 점화시킬 필요가 있을 수 있는, 펠스 공정은 가교 결합을 형성하기 위한 충분한 에너지를 제공하지 않을 수 있다.

[0041] 출원인은 본 발명에 따른 방법이, 단량체의 선택 및 연속파 플라즈마 중합 단계의 조합으로 인해, 선행 기술 방법보다 더욱 확장 가능하다는 것을 추가로 발견했다. 이런 이유로, 본 발명의 방법은 50 l 이상, 더욱 바람직하게는 100 l 이상, 여전히 더욱 바람직하게는 200 l 이상, 여전히 더욱 바람직하게는 300 l 이상, 훨씬 더욱 바람직하게는 400 l 이상, 여전히 훨씬 더욱 바람직하게는 500 l 이상, 가령 500 l, 600 l, 700 l, 800 l, 900 l, 1000 l, 또는 이들 사이의 임의의 값 또는 1000 l 보다 훨씬 큰 플라즈마 챔버를 사용하여 바람직하게는 수행된다.

[0042] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따른 코팅과 함께 제공된 기판에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도면 1은, 벤치마크 코팅과 비교하여, 또한 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된, 본 발명에 따른 코팅의 열 안정성을 보여준다.

도면 2은 실시예 2에서 사용된 열 사이클 프로파일을 보여준다.

도면 3은, 벤치마크 코팅과 비교하여, 또한 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된, 본 발명에 따른 코팅의 열 사이클 테스트 시 안정성을 보여준다.

도면 4은, 벤치마크 코팅과 비교하여, 또한 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된, 본 발명에 따른 코팅의 내구성을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 명세서에서 사용된 것과 같이, 다음의 용어는 다음의 의미를 갖는다:

[0045] 본 명세서에서 사용된 것과 같은 "A", "an", 및 "the"는 달리 문맥에 분명히 지시되어있지 않는 한 단수 및 복수 대상 둘 모두를 나타낸다. 예시로서, "구획"은 하나 또는 그 이상의 구획을 나타낸다.

[0046] 측정 가능한 가령 매개변수, 양, 일시적 지속 기간 등을 나타내는, 본 명세서에서 사용된 것과 같은 "약"은, 그러한 변동은 공개된 발명 내에서 수행하는데 적절한 한에 있어서, 명시된 값의 및 이로부터의 +/-20% 이하, 바람직하게는 +/-10% 이하, 더욱 바람직하게는 +/-5% 이하, 훨씬 더욱 바람직하게는 +/-1% 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 +/-0.1% 이하의 변동을 포함하는 것을 의미한다. 하지만, 수식어 "약"이 나타내는 값은 또한 구체적으로 공개된 그 자체라는 것이 이해되어야 한다.

[0047] 본 명세서에서 사용된 것과 같은 "포함하고," "포함하는," 및 "포함한다" 및 "로 구성된"은 "포함한다", "포함하는", "포함한다" 또는 "함유한다", "함유하는", "함유한다"와 동의어이고 다음의 예를 들어 성분의 존재를 명시하고 본 업계에서 알려진 또는 공개된 부가적인, 언급되지 않은 성분, 특징, 요소, 일원 또는 단계의 존재를 제외하거나 방해하지 않는 포괄적인 또는 개방적인 용어이다.

[0048] 코팅의 특성을 나타내기 위해, 본 명세서에서 사용된 것과 같은 용어 "친수성"은 90° 미만의 물 접촉각이 달성

되는 것을 명시한다. 본 개시로부터 명백해지는 것과 같이, 매우 작은 물 접촉각을 갖는 코팅은 본 발명으로, 가령 최대 20° 또는 훨씬 최대 10°, 가령 9°, 8°, 7°, 6°, 5°, 4°, 3°, 2°, 1°, 0° 또는 그 사이의 임의의 값으로 달성될 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여, 실질적으로 사라지는 물 접촉각을 갖는 코팅된 표면, 즉 물로 완전히 습윤될 수 있는 코팅된 표면은 달성될 수 있다.

[0049] 코팅의 특성을 나타내기 위한, 본 명세서에서 사용된 것과 같은 용어 "다기능성"은 코팅은 친수성 특성 외 다른 특징을 가질 수 있는 것을 명시한다. 코팅은 또한 기계적인 마멸 및 마찰에 대항하여 보호 또는 환경적 요소에 대항하여 보호를 갖는 기관을 제공할 수 있다. 본 발명자는 코팅은 이 문서 내에 추가로 공개된 것과 같은 다른, 명백하지 않은 특징을 또한 가질 수 있다는 것을 또한 놀랍게도 발견했다.

[0050] 종점에 의한 수치 범위의 언급은 범위, 뿐만 아니라 언급된 종점 이내에 포함된 모든 수 및 분획을 포함한다.

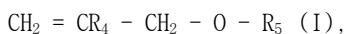
[0051] 본 발명은 기관 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 방법을 제공하는 것에 의해 선행 기술을 개선하고, 여기서 코팅은 우수한 안정성 및 내구성을 갖고, 여기서 기관은 평면 (2D) 또는 복잡한 형상 (3D)일 수 있고, 여기서 방법은 저압 및 저출력 플라즈마 중합이다.

[0052] 본 발명의 제1 양상은 기관 상에서 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 방법을 제공하고, 이에 의하여 나노코팅은 저압 및 저출력 플라즈마 중합에 의하여 침착되는 것이다.

[0053] 본 발명의 제2 양상은 직물 상에서 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 얻기 위한 방법을 제공하고, 이에 의하여 나노코팅은 우수한 안정성 및 내구성을 갖는 것이다.

[0054] 제1 구체예에서, 저압 및 저출력 플라즈마 중합은, 바람직하게는 임의의 자유 라디칼 개시제의 사용 없이, 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 도입된 전구체 단량체의 저압 및 저출력 플라즈마 중합이고, 전구체 단량체는 화학식 (I)이다:

[0055]



[0056] 여기서 R_4 은 H 또는 알킬, 예를 들어 $-\text{CH}_3$ 이고, 여기서 R_5 은 H, 알킬, 알케닐, 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐 기이다. 바람직하게는, R_5 은 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기이다. R_5 의 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 선형 또는 분지형일 수 있다. R_5 은 바람직하게는 하나 또는 다수의 친수성 작용기, 가령 히드록실기 및/또는 카르보닐기를 포함한다.

[0057] 특정한 바람직한 구체예에서, R_4 은 H이고 R_5 은 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$ 이고, 3-알릴옥시-1,2-프로판디올을 명시한다.

[0058] 출원인은 본 발명의 코팅은 선행 기술 코팅, 가령 단량체로서 아크릴산으로부터 침착된 저압 플라즈마 코팅보다 예를 들어 열 에이징 면에서 훨씬 더 나은 안정성 및 내구성을 갖는다는 것을 놀랍게도 발견했다. 임의의 특정한 이론에 구속되지 않고, 개선은 단량체 내에 존재하는 3 개 작용기의 조합에 의해 생성되는 것으로 생각된다:

[0059] - 단량체 내 더 나은 또는 더욱 친수성 작용기 및 결과로 얻은 코팅은 더욱 극성이다;

[0060] - 단량체 내 에테르 기능 ($\text{R} - \text{O} - \text{R}'$)의 존재 및 결과로 얻은 코팅은, 중합체 구조(structure) 내 문자 사이에 수소 결합을 형성하여, 코팅에 부가적인 강도를 부가한다. 더욱, 이들 결합은 공유 결합이 아니기 때문에, 조건 가령 높은 온도 및/또는 습도 동안 파손될 경우, 조건이 안정된다면, 그의 우수한 친수성 특성을 유지하는, 및 조건의 범위 내에서 우수한 안정성 및 내구성을 보장하는 이 방식에서 재형성될 준비가 되었다. 게다가, 에테르 기능의 존재 및 액체 가령 물과 수소 결합을 형성할 가능성은 결과로 얻은 코팅의 친수성을 더한다;

[0061] - 단량체 내 탄소-탄소 이중 결합 ($\text{C}=\text{C}$)은 저출력 조건, 및 바람직하게는 연속파를 사용하는 것에 의해, 및 문자 가령 자유 라디칼 개시제 또는 불활성 담체 기체를 지지하는 것에 대한 필요 없이 플라즈마를 충돌시킬 수 있다. 이것은 올바른 가공 조건이 사용될 때, 기관 또는 임의로 중간 나노코팅과의 강한 공유 결합, 및 코팅 문자 사이에 강한 결합으로 이어져 쉬운 중합을 가능하게 하고, 이는 강력하게 연결된 3D-네트워크로 이어진다 (기관의 표면에 문자를 그라프팅하는 것에 집중하는 그라프트 중합과는 반대로).

[0062] 바람직하게는, 3D 아이템 (예를 들어 완성된 제품) 코팅을 위해, 출력이 전극 층에 적용된 시간으로 표현된, 플라즈마 중합 시간은 약 1 분 내지 약 20 분, 더욱 바람직하게는 약 2 분 내지 약 15 분, 가령 약 5 분 내지 약 10 분, 가령 10, 9, 8, 7, 6, 또는 5 분이다.

- [0064] 출원인은 화학식 (I)의 전구체 단량체는 저출력에서, 즉 플라즈마 챔버의 리터 부피 당 2.5 와트 아래에서 연속파 플라즈마 중합 공정을 사용하여 플라즈마 중합될 때 이를 효과가 특히 화연하다는 것을 추가로 주목했다. 그러한 저출력 연속파는 다른 공정보다 다양한 조건 (온도, 습도) 및 공정 속도 (침착 속도) 하에서 코팅의 친수성 특징, 그의 안정성 및 내구성에 대한 예상치 않은 더 나은 결과를 나타낸다. 출원인은 연속파 플라즈마 중합으로서 플라즈마 중합을 수행하는 것이 유익하고, 여기서 0 W 보다 엄격히 더 높은 일정한 출력은 플라즈마 중합 시간 동안 적용된다는 것을 놀랍게도 발견했다. 최적의 낮은 비-제로 출력 값을 적용하는 것에 의해, 플라즈마 중합은, 단량체의 단편화가 잘 제어되고, 불활성 담체 기체 및/또는 자유 라디칼 개시제의 사용을 불필요하게 하는 우수한 품질의 코팅을 제공할 것이고, 여기서 친수성 특징을 제공하는 작용기는 중합체의 우수한 가교결합 및 기판을 갖는 우수한 결합을 달성하면서 유지되고, 이는 개선된 성능으로 이어진다. 그리고 0 W 보다 엄격히 더 높은 일정한 출력을 적용하는 연속파 플라즈마 중합을 사용하는 것의 부가적인 이점은, 침착 속도는 펠스 플라즈마 중합의 침착 속도보다 더 높은 것으로 발견되는 것이고, 이는 더욱 짧은 코팅 횟수 및 더욱 짧은 총 사이클 시간, 및 그 결과 감소된 비용으로 이어진다. 본 공정의 하나의 중요한 양상은, 제공된 연속파 출력값은 광범위한 단량체 단편화의 생성 없이 화학식 (I)의 단량체로 이루어진 플라즈마의 연속 생성을 보장하는 것이다. 이것은 침착된 코팅 층의 전체 두께에 걸쳐 가교결합된 코팅 구조(structure)의 침착을 가능하게 한다. 실제로, 출원인은 최소 출력값은, 광범위한 단량체 단편화의 생성 없이 플라즈마 중합을 위한 플라즈마 조건에서 충분한 단량체를 유도할 수 있도록 충분한 에너지를 보장하기 위한, 챔버의 리터 부피 당 약 0.02 와트 플라즈마인 것을 발견했다.
- [0065] 바람직하게는, 플라즈마 챔버는, 무선진동수 전극 층 또는 접지 전극 층일 수 있는 하나 또는 그 이상 전극 층을 포함하고 전자기장을 발생시킨다.
- [0066] 바람직하게는, 무선진동수 전극 층 또는 각각의 무선진동수 전극 층은 20 kHz 내지 2.45 GHz, 더욱 바람직하게는 40 kHz 내지 13.56 MHz의 진동수에서 높은 진동수 전기장을 발생시키고, 13.56 MHz가 바람직하다.
- [0067] 바람직하게는, 코팅될 제품을 함유하기 위해, 각각의 트레이가 전체 챔버에 걸쳐 최적의 균일성을 위해 위와 아래에 배치된 전극 층을 갖는, 4 트레이를 갖는 280 리터 플라즈마 챔버 내에서 사용될 때, 코팅 공정에 대한 적용된 출력은, 연속파 모드에서 적용될 때 대략 5 내지 600 W, 더욱 바람직하게는 대략 10 내지 250 W, 훨씬 더욱 바람직하게는 15 내지 100 W, 100, 90, 80, 75, 70, 60, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20 또는 15 W이다. 다른 부피의 플라즈마 챔버에서, 280 리터 플라즈마 챔버에 대한 상기 범위와 동등한 출력 밀도가 바람직하게는 사용된다.
- [0068] 바람직하게는, 코팅 단계를 위한 작동시키는 압력 (소위 작동 압력)은 대략 1.33 내지 66.66 Pa (10 내지 500 mTorr), 바람직하게는 대략 2.00 내지 26.66 Pa (15 내지 200 mTorr), 더욱 바람직하게는 대략 2.67 내지 20.00 Pa (20 내지 150 mTorr), 3.33 내지 13.33 Pa (25 내지 100 mTorr), 13.33 Pa (100 mTorr), 12.00 Pa (90 mTorr), 10.67 Pa (80 mTorr), 9.33 Pa (70 mTorr), 8.00 Pa (60 mTorr), 6.67 Pa (50 mTorr), 5.33 Pa (40 mTorr), 4.00 Pa (30 mTorr), 또는 3.33 Pa (25 mTorr) 미만이다. 예를 들어, 280 리터 플라즈마 챔버 내에서, 그러한 압력 범위는 특히 바람직하다.
- [0069] 바람직하게는, 친수성, 다기능성 나노코팅의 두께는 약 50 내지 약 1000 nm, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 750 nm, 가령 약 100 nm 내지 약 500 nm, 500, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275, 250, 225, 200, 175, 150, 125, 100, 95, 90, 85, 80, 또는 75 nm이다.
- [0070] 전처리는 저압 및 저출력 플라즈마 중합 단계 이전에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 전처리는 저압 플라즈마 공정이다. 저압 플라즈마 전처리가 수행되는지 여부는 코팅될 기판의 청결에, 및 또한 저압 플라즈마 중합 공정에서 사용된 단량체에 의존한다.
- [0071] 출원인은 몇몇의 단량체에 대해 친수성, 다기능성 초박형 코팅의 성능 및 품질은 전처리가 수행되지 않을 때 더 낫다는 것을 놀랍게도 발견했다. 다른 단량체에 대해, 저압 플라즈마 세척 및/또는 활성화의 형태인 전처리 및/또는 에칭은 유리할 수 있다.
- [0072] 구체예에서, 활성화 및/또는 세척의 형태인 전처리 단계 및/또는 에칭 단계는 플라즈마 중합 공정 이전에 수행된다. 활성화 및/또는 세척의 형태인 전처리 단계 및/또는 에칭 단계는 중합체 코팅의 접착 및 가교결합을 개선하기 위해 유리할 수 있다.
- [0073] 저압 플라즈마 전처리는 수행될 때, 이 전처리는 바람직하게는 반응성 기체, 예를 들어 H₂, O₂, CO₂, 및/또는 에

칭 시약 가령 CF_4 를 사용하여 수행되고, 뿐만 아니라 불활성 기체, 가령 Ar , N_2 또는 He 이 사용될 수 있다. 앞서 말한 기체의 혼합물은 또한 사용될 수 있다.

[0074] 바람직하게는 전처리는 O_2 , Ar , 또는 O_2 및 Ar 의 혼합물로 수행된다.

[0075] 바람직하게는, 복잡한 3D-성형된 제품을 코팅하기 위해 배치 공정 내에서 적용될 때, 전처리는 15 초 내지 15 분, 예를 들어 30 초 내지 10 분, 바람직하게는 45 초 내지 5 분, 예를 들어 5, 4, 3, 2, 또는 1 분 수행된다. 전처리의 지속 기간은 사용된 전구체 단량체에, 코팅될 기판의 설계 및 물질에, 코팅될 기판 상에서의 오염의 정도에, 및 저압 플라즈마 장비에 의존한다.

[0076] 바람직하게는 전처리의 출력은 연속파 모드에서 적용된다. 바람직하게는, 280 리터 플라즈마 챔버에 대해, 전처리는 10 내지 1000 W , 더욱 바람직하게는 25 내지 750 W , 훨씬 더욱 바람직하게는 50 내지 600 W , 가령 75 내지 500 W , 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 125, 100, 또는 75 W 의 출력에서 일어난다. 다른 부피의 플라즈마 챔버에서, 280 리터 플라즈마 챔버에 대한 상기 범위와 동등한 출력 밀도가 바람직하게는 사용된다.

[0077] 바람직하게는, 무선진동수 전극 층 또는 각각의 무선진동수 전극 층은 20 kHz 내지 2.45 GHz , 더욱 바람직하게는 40 kHz 내지 13.56 MHz 의 진동수에서 높은 진동수 전기장을 발생시키고, 13.56 MHz 가 바람직하다.

[0078] 바람직하게는, 전처리 단계를 위한 작동시키는 압력 (소위 작동 압력)은 대략 1.33 Pa 내지 66.66 Pa (10 내지 500 mTorr), 바람직하게는 대략 2.67 내지 33.33 Pa (20 내지 250 mTorr), 더욱 바람직하게는 대략 3.33 내지 26.66 Pa (25 내지 200 mTorr), 6.67 Pa 내지 20.00 Pa (50 내지 150 mTorr), 미만 20.00 Pa (150 mTorr), 18.67 Pa (140 mTorr), 17.33 Pa (130 mTorr), 16.67 Pa (125 mTorr), 16.00 Pa (120 mTorr), 14.67 Pa (110 mTorr), 13.33 Pa (100 mTorr), 12.00 Pa (90 mTorr), 10.67 Pa (80 mTorr), 9.33 Pa (70 mTorr), 8.00 Pa (60 mTorr), 또는 6.67 Pa (50 mTorr)이다.

[0079] 전처리가 사용될 때, 친수성, 다기능성 초박형 중합체 코팅이, 동일한 장비에서 수행될 수 있는 그 다음 단계에서 적용된다.

[0080] 바람직하게는, 전처리 및 코팅 단계는, 전처리 단계 및 코팅 단계 사이에 대기로부터 부가적인 오염의 침착을 회피하기 위해, 단계 사이에 챔버를 여는 것 없이 동일한 챔버 내에서 수행된다.

[0081] 출원인은 본 발명의 실제 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 적용하기 전에 초박형 중간 나노코팅을 적용하는 것이 유리할 수 있다는 것을 또한 발견했다. 전처리가 수행될 때, 초박형 중간 나노코팅은 전처리 이후 및 본 발명의 실제 친수성, 다기능성 나노 코팅의 저압 플라즈마 중합 이전에 바람직하게는 침착되지만, 또한 전처리 이전에 침착될 수 있다. 임의로 두 전처리는 기판 상에 수행될 수 있다: 중간 나노코팅을 적용하기 이전에 제1 전처리 및 중간 나노코팅을 적용한 이후 친수성 코팅을 적용하기 이전에 제2 전처리.

[0082] 바람직하게는, 초박형 중간 나노코팅은 저압 플라즈마 중합 공정에 의하여 침착된다. 구체예에서, 저압 플라즈마 중합은 플라즈마 챔버 내로 도입되는 유기실란 전구체 단량체의 저압 플라즈마 중합이고, 상기 유기실란은 화학식 (II)이다.

[0083] $\text{Y}_1-\text{X}-\text{Y}_2$ (II) 또는

[0084] 여기서 X 는 0 또는 NH 이고, Y_1 는 $-\text{Si}(\text{Y}_3)(\text{Y}_4)\text{Y}_5$ 및 Y_2 는 $\text{Si}(\text{Y}_3\text{'})(\text{Y}_4\text{'})\text{Y}_5\text{'}$ 이고 여기서 Y_3 , Y_4 , Y_5 , $\text{Y}_3\text{'}$, $\text{Y}_4\text{'}$, 및 $\text{Y}_5\text{'}$ 는 각각 독립적으로 H 또는 10 개의 탄소 원자까지의 알킬기이고; 여기서 최대 Y_3 , Y_4 및 Y_5 중 하나는 수소이고, 최대 $\text{Y}_3\text{'}$, $\text{Y}_4\text{'}$ 및 $\text{Y}_5\text{'}$ 중 하나는 수소이고; 탄소 원자의 총 수는 20 이하이다.

[0085] 유기실란 단량체는 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 바람직하게는 도입된다.

[0086] 몇몇의 기판, 특히 유리(glass) 및 유리(glass)-유사 기판에서, 초박형 중간 나노코팅을 적용하는 것은 특히 바람직하다. 유리(glass) 및 유리(glass)-유사 기판의 경우에서, 훨씬 더욱 바람직한 구체예에서, 중간 나노코팅에 사용된 전구체 단량체는 화학식 (II)에 따른 유기실란 전구체이다. 이론에 의해 구속되지 않고, 친수성 코팅을 적용하기 이전에 유리(glass) 또는 유리(glass)-유사 기판 상에 유기실란 전구체 단량체를 기초로 하는 중간 나노코팅을 적용하는 것의 우수한 결과는 유기실란 단량체의 반-유기, 반-무기 특성 때문일 수 있었다. 이 단량체는, 동일한 시간에서 물리화학적 특징 가령 원자간 거리, 탄성 및 특히 열 팽창 계수를 갖는 층을 야기하면서, 화학적 특징, 가령, 넓은 범위의 기판에, 특히 유리(glass) 및 유리(glass)-유사 표면에 잘 접착할 수 있게 하는 결합의 유형을 갖고, 이는 기판의 및 친수성, 다기능성 코팅 층의 해당하는 특징 사이의

중간이다.

[0087] 본 발명은 또한 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키기 위한 방법에 관한 것이고, 다음의 단계를 포함한다:

- 임의로 기판 상에 제1 전처리를 수행하는 것; 차후에

[0089] - 제1 전구체 단량체로 상기 기판을 저압 플라즈마 중합 공정에 노출시키는 것에 의해 기판 상에 중간 나노코팅을 임의로 제공하는 것;

[0090] - 임의로 차후에 임의의 중간 나노코팅과 함께 제공된 기판 상에 제2 전처리를 수행하는 것; 및 차후에

[0091] - 바람직하게는 플라즈마를 스트라이킹하기 위한 자유 라디칼 개시제 및/또는 불활성 담체 기체의 사용 없이 - 임의의 중간 나노코팅을 갖는 상기 기판을 상기 제1 전구체 단량체와 상이한 제2 전구체 단량체로 저압 및 저출력 플라즈마 중합 공정에 노출시키는 것에 의해, 임의의 중간 나노코팅으로 기판 상으로 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 제공하는 것.

[0092] 바람직한 구체예에서, 제2 전구체 단량체는 화학식 (I)의 단량체이다:

[0093] $\text{CH}_2 = \text{CR}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_5$ (I),

[0094] 여기서 R_4 은 H 또는 알킬, 예를 들어 $-\text{CH}_3$ 이고, 여기서 R_5 은 H, 알킬 또는 알케닐, 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기이다. 바람직하게는 R_5 은 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기이다. R_5 의 치환된 알킬 또는 치환된 알케닐기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 선형 또는 분지형일 수 있다. R_5 은 바람직하게는 하나 또는 다수의 친수성 작용기, 가령 히드록실기 및/또는 카르보닐기를 포함한다.

[0095] 하나의 구체예에서, R_4 은 H이고 R_5 은 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$ 이고, 3-알릴옥시-1,2-프로판디올을 명시한다.

[0096] 구체예에서, 제1 전구체 단량체는 기판 내에 존재하는 하나 또는 그 이상 원자와 동일한 하나 또는 그 이상 원자를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 제1 전구체 단량체는 기판 내에 존재하는 원자 그룹과 동일한 원자 그룹을 포함한다. 본 명세서에서 용어 "원자 그룹"은 적어도 2 개의 원자의 결합된 그룹을 나타낸다.

[0097] 단량체는 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 바람직하게는 도입된다.

[0098] 바람직한 구체예에서, 제1 전구체 단량체는 화학식 (II)의 유기실란이다.

[0099] $\text{Y}_1-\text{X}-\text{Y}_2$ (II) 또는

[0100] 여기서 X는 O 또는 NH이고, Y_1 는 $-\text{Si}(\text{Y}_3)(\text{Y}_4)\text{Y}_5$ 및 Y_2 는 $\text{Si}(\text{Y}_3\text{'})(\text{Y}_4\text{'})\text{Y}_5\text{'}$ 이고 여기서 Y_3 , Y_4 , Y_5 , $\text{Y}_3\text{'}$, $\text{Y}_4\text{'}$, 및 $\text{Y}_5\text{'}$ 는 각각 독립적으로 H 또는 10 개의 탄소 원자까지의 알킬기이고; 여기서 최대 Y_3 , Y_4 및 Y_5 중 하나는 수소이고, 최대 $\text{Y}_3\text{'}$, $\text{Y}_4\text{'}$ 및 $\text{Y}_5\text{'}$ 중 하나는 수소이고; 탄소 원자의 총 수는 20 이하이다.

[0101] 몇몇의 구체예에서, 방법은 중간 나노코팅 단계에 사용된 전구체 단량체와의 조합으로 플라즈마 챔버에 부가적인 기체를 도입하는 단계를 포함할 수 있다. 부가적인 기체는, 플라즈마를 스트라이킹하여 플라즈마를 점화시키는 면에서, 또는 더 나은 성능 및/또는 더 높은 침착 속도를 갖는 코팅을 실현하기 위한 저압 플라즈마 중합 반응에 영향을 주는 면에서 저압 플라즈마 중합 반응에 기여하는 기능적 기체로서 보여진다.

[0102] 부가적인 기체는 H_2 , N_2 , O_2 , N_2O , CO_2 , CH_4 , He 또는 Ar , 또는 그의 혼합물, 가장 바람직하게는 O_2 또는 CO_2 일 수 있다.

[0103] 바람직하게는, 중간 나노코팅 단계 동안 부가적인 기체가 사용될 때, 챔버에 도입된 부가적인 기체의 유량은 단량체 유량의 약 1 내지 약 75 %이다. 더욱 바람직하게는, 챔버에 도입된 부가적인 기체의 유량은 단량체 유량의 약 5 내지 약 50 %, 예를 들어 단량체의 약 10 내지 20 %이다.

[0104] 바람직하게는, 중간 나노코팅의 두께는 약 5 내지 약 250 nm, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 200 nm, 가령 약 15 nm 내지 약 150 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 또는 20 nm이다.

[0105] 바람직하게는, 중간 나노코팅의 플라즈마 중합은 연속과 플라즈마 중합이다.

- [0106] 바람직하게는, 280 리터 플라즈마 챔버 내에서 사용될 때, 연속파 모드에서 적용된, 코팅 공정에 대한 적용된 출력은 대략 5 내지 1000 W, 더욱 바람직하게는 대략 25 내지 750 W, 훨씬 더욱 바람직하게는 50 내지 500 W, 500, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275, 250, 225, 200, 175, 150, 125, 100, 90, 80, 75, 70, 60, 또는 50 W이다. 다른 부피의 플라즈마 챔버에서, 280 리터 플라즈마 챔버에 대한 상기 범위와 동등한 출력 밀도가 바람직하게는 사용된다.
- [0107] 코팅 공정에 대한 적용된 출력은 플라즈마 챔버의 리터 부피 당 0.02 및 2.50 와트, 바람직하게는 0.09 W/l 및 2.68 W/l 사이, 더욱 바람직하게는 0.12 W/l 및 1.80 W/l 사이, 가령 1.70 W/l, 1.60 W/l, 1.50 W/l, 1.40 W/l, 1.30 W/l, 1.20 W/l, 1.10 W/l, 1.00 W/l, 0.90 W/l, 0.80 W/l, 0.70 W/l, 0.60 W/l, 0.50 W/l, 0.40 W/l, 0.30 W/l, 0.20 W/l, 또는 0.15 W/l 또는 그들 사이 임의의 값이다.
- [0108] 바람직하게는, 플라즈마 챔버는, 무선진동수 전극 층 또는 접지 전극 층일 수 있는 하나 또는 그 이상 전극 층을 포함하고 전자기장을 발생시킨다.
- [0109] 바람직하게는, 무선진동수 전극 층 또는 각각의 무선진동수 전극 층은 20 kHz 내지 2.45 GHz, 더욱 바람직하게는 40 kHz 내지 13.56 MHz의 진동수에서 높은 진동수 전기장을 발생시키고, 13.56 MHz가 바람직하다.
- [0110] 바람직하게는, 중간 나노코팅 단계를 위한 작동시키는 압력 (소위 작동 압력)은 대략 1.33 내지 66.66 Pa (10 내지 500 mTorr), 바람직하게는 대략 2.00 내지 26.66 Pa (15 내지 200 mTorr), 더욱 바람직하게는 대략 2.67 내지 20.00 Pa (20 내지 150 mTorr), 3.33 내지 13.33 Pa (25 내지 100 mTorr), 13.33 Pa (100 mTorr), 12.00 Pa (90 mTorr), 10.67 Pa (80 mTorr), 9.33 Pa (70 mTorr), 8.00 Pa (60 mTorr), 6.67 Pa (50 mTorr), 5.33 Pa (40 mTorr), 4.00 Pa (30 mTorr), 또는 3.33 Pa (25 mTorr) 미만이다. 예를 들어, 280 리터 플라즈마 챔버 내에서, 그러한 압력 범위는 특히 바람직하다.
- [0111] 특히 바람직한 구체예에서, 플라즈마 챔버는, 예를 들어 챔버 이내에 온도 차이를 회피하기 위해, 및 공정 기체 즉 단량체 증기 또는 단량체 기체, 및 임의로 부가적인 기체가 축합될 수 있는 냉점(냉점)을 회피하기 위해 온도 제어된다. 예를 들어, 진공 챔버의 도어, 및 몇몇의 또는 각각의 벽(들)은 적어도 하나의 온도 제어 수단과 함께 제공될 수 있다. 그렇지 않으면, 또는 게다가, 플라즈마를 스트라이킹하기 위해 사용되는 플라즈마 챔버 내 하나 또는 그 이상의 전극은 온도 제어 수단, 가령 액체는 제어된 온도에서 흐를 수 있는 루멘을 포함할 수 있다. 플라즈마 챔버는, 전구체 단량체의 축합을 회피하기 위해, 초박형 친수성, 다기능성 코팅이 제공되고 및/또는 여기서 초박형 중간 나노코팅이 제공되는 플라즈마 중합 단계 동안 바람직하게는 온도 제어된다. 플라즈마 챔버는 초박형 친수성 나노코팅이 제공되고 및/또는 초박형 중간 나노코팅이 제공되는 플라즈마 중합 단계 이전에 전처리 단계 동안 바람직하게는 또한 온도 제어된다.
- [0112] 기체 상태에서 플라즈마 챔버 내로 전구체 단량체를 도입하는 것에 의해 및 단량체의 축합을 회피하도록 플라즈마 챔버의 온도를 제어하는 것에 의해, 결과로 얻은 코팅의 품질이 상당히 증가될 수 있다. 단량체의 축합은 적은 중합 및 접착성 제품으로 이어질 수 있었다. 게다가, 가능하게는 부분적으로 중합된 축합된 단량체로 인한, 플라즈마 챔버, 특히 벽 또는 전극의 오염은 또한 회피될 수 있다.
- [0113] 바람직하게는, 온도 제어 수단은 실온 내지 90 ° C, 더욱 바람직하게는 40 및 60 ° C 사이 온도를 유지한다.
- [0114] 바람직하게는, 전극 층이 무선진동수 전극 층인 경우, 그들은 플라즈마 챔버 내부 온도의 훨씬 더 균일한 균일성을 보장하기 위해 온도 제어된다.
- [0115] 바람직하게는, 또한 펌프, 액체 단량체 공급 및 아이템 및 플라즈마 챔버 사이의 모든 연결은 또한 공정 기체 또는 기체가 축합될 수 있는 냉점(냉점)을 회피하기 위해 온도 제어된다.
- [0116] 바람직하게는, 방법은 중합체 기관을, ASTM D5946에 따라 측정된 하부 접촉각으로, 및, ASTM D2578-04에 따라 측정된 표면 에너지를 증가시키기 위해 코팅하는 것을 포함한다.
- [0117] ASTM D5946에 따라, 기관 상에 물 접촉각 테스트를 수행하는 것에 의해 코팅의 성능을 측정한다.
- [0118] 상기 기술된 것과 같은 방법에 의해 침착된, 본 발명의 코팅은, 처리 이후 30° 보다 낮은 또는 그와 동일한, 20° 보다 훨씬 낮은 또는 그와 동일한, 더욱 바람직하게는 약 15° 및 그 이하, 가령 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 또는 0° 를 접촉각으로 이어진다.
- [0119] 본 발명의 코팅의 성능을 또한 안정성 및 내구성 면에서 평가할 수 있다.
- [0120] 안정성은 에이징 테스트를 수행하는 것에 의해 측정될 수 있다, 이에 의하여 샘플을 연장된 시간 동안 상승된

온도에, 예를 들어 4 시간 150 ° C에 노출시킨다.

[0121] 추가의, 안정성은 또한, 설정 스케줄에 따라 온도 및 상대 습도가 달라지는 열 사이클 테스트 내에서 테스트될 수 있다.

[0122] 코팅의 내구성은 코팅된 기판의 동일한 지점 상에서 물 접촉각 측정을 반복하는 것에 의해 테스트될 수 있다.

[0123] 본 발명의 친수성, 다기능성 초박형 코팅을 침착시키는 것에 의해, 친수성 특징이 얻어질 뿐만 아니라, 다음의 특징이 또한 현저하게 개선될 수 있다:

[0124] -

[0125] - 예를 들어 혈중 성분의, 감소된 응고;

[0126] - 산 매질에 대한 저항;

[0127] - 증가된 표면 장력:

[0128] o 유체의 개선된 수송;

[0129] o 수용성 유체의 개선된 흡수, 예를 들어 개선된 흡상 효과;

[0130] 이런 이유로, 본 발명은 또한 다음의 임의의 또는 임의의 조합에 대한 본 개시에 따른 방법에 의해 얻어진 것과 같은 코팅의 사용에 관한 것이다:

[0131] - 응고를 감소시키는 것;

[0132] - 산 매질에 대한 저항을 증가시키는 것;

[0133] - 바람직하게는 유체의 수송을 개선하기 위해 및/또는 수용성 유체의 흡수를 개선하기 위해, 예를 들어 흡상을 촉진시키기 위해, 표면 장력을 증가시키는 것.

실시예

[0135] 발명이 더욱 용이하게 이해될 수 있도록, 다음의 비-제한적인 실시예로서 지금 기술될 것이다.

[0136] 예를 들어 생화학적 분석 (배양 성장 플레이트)에 사용된, 유리(glass) 기판은 본 발명에 따른 상이한 공정에 의해 처리되었다.

[0137] 코팅 공정 및 상이한 매개변수의 영향의 평가는 ASTM D5946에 따라, 물 접촉각을 측정하는 것에 의해, 테스트 이전 및 이후에 수행되었다. 처리되지 않은, 코팅되지 않은 기판은 41.9°의 물 접촉각을 갖는다.

[0138] 사용된 코팅 장비는 코팅될 제품을 포함하기 위한 4 트레이를 갖는 280 리터 챔버였고, 각각의 트레이는 트레이 위에 배치된 전극 및 트레이 아래에 배치된 전극을 갖는다.

[0139] 출원인은 아크릴산을 전구체 단량체로서 사용하는 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된 친수성 코팅은 아크릴산의 반응성으로 인한 산업적 환경 내 문제로 이어지는 것을 발견했다. 전형적으로, 액체 아크릴산을 억제제가 사용되는 병 내에 저장하고 약 20-25% 산소를 함유하는 대기가 존재한다. 아크릴산은 그 자체로 라디칼을 용이하게 생성하는 경향이 있고, 이는 아크릴산과 차례로 반응하여, 급속한 중합으로 이어진다. 억제제 및 산소 함유 대기는 라디칼의 제조 속도를 감소시키고 형성된 라디칼을 중화시킨다. 하지만, 저압 플라즈마 가공에서, 산소 함유 대기는 더 이상 존재하지 않고, 저압 중합 공정을 위한 챔버 내에서 단량체 증기의 제어된 도입을 위해 단량체를 증발시키는 것에 의해, 억제제는 더 이상 증기 내에 존재하지 않는다. 증기가 냉점에 도달하자마자, 증기는 산소 대기 및 억제제의 부재로 인해 그 자체로 축합하고 중합하고, 플라즈마 장비의 튜브의 폐색으로 용이하게 이어진다.

[0140] 본 발명의 단량체는 훨씬 적은 반응성이고 그 자체와 중합되지 않기 때문에 이 문제를 해결한다. 산업적 적용 가능성 및 규모 확대를 위한 능력 면에서, 본 발명의 단량체는 예를 들어 아크릴산에 대해 겪게 되는 문제점을 해결할 수 있다.

[0141] 추가의, 아크릴산은 위험한 단량체이고, 그의 증기는 사람 피부와 접촉할 때 심각한 화상을 생성할 수 있고, 그의 냄새는 자극적이다. 본 발명의 단량체는 사람 피부와 접촉할 때 화상을 생성하지 않고 - 하지만 피부와 직접 접촉은, 적합한 개인 보호 장비를 사용하는 것에 의해 모든 화학물질에 대해 회피되어야 한다 - 그의 냄새는 훨씬 더 중성이다.

[0142] 비교 테스트를 수행하기 위해, 기존 아크릴산 코팅을 본 발명의 코팅에 대한 벤치마크로서 사용한다. 처리되지 않은 표면은 또한 참조로서 테스트되었다. 코팅 둘 모두를 130 리터 부피의 플라즈마 챔버 내에서 침착시켰다.

실시예 1: 에이징 테스트 - 열 안정성

[0144] 에이징 테스트를 수행하는 것에 의해 안정성에 대해 코팅을 평가했다. 샘플을 주위 상대 습도에서 오븐 내에 배치했고, 150 ° C의 온도에서 4 시간 동안 가열했다. 그 후, 샘플을 냉각시켰다.

1.1. 벤치마크 코팅과의 비교

[0146] 본 발명의 코팅을 처리되지 않은 기판과 및 벤치마크 코팅과 비교한다. 벤치마크 코팅은 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된 또한, 단량체로서 아크릴산을 사용하는 친수성 코팅이다. 벤치마킹 코팅은 표 1 내 매개변수에 따라 침착되고, 본 발명의 코팅은 표 2 내 매개변수에 따라 침착된다.

표 1

벤치마크 저압 플라즈마 코팅에 대한 공정 매개변수

매개변수	값
플라즈마 챔버	
부피	130 리터
온도 벡	40 - 60 ° C
전극 충	RF/접지
전처리	
기체	산소
흐름	200 sccm
출력	200 W
진동수	13.56 MHz
시간	5 분
코팅	
단량체	아크릴산
흐름	50 - 60 sccm
부가적인 기체	없음
흐름 (단량체 흐름의 %)	-
기저 압력	10 - 20 mTorr
작동 압력	30 - 50 mTorr
출력	95 W
진동수	13.56 MHz

[0147]

표 2

제 2 전구체 단량체에 대한 공정 매개변수

매개변수	값
플라즈마 챔버	
부피	130 리터
온도 벡	40 - 60 ° C
전극 충	RF/접지
전처리	
기체	산소
흐름	200 sccm
출력	200 W
진동수	13.56 MHz
시간	5 분
코팅	
단량체	3-알릴옥시-1,2-프로판디올
흐름	5 - 15 sccm
부가적인 기체	없음
흐름 (단량체 흐름의 %)	-
기저 압력	10 - 20 mTorr
작동 압력	30 - 50 mTorr
출력	20 W
진동수	13.56 MHz

[0148]

[0149] 표 1 및 2로부터 본 발명의 코팅은 벤치마크 코팅보다 낮은 출력에서 침착된다는 것이 이미 명백하다: 95 W 대신에 20 W, 또는 0.73 W/L 대신에 0.15 W/L.

[0150]

도면 1은 처리되지 않은 기판 및 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅으로 코팅된 동일한 기판에 대한 물 접촉각 값을 보여준다. . 에이징 테스트 이전에 물 접촉각 값을 볼 때, 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅은, 처리되지 않은 샘플보다 현저하게 낮은, 유사한 값을 갖는다. 에이징 테스트 이후, 최상의 결과는 본 발명에 따라 얻어진 코팅인 것이 명백하다. 본 발명의 코팅은, 물 접촉각에서의 현저한 증가가 측정된 벤치마크 코팅보다 훨씬 더 안정하다.

[0151]

추가의, 테스트 이후 벤치마크 코팅은 균열을 보여주었고 황색이 되었다는 것을 알았고, 이는 열화 및 원치 않는 반응의 명백한 징후이다. 본 발명의 코팅에 대해, 얻어진 데이터를 지지하는 그러한 균열 및 황변을 알아채지 못했고, 본 발명의 코팅에 대해 열화 또는 손상의 명백한 징후를 보여주지 않았다.

[0152]

실시예 2: 열 사이클 테스트 - 열 안정성

[0153]

도면 2에 따른 프로파일을 갖는 열 사이클 테스트를 수행하는 것에 의해 열 안정성에 대해 코팅을 평가했다. 이 사이클을 5 회 반복했다.

[0154]

2.1. 벤치마크 코팅과의 비교

[0155]

본 발명의 코팅을 처리되지 않은 기판과 및 벤치마크 코팅과 비교한다. 벤치마크 코팅은 저압 플라즈마 중합에

의해 침착된 또한, 단량체로서 아크릴산을 사용하는 친수성 코팅이다. 코팅 둘 모두를 130 리터 부피의 플라즈마 챔버 내에서 침착시켰다. 벤치마킹 코팅은 표 1 내 매개변수에 따라 침착되고, 본 발명의 코팅은 표 2 내 매개변수에 따라 침착된다.

[0156] 도면 3은, 열 사이클 테스트 이전 및 이후에, 처리되지 않은 기판 및 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅으로 코팅된 동일한 기판에 대한 물 접촉각을 보여준다. 열 사이클 테스트 이전에 물 접촉각 값을 볼 때, 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅은, 처리되지 않은 샘플보다 현저하게 낮은, 유사한 값을 갖는다. 테스트 이후, 최상의 결과는 본 발명에 따라 얻어진 코팅인 것이 명백하다. 본 발명의 코팅은, 물 접촉각에서의 현저한 증가가 측정된 벤치마크 코팅보다 훨씬 더 안정하다.

[0157] 추가의, 테스트 이후 벤치마크 코팅은 균열을 보여주었고 황색이 되었다는 것을 알았고, 이는 열화 및 원치 않는 반응의 명백한 징후이다. 본 발명의 코팅에 대해, 얻어진 데이터를 지지하는 그러한 균열 및 황변을 알아채지 못했고, 본 발명의 코팅에 대해 열화 또는 손상의 명백한 징후를 보여주지 않았다.

실시예 3: 내구성 테스트

[0159] 이후 물은 부드러운 티슈로 흡수하는 것에 의해 제거될 습윤 표면에 물의 액적을 사용하기 이전 및 이후에 ASTM D5946에 따라 물 접촉각을 측정하는 것에 의해 내구성에 대해 코팅을 평가했다.

3.1. 벤치마크 코팅과의 비교

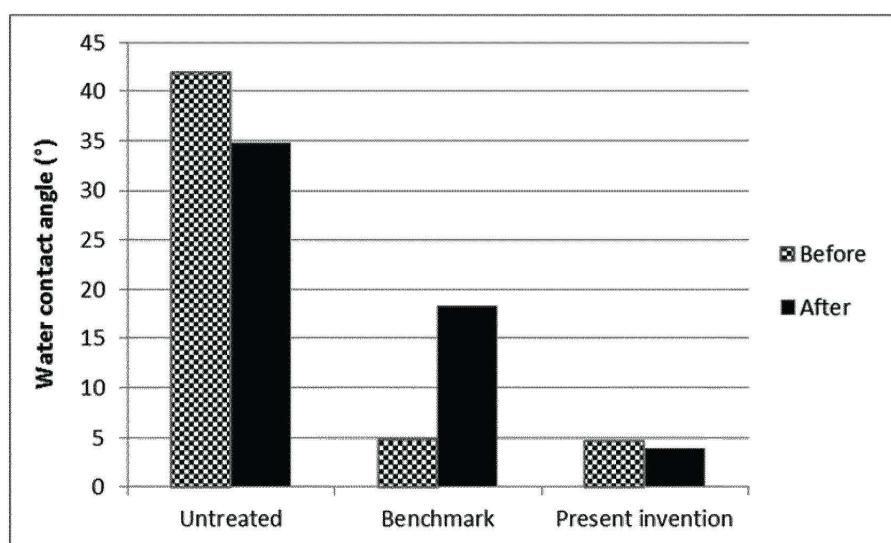
[0161] 본 발명의 코팅을 처리되지 않은 기판과 및 벤치마크 코팅과 비교한다. 벤치마크 코팅은 저압 플라즈마 중합에 의해 침착된 또한, 단량체로서 아크릴산을 사용하는 친수성 코팅이다. 코팅 둘 모두를 130 리터 부피의 플라즈마 챔버 내에서 침착시켰다. 벤치마킹 코팅은 표 1 내 매개변수에 따라 침착되고, 본 발명의 코팅은 표 2 내 매개변수에 따라 침착된다.

[0162] 도면 4은, 내구성 테스트 이전 및 이후에, 처리되지 않은 기판 및 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅으로 코팅된 동일한 기판에 대한 물 접촉각을 보여준다.

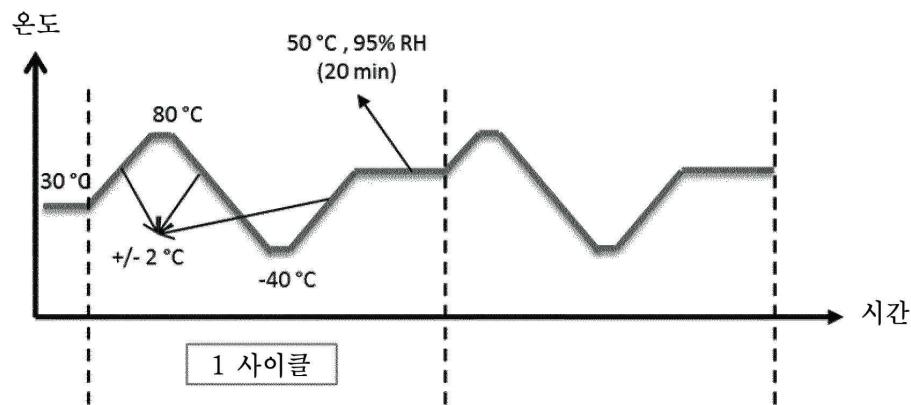
[0163] 내구성 테스트 이전에 물 접촉각 값을 볼 때, 벤치마크 코팅 및 본 발명의 코팅은, 처리되지 않은 샘플보다 현저하게 낮은, 유사한 값을 갖는다. 테스트 이후, 최상의 결과는 본 발명에 따라 얻어진 코팅인 것이 명백하다. 본 발명의 코팅은 물 접촉각에서의 더 낮은 증가를 야기하는 벤치마크 코팅보다 더욱 안정하다.

도면

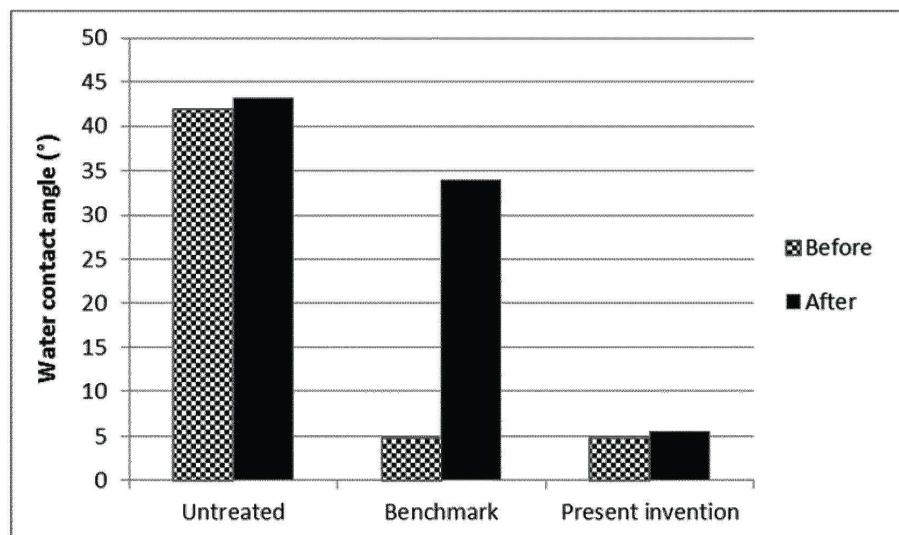
도면1



도면2



도면3



도면4

