(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 16 일 (16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/168370 A1

(51) 국제특허분류:
D06M 10/00 (2006.01) *D04H 1/4382* (2012.01)
D06M 11/00 (2006.01) *D04H 1/54* (2012.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002788

(22) 국제출원일: 2014 년 4 월 1 일 (01.04.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0039934 2013 년 4 월 11 일 (11.04.2013) KR

(71) 출원인: **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **여상영 (YEO, Sang Young)**; 430-853 경기도 안양시 만안구 충훈로 51 (석수동, 석수아이파크아파트) 106 동 602 호, Gyeonggi-do (KR). **변성원 (BYUN, Sung Won)**; 135-968 서울시 강남구 도곡로 78 길 22 (대치동, 삼성아파트) 107 동 203 호, Seoul (KR). **위철호 (WI, Cheol Ho)**; 449-807 경기도 용인시 처인구 한터로 275 번길 40 (고림동, 예원마을코아루아파트) 105 동 1103 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 세원 (SEWON PATENT LAW FIRM)**; 137-876 서울시 서초구 사임당로 26, 12 층(서초동, 신영빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

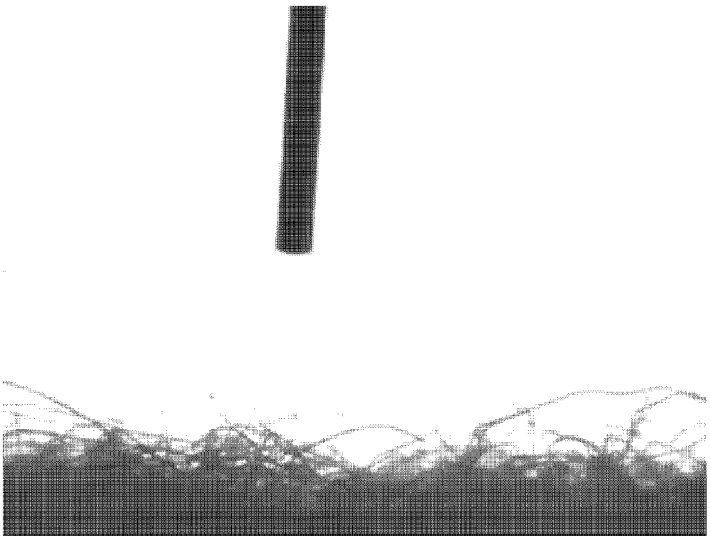
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MOISTURE ABSORBENT-WATER REPELLENT NONWOVEN FABRIC

(54) 발명의 명칭 : 흡습-발수 부직포



(57) Abstract: The present invention provides a moisture absorbent-water repellent nonwoven fabric comprising: a nonwoven raw material containing moisture absorbent fibers; and a fluorine coating which is formed on the fibers at the surface of the nonwoven fabric by subjecting the nonwoven raw material to a plasma treatment under a gas containing fluorine molecules. The moisture absorbent-water repellent nonwoven fabric according to the present invention is water repellent while also retaining the inherent moisture absorption content of the moisture absorbent fibers.

(57) 요약서: 본 발명에서는 흡습성 섬유를 포함하는 부직포 원단을 함불소분자 가스 하에서 플라즈마 처리를 하여, 부직포 표면의 섬유에 불소 코팅이 형성된 것을 특징으로 하는 흡습-발수 부직포를 제공한다. 본 발명에 따르는 흡습-발수 부직포는 흡습성 섬유가 가지는 본연의 흡습량을 유지하면서도 발수성을 갖는다.

WO 2014/168370 A1

명세서

발명의 명칭: 흡습-발수 부직포

기술분야

[1] 본 발명은 흡습-발수 부직포에 관한 것으로, 보다 상세하게는 흡습성 소재 본연의 흡수성을 유지하면서도 동시에 발수성을 가질 뿐만 아니라, 흡수 후 건조하여도 수축율의 변화가 적어 재사용이 가능한 흡습-발수 부직포에 관한 것이다.

배경기술

[2] 고분자 중합체 소재의 발수성을 높일 목적으로 그 표면에 소수성 고분자를 코팅하는 기술에 관하여는 이미 알려져 있다.

[3] 예를 들어, 특허문헌 1에는 일명 `테프론 코팅`이라 하는 기술로서, 에틸렌성 불소화탄소 가스 하에서 PP, PE 부직포를 플라즈마 처리하여 수접촉각 165° 이상을 달성하는 기술이 개시되어 있다.

[4] 특허문헌 2에는 친수성 소재인 셀룰로오즈 섬유를 플라즈마 표면처리 한 다음, 봉제품을 제조하고, 그 후에 포름알데하이드로 처리하여, 봉제품의 제전성, 방오성 및 형태안정성을 부여하는 기술이 개시되어 있다.

[5] 특허문헌 3에는 불소를 포함하는 아크릴계 단량체를 포백의 표면에서 공중합하는 방법으로 불소계 고분자로 원단을 표면처리하여 내구성, 제전성 및 발수성능을 가지는 원단의 제조방법이 개시되어 있다.

[6] 특허문헌 4에는 섬유 표면에 중합성 코팅을 증착하기 위하여 하이드로카본 또는 플루오로카본 모노머를 포함하는 플라즈마 증착 공정에 노출시키는 방법으로 여과효능 및 안티-케이킹 성질을 향상시킨 여과성 매체가 개시되어 있다.

[7] 그러나, 이상의 모든 기술은 친수성 소재의 표면을 소수성으로 변화시키거나 소수성 소재의 표면을 더욱 소수성으로 변화시킴으로써 `발수성`을 부여하는 것에만 기술적 특징이 있는 것들로서, 흡습성 소재의 흡습성을 그대로 유지하면서도 표면 발수성을 갖는 소재에 대한 개발은 없다. 또한, 흡습 후 이를 건조하여 재사용하는 경우 건조에 따르는 심한 수축으로 재사용이 불가하기 때문에 그 용도전개에 한계가 있다.

[8] [선행기술문헌]

[9] (특허문헌 1) WO 2000-14297A

[10] (특허문헌 2) KR 2011-0037976A

[11] (특허문헌 3) JP 1998-325078A

[12] (특허문헌 4) KR 2011-37976A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 흡습성 소재 본연의 흡수성을 유지하면서도 동시에 발수성을 가질 뿐만이 아니라, 흡수 후 건조하여도 수축율의 변화가 적어 재사용이 가능한 흡습-발수 부직포를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 흡습-발수 부직포는 흡습성 섬유를 포함하는 부직포 원단을 함불소분자 가스 하에서 플라즈마 처리를 하여, 부직포 표면의 섬유에 불소 코팅이 형성된 것을 특징으로 한다.

[15] 상기 흡습성 섬유는 친수성 관능기를 가진 아크릴 단량체들을 포함하는 아크릴계 중합체로부터 얻어지는 섬유인 것이 바람직하다.

[16] 상기 친수성 관능기를 가지는 아크릴 단량체는 아크릴산(acrylic acid, AA), 메타크릴산(methacrylic acid, MMA), 신남산(cinnamic acid), 말레인산(maleic aci), 푸마르산(fumaric acid) 또는 이들의 알칼리염, 암모늄 염 및 아민염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

[17] 상기 흡습성 섬유는 최대 흡습량은 섬유 자체무게의 50중량% 이상인 것이 바람직하다.

[18] 상기 함불소분자 가스는 테트라플루오로메탄(CF_4), 트리플루오로메탄(CHF_3), 디클로로디플루오로메탄(CF_2Cl_2), 클로로트리플루오로메탄(CF_3Cl), 헥사플루오로에탄(C_2F_6), 펜타플루오로에탄(CF_3CHF_2), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(CF_3CFH_2), 옥타플루오로프로판(C_3F_8), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(CF_3CHFCF_3), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판($CF_3CH_2CHF_2$), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄($CF_3CH_2CF_2CH_3$), 나이트로겐트리플루오라이드(NF_3) 및 설퍼헥사플루오라이드(SF_6)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

[19] 상기 부직포 원단에는 비흡성습성 섬유가 추가로 포함될 수 있다.

[20] 상기 비흡습성 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 저융점 폴리레틸렌테레프탈레이트(low-melting polyethyleneterephthalate, LM-PET), 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene, PP)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체로부터 얻어지는 섬유인 것이 바람직하다.

[21] 상기 비흡습성 섬유의 최대 흡습량은 섬유 자체무게의 10중량% 이하인 것이 바람직하다.

[22] 상기 부직포 원단에서 비흡습성 섬유의 함량은 무게비로 90중량% 이하인 것이 바람직하다.

[23] 상기 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유는 열접착된 것임이 바람직하다.

[24] 상기 흡습-발수 부직포 표면 수접촉각은 120°이상인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[25] 본 발명에 따르는 흡습-발수 부직포는 흡습성 섬유가 가지는 본연의 흡습량을

유지하면서도 발수성을 갖는다.

[26] 또한, 흡습-발수 부직포를 구성하는 부직포 원단에 비흡습성 섬유를 포함시킴에 따라 형태안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 흡습성 섬유 자체와, 제조예 1, 제조예 3에서 제조된 부직포들에 대한 시간의 경과에 따른 흡습율 평가 결과를 도시한 그래프이고, 도 2는 제조예 1 및 제조예 2의 부직포에 함불소분자 코팅을 행한 실시예 1-1 및 2-1의 흡습-발수 부직포에 대한 시간의 경과에 따른 흡습율 평가 결과를 도시한 그래프이다.

[28] 도 3 및 4는 순서대로, 제조예 1과 실시예 1-1의 부직포에 대한 수접촉각 측정사진이고,

[29] 도 5 및 6은 순서대로 제조예 2과 실시예 2-1의 부직포에 대한 수접촉각 측정사진이다.

[30] 도 7은 플라즈마 반응기 내로 투입되는 가스로서 헥사플루오로에틸렌 가스를 사용한 경우와, 먼저 아르곤 가스로 10분을 처리한 다음에 헥사플루오로에틸렌 가스를 처리한 경우에 있어 젖음에 소요되는 시간을 측정하여 비교한 그래프이다.

[31] 도 8은 섬유 표면의 에칭 또는 식각에 의한 효과를 설명하는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 본 발명에서는 흡습성 섬유를 포함하는 부직포 원단을 함불소분자 가스 하에서 플라즈마 처리를 하여, 부직포 표면의 섬유에 불소 코팅이 형성된 것을 특징으로 하는 흡습-발수 부직포를 제공한다.

[33] 본 발명에 따르는 흡습-발수 부직포에서, 부직포 원단을 구성하는 흡습성 섬유는 친수성 관능기를 가진 아크릴 단량체들을 포함하는 아크릴계 중합체로부터 얻어지는 섬유이다.

[34] 상기 아크릴 단량체들의 친수성 관능기로는 예를 들어, 카르복시산(-COOH), 카르복시산의 알칼리염(-COOM; M=Na 또는 K), 카르복시산의 암모늄 또는 아민염 등이 있다.

[35] 이와 같은 친수성 관능기를 가지는 아크릴 단량체의 예로서는, 아크릴산(acrylic acid, AA), 메타크릴산(methacrylic acid, MMA), 신남산(cinnamic acid), 말레인산(maleic aci), 푸마르산(fumaric acid) 또는 이들의 알칼리염, 암모늄염 또는 아민염 등이 있다.

[36] 이들은 단독중합 또는 공중합되어 중합체의 형태로 사용되며, 한편, 알칼리염, 아민염의 중합체는 산형태로 중합된 다음 중화반응을 통하여 수득된 것일 수 있다. 카르복시산을 포함하는 단량체를 중합/공중합하여 얻어지는 중합체의 중화반응은 당업계 공지일뿐만이 아니라 이러한 중합체는 상업적으로도 널리 시판되고 있다.

[37] 상기 흡습성 섬유의 최대 수분흡습량은 그 최종용도에 따라 섬유 자체무게의

10중량%, 30중량%, 50중량%, 그리고 90중량% 이상인 것을 사용할 수 있다.

[38] 본 발명에 따르는 흡습-발수 부직포에 사용되는 부직포 원단에는 비흡습성 섬유 즉, 비흡습성 중합체로부터 얻어지는 섬유가 포함될 수 있다. 상기 비흡습성 중합체는 흡습율은 섬유 자체무게의 10중량% 미만인 중합체를 말한다. 바람직하게는 6중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1중량% 이하인 것을 사용한다.

[39] 흡습성 섬유만으로 구성된 부직포의 흡습/탈수는 가역적이다. 예를 들어, 용도에 따라 수분 흡습이 완료된 후에, 상기 부직포를 적절한 조건에서 건조/탈수시키면 다시 수분흡습이 가능한 상태가 된다. 그러나, 상기 건조는 부직포 원단을 구성하는 섬유의 수축을 동반하여, 건조/탈수 후에는 원래 제품의 형태를 잃게 된다. 본 발명의 실시형태에 따르는 흡습-발수 부직포에는 비흡습성 중합체로부터 얻어지는 섬유가 추가로 포함되어 상술한 수축 문제를 해결할 수 있다.

[40] 한편, 상기 부직포 원단 중 비흡습성 섬유의 함량은 무게비로 90중량% 이하, 바람직하게는 70중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50중량% 이하이다,

[41] 이 목적으로 사용되는 비흡습성 중합체로서는 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 저융점 폴리에틸렌테레프탈레이트(low-melting polyethyleneterephthalate, LM-PET), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 등이 있다. ASTMD 570 측정방법에 따른 상기 중합체들의 흡습량은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌(HDPE 또는 LDPE)의 경우 0.1중량%이고, 폴리프로필렌의 경우 0.01중량% 이하이다.

[42] 본 발명의 흡습-발수 부직포에 적용되는 부직포 원단은 상기 흡습성 섬유, 또는 흡습성 섬유와 비흡습성 중합체 섬유가 개섬, 혼섬, 접착된 것일 수 있다.

[43] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 흡습-발수성 부직포의 개섬 및/또는 혼섬은 건식공법에 따른다. 건식공법에 의한 개섬/혼섬은 공정과정에서의 흡습 및 그에 따른 건조과정을 생략할 수 있다는 이점이 있다.

[44] 건식공법의 일 예로는 카딩(carding)을 들 수 있다. 카딩방법은 각각의 섬유를 개섬한 다음 필요에 따라 혼합하고, 카딩기를 사용하여 이 혼합물을 웹으로 형성하는 방법이다. 건식방법의 또 다른 예로는 에어레이드(airlaid)방법이 있다. 이 방법에서는 개섬된 섬유의 혼합물이 카딩공정을 거치거나 또는 거치지 않은 상태에서 공기압에 의하여 방향성을 잃고 무작위로 배열된 다음 웹상으로 형성되어 부직포 원단이 얻어진다.

[45] 상기 부직포 원단은 단일겹으로 사용될 수 있고, 용도에 따라서는 여러 겹이 적층된 적층물로도 사용될 수 있다. 적층물은 단일겹의 웹을 크로스-래퍼(cross lapper) 등을 이용하여 일정한 두께와 폭을 갖도록 적층하여 형성된다.

[46] 상기 적층된 웹은 니들펀칭, 열접착, 화학적 접착 또는 이들을 혼용하여 층간접착을 형성함으로써 보다 안정된 형태를 갖는 부직포로 만들어질 수도

있다.

[47] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 부직포 원단 중의 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유는 단지 아무런 결합 없이 상호 간에 물리적으로만 얽힌(entangled) 형태일 수 있다. 흡습-건조의 반복에 따른 흡습성 섬유의 수축(그에 따른 최초 형태의 상실) 문제는 단지 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유를 혼섬하는 것만으로도 상당부분 개선될 수 있다. 비흡습성 섬유와 흡습성 섬유를 혼섬하는 것만으로도 상호 간의 얽힘(entanglement)이 발생하여 형태안정성을 갖출 수 있기 때문이다.

[48] 본 발명의 다른 실시형태에서는, 상기 혼합섬유 부직포를 구성하는 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유가 혼섬된 다음 적절한 방법으로 상호 간에 부분적으로 열접착된 것일 수 있다. 부분적인 열접착은 예를 들어, 플랫(flat-bed) 라미네이팅, 캘린더링 등 공지의 방법이 사용될 수 있다. 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유가 혼섬된 다음 부분적으로 열접착이 형성되는 경우에는, 흡습-건조의 반복에 따른 흡습성 섬유의 수축은 더욱더 감소될 수 있다.

[49]

[50] 본 발명의 흡습-발수 부직포는 상기 부직포원단을 함불소분자 가스 하에서 플라즈마 처리를 하여, 부직포 표면의 섬유에 불소 코팅이 형성된 것이다.

[51] 플라즈마 처리는 처리를 행하고자 하는 부직포 원단을 플라즈마 반응기 내부에 적절하게 배치한 다음, 상술한 함불소분자를 가스상태로 공급하면서 전기에너지를 인가하여 플라즈마를 발생시키는 방법으로 수행한다. 전기에너지원으로서는 직류전압 또는 1khz~3000MHz 범위 내에서의 교류전압을 사용한다. 반응기의 내압은 통상적으로 0.2~2.0 Torr를 유지한다.

[52] 함불소분자 가스는 불소함유탄소 가스, 불소함유질소 가스 및 불소함유인 가스로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

[53] 불소함유탄소 가스는 예를 들어, 테트라플루오로메탄(tetrafluoromethane, CF_4), 트리플루오로메탄(trifluoromethane, CHF_3),
디클로로디플루오로메탄(dichlorodifluoromethane, CF_2Cl_2),
클로로트리플루오로메탄(chlorotrifluoromethane, CF_3Cl),
헥사플루오로에탄(hexafluoroethane, C_2F_6), 펜타플루오로에탄(pentafluoroethane, CF_3CHF_2), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(1,1,1,2-tetrafluoroethane, CF_3CFH_2),
옥타플루오로프로판(octafluoropropane, C_3F_8),
1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane, CF_3CHFCF_3),
1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(1,1,1,3,3-pentafluoropropane, $CF_3CH_2CHF_2$),
1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(1,1,1,3,3-pentafluorobutane, $CF_3CH_2CF_2CH_3$) 등이 있다.

[54] 한편, 불소함유질소 가스로서는 예를 들어,
나이트로겐트리플루오라이드(nitrogen trifluoride, NF_3)가 있으며, 불소함유인 가스로는 예를 들어, 설퍼헥사플루오라이드(sulfur hexafluoride, SF_6)가 있다.

[55] 상기 열거된 함불소분자 가스는 단독으로 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수

있다.

[56] 부직포에 플라즈마 처리와 함께 또는 플라즈마 처리후 함께 함불소분자 가스가 공급되면 부직포 표면에는 불소코팅이 이루어짐으로써 부직포의 표면이 발수성능을 가지게 되고, 그 결과로서 부직표 표면의 수접촉각이 상승한다. 본 발명에 따르는 흡습-발수 부직포의 실시형태에서, 흡습-발수 부직포의 표면에서 측정되는 수접촉각은 120°이상, 바람직하게는 130°이상이다.

[57] 본 발명의 범위를 제한하지 않는 의도로서 상기 불소코팅의 과정을 설명하자면 상기 불소코팅은 함불소분자 가스에서 유리된 불소 라디칼이 부직포를 구성하는 섬유의 표면에 결합하거나, 또는 분리된 불소 라디칼의 반대쪽 라디칼인 불소함유탄소 라디칼, 불소함유질소 라디갈 또는 불소함유인 라디칼이 섬유의 표면에 결합하여 부직표 표면이 발수성능을 가지게 되는 것으로 이해된다.

[58] 필요에 따라서는 공기, 질소, 산소, 아르곤 등과 같이 플라즈마 반응에 참여하지 않는 가스를 함불소분자와 함께 또는 순차적으로 공급할 수 있다.

[59] 특히 본 발명자들의 실험에 따르면, 플라즈마 처리를 함에 있어 함불소분자 가스를 공급하기에 앞서 플라즈마 반응에 참여하지 않는 가스를 먼저 공급한 다음에 상기 함불소분자 가스를 공급하면 발수효과가 증대되는 것이 확인되었다. 역시, 본 발명의 범위를 제한하지 않는 범위에서 이와 같은 효과는 설명하자면, 부직포를 구성하는 섬유의 표면이 함불소분자 가스가 존재하지 않는 상태에서 표면처리되면 일종의 에칭 또는 식각효과에 의하여 섬유 표면에 존재하는 요철을 완화시키고, 이에 따라, 추가로 수행되는 불소코팅이 균일하게 될 수 있기 때문에 발수효과가 증대되는 것으로 풀이된다.

[60] 발명자들의 실험적 결과에 따르면, 흡습성 섬유 소재가 가지는 본연의 흡습량을 유지하면서도 속도를 지연시키는 것은, 부직포의 표면을 코팅되는 함불소분자 가스하에서 플라즈마 처리를 수행하는 시간에 의존하는 것으로 확인된다. 이는 처리의 시간이 길어짐에 따라 부직포를 구성하는 섬유의 표면에 수행되는 불소코팅의 면적 내지는 두께가 증가하기 때문으로 이해된다.

[61] 함불소분자 가스의 공급과 함께 이루어지는 플라즈마 처리에 따라 제조되는 본 발명의 흡습-발수 부직포는 흡습성 섬유 본연의 흡습성을 그대로 유지하면서도 발수처리가 되어 흡습속도를 지연시킬 수 있다. 흡습속도의 지연은 흡습-발수 부직포의 표면에 다량의 물이 직접 접촉하는 경우 흡습속도를 지연시켜, 예를 들어, 표면에 물방울 상태로 맺혀있는 수분을 털어내 버릴 수 있다는 실용적인 이점이 있다. 예를 들어, 흡습재의 경우 사용환경에서 주변의 습기를 흡습하는 것이 주목적인데, 예기치 않게 수증기 상태가 아닌 액체 상태의 물과 직접 접촉될 경우 정상적인 사용을 못하고 제품을 폐기해야 하는 단점이 있다. 그러나 예를 들어, 본 발명의 흡습-발수 부직포를 이용하여 제조되는 포장재, 생활요 제습제 등은 이와 같은 경우에 간단한 방법으로 표면의 물을 제거하고 사용이 가능한 상태를 유지할 수 있다는 장점이 있다.

[62]

[63] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[64]

[65] 제조예: 부직포 원단

[66] 흡습성 섬유는 SAF™(블루스타사, 영국)제품을 구입하여 사용하였다. 상기 제품은 아크릴산, 아크릴산 나트륨, 메타크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴레이트의 공중합체로서, 부분적으로 가교된 공중합체로부터 제조된 섬유이다. 비흡습성 섬유는 LM-PET(휴비스사, LMF 6De)를 사용하였다.

[67] 상기 섬유들로 개섬 및 카딩공정을 거쳐, 평량 100g/㎡의 부직포 원단을 준비하였다. 상기 부직포 원단을 크로스 래퍼로 7겹을 적층하고 120℃의 온도에서 캘린더링하여 적층물을 제조하였다.

[68] 표 1

[Table 1]

	흡습성 섬유: 비흡습성 섬유 중량비
제조예 1	100:0
제조예 2	50:50

[69]

[70] 실시예 1 : 흡습-발수 부직포의 제조

[71] 먼저, 플라즈마 표면처리장치(PLASMA SURFACE TREATMENT SYSTEM, 제조사, 모델번호 CD400MC)를 이용하여, 헥사플루오로에틸렌(C_2F_6) 가스를 30sccm/200watt 조건으로 투입하면서 각각 3, 5, 10분간 흘려주면서 불소 코팅을 실시하여 흡습-발수 부직포를 제조하였다.

[72]

[73] 상기 방법으로 제조된 흡습-발수 부직포에 대하여 흡습율, 형태안정성, 수접촉각을 평가하였다.

[74] 흡습율은 상기 제조된 흡습-발수 부직포들을 110℃의 열풍건조기에서 2시간 동안 사전 건조한 다음, 40℃/상대습도 90%를 유지하는 항온항습기에 보관하면서 시간별로 흡습량을 측정하여, 무게변화가 없을 때의 흡습량을 측정하여 이로부터 흡습율을 계산하였다.

[75] 한편, 형태안정성은 상기 흡습율 평가를 마친 흡습-발수 부직포들을 110℃의 열풍건조기에서 2시간 동안 건조한 다음의 길이변화를 측정하여 평가하였다.

[76] 수접촉각은 (주)에스이오에서 제작한 접촉각 측정기를 이용하여 측정하였다.

[77] 표 2

[Table 2]

		흡습율(%)	수축율(%)	수접촉각(°)
실시예 1-1	제조예 1 / 코팅량 10분	95	50	109
실시예 1-2	제조예 1 / 코팅량 5분	94	48	0 (즉시흡수)
실시예 1-3	제조예 1 / 코팅량 3분	95	49	0 (즉시흡수)
실시예 2-1	제조예 2 / 코팅량 10분	48	7	137
실시예 2-2	제조예 2 / 코팅량 5분	48	7	126
실시예 2-3	제조예 2 / 코팅량 3분	47	8	113
비교예 1	제조예 1 / 코팅하지 않음	95	51	0 (즉시흡수)
비교예 2	제조예 2 / 코팅하지 않음	47	8	105

[78] 상기 표2의 결과에서 확인되는 바와 같이, 흡습성 섬유만으로 제조된 부직포는 흡습율은 높았으나, 물과 접촉시 즉시 흡수가 되었으며, 고습도에 노출후 건조되었을 때 크게 수축하였고, 약 10분간 플라즈마 코팅 후 약간의 발수성을 나타내었다. 또한 비흡습성 섬유를 50중량% 섞어서 제조된 부직포는 흡습성 섬유만으로 제조된 부직포보다 흡습율은 낮았으나, 흡수 후 건조시 수축율은 크게 낮았고, 10분간 플라즈마 코팅 후 우수한 발수성능을 나타내었다.

[79]

[80] 도 1은 흡습성 섬유 자체와, 제조예 1, 제조예 2에서 제조된 부직포들에 대한 시간의 경과에 따른 흡습율 평가 결과를 도시한 그래프이고, 도 2는는 제조예 1 및 제조예 2의 부직포에 함불소분자 코팅을 한 본 발명의 흡습-발수 부직포에 대한 시간의 경과에 따른 흡습율 평가 결과를 도시한 그래프이다. 도 1 및 2를 참조하면, 수분과 접촉한 후 24시간이 경과한 시점에서는 부직포의 흡습율이 불소 코팅의 여부에 관계없이, 부직포를 구성하는 흡습성 소재 고유의 흡습량을 유지하고 있음을 알 수 있다.

[81]

[82] 도 3 및 4는 순서대로, 제조예 1과 실시예 1-1의 부직포에 대한 수접촉각 측정사진이고, 도 5 및 6은 순서대로 제조예 2와 실시예 2-1의 부직포에 대한 수접촉각 측정시 액적을 각각의 부직포에 떨어트린 후 10초 경과 후에 얻은 사진이다. 도 3 내지 도 6과 표 2를 참조하면, 물에 접촉된 후 수초 내의 초기 시간 동안에는 본 발명의 흡습-발수 부직포는 실시예 1-1과 2-1의 경우 각각 136°, 137°로서 수접촉각을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 발수성능이 있음을 확인할 수 있다. 반면, 제조예 1과 제조예 2의 부직포들, 즉, 불소 코팅이

없는 경우에는 상대적으로 낮은 접촉각을 보이는바, 이로부터, 수분이 액적 상태로 접촉하는 경우 발수성능 없이 부직포 내로 즉시 흡수되는 것을 알 수 있다.

[83]

[84] 실시예 2 : 플라즈마 가스의 종류에 따라 젖음에 걸리는 시간의 비교

[85] 도 7은 플라즈마 반응기 내로 투입되는 가스로서 헥사플루오로에틸렌 가스를 사용한 경우와, 먼저 아르곤 가스로 10분을 처리한 다음에 헥사플루오로에틸렌 가스를 처리한 경우에 있어 젖음에 소요되는 시간을 측정하여 비교한 그래프이다. 젖음에 걸리는 시간은 수접촉각 측정시 부직포의 표면에 떨어트린 액적이 부직포의 흡수력에 의하여 액적으로서의 형태가 깨지는데 까지 걸리는 시간을 말한다.

[86] 그래프에서, 물방울을 떨어뜨린 흡습-발수 부직포의 젖음에 걸리는 시간을 나타내고 있으며, 헥사플루오로에틸렌 가스를 처리한 시간이 증가할수록 젖음에 걸리는 시간은 서서히 증가하였고, 아르곤 가스로 10분 처리한 후 헥사플루오로에틸렌 가스 분위기에서 플라즈마 처리한 결과, 헥사플루오로에틸렌 가스를 40분 처리한 부직포의 발수성능이 가장 우수하였다.

[87] 도 8은 섬유 표면의 에칭 또는 식각에 의한 효과를 설명하는 모식도이다. 코팅층은 부직포 원단을 구성하는 섬유의 표면 전체에 코팅이 되는 것이 당연하나, 섬유 부직포 원단의 표면은 무작위로 배열되어 있는 섬유 두께로 인하여, 요철이 형성되어 있다. 이러한 요철로 인하여, 불소 원자들의 분포가 국부적으로 균일하지 않을 수도 있으며, 코팅이 약한 부분 사이로 흡습섬유들이 노출되어 있을 수 있다 (도 8의 화살표 위의 그림에서 B, C 부분).

[88] 그러나, 아르곤 가스 분위기에서의 플라즈마 처리는 재료 표면을 에칭 또는 식각시키는 효과가 있기 때문에, 도 8의 화살표 아래에서와 같이 부직포 표면의 요철을 다소 완화시키는 효과를 볼 수 있다. 또한 아르곤 가스 분위기에서의 플라즈마 처리로 표면의 다소 평평해진 부직포는 헥사플루오로에텔렌 가스 분위기에서 플라즈마 처리에 의해 발수효과가 증대된 것으로 생각되며, 50분 이상 처리의 경우 발수 코팅된 막이 깨어지는 것으로 생각된다. 따라서, 주어진 재료에 따라 A아르곤과 헥사플루오로에틸렌 가스 가스를 적절히 사용하여 플라즈마 처리하는 것이 바람직하다.

[89]

산업상 이용가능성

[90] 본 발명의 흡습-발수 부직포는 의류 제습제(옷장용, 서랍장용), 의류포장용 제습제, 습기에 민감한 제품의 포장재, 침장류(배게, 매트리스, 이불 등), 화장실, 욕실, 자동차 실내, 가정용 제습제 등의 용도로 사용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 친수성 관능기를 가진 아크릴 단량체들을 포함하는 아크릴계 중합체로부터 얻어지는 흡습성 섬유를 포함하는 부직포 원단을 함불소분자 가스 하에서 플라즈마 처리를 하여, 부직포 표면의 섬유에 불소 코팅이 형성된 것을 특징으로 하는 흡습-발수 부직포.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 친수성 관능기를 가지는 아크릴 단량체는 아크릴산(acrylic acid, AA), 메타크릴산(methacrylic acid, MMA), 신남산(cinnamic acid), 말레인산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid) 또는 이들의 알칼리염, 암모늄 염 및 아민염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 흡습성 섬유는 최대 흡습량이 섬유 자체무게의 10중량% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 함불소분자 가스는 테트라플루오로메탄(CF_4), 트리플루오로메탄(CHF_3), 디클로로디플루오로메탄(CF_2Cl_2), 클로로트리플루오로메탄(CF_3Cl), 헥사플루오로에탄(C_2F_6), 펜타플루오로에탄(CF_3CHF_2), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(CF_3CFH_2), 옥타플루오로프로판(C_3F_8), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(CF_3CHFCF_3), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판($CF_3CH_2CHF_2$), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄($CF_3CH_2CF_2CH_3$), 나이트로겐트리플루오라이드(NF_3) 및 설퍼헥사플루오라이드(SF_6)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 부직포 원단에는 비흡습성 섬유가 추가로 포함되는 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 비흡습성 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 저융점 폴리에틸렌테레프탈레이트(low-melting polyethyleneterephthalate. LM-PET) 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene, PP)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체로부터 얻어지는 섬유인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

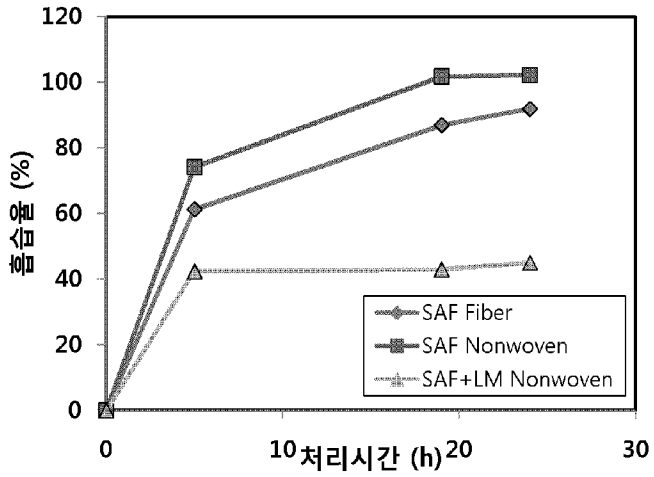
[청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 비흡습성 섬유의 최대 흡습량은 섬유 자체무게의 10중량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 부직포 원단에서 비흡습성 섬유의 함량은 무게비로 90중량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

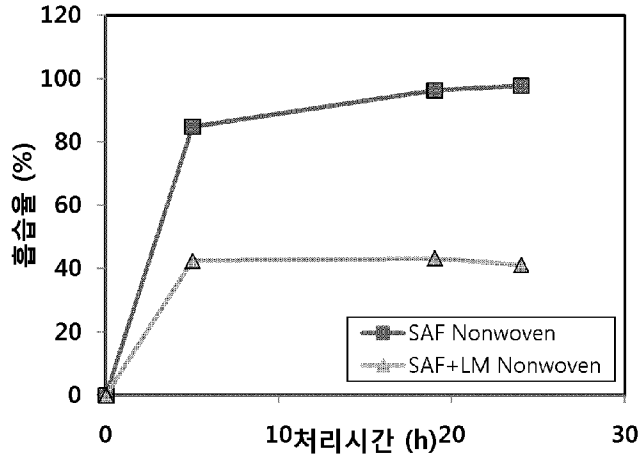
[청구항 9] 제5항에 있어서, 상기 흡습성 섬유와 비흡습성 섬유는 열접착된 것임을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

[청구항 10] 제1항에 있어서, 표면 수접촉각이 120° 이상인 것을 특징으로 하는 상기 흡습-발수 부직포.

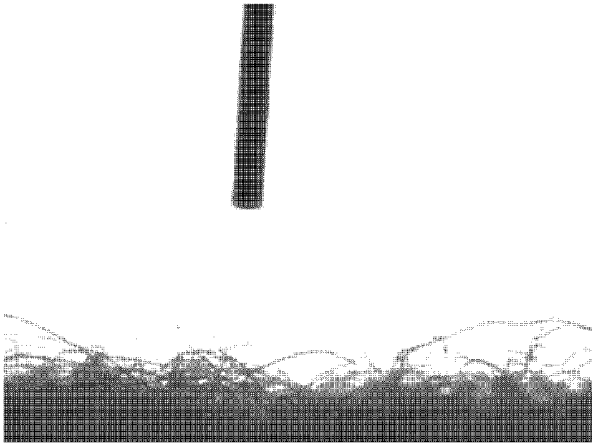
[Fig. 1]



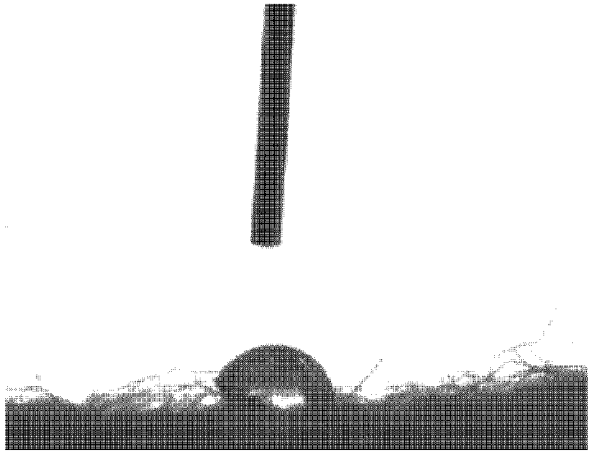
[Fig. 2]



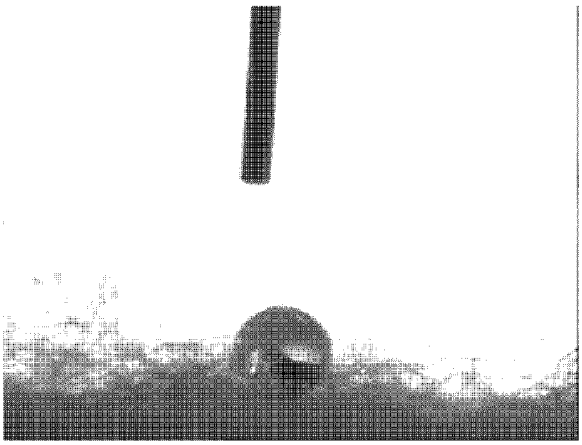
[Fig. 3]



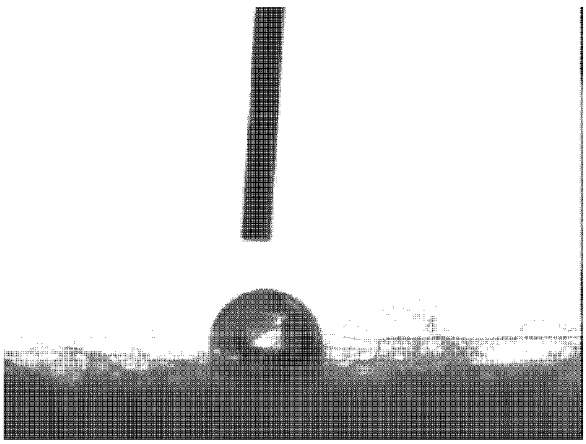
[Fig. 4]



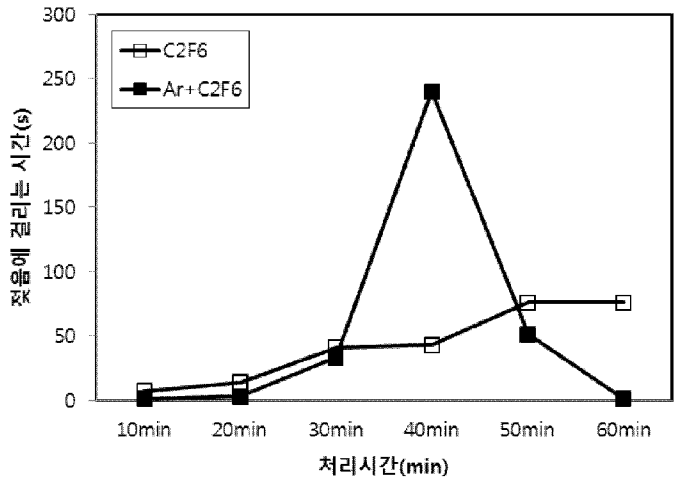
[Fig. 5]



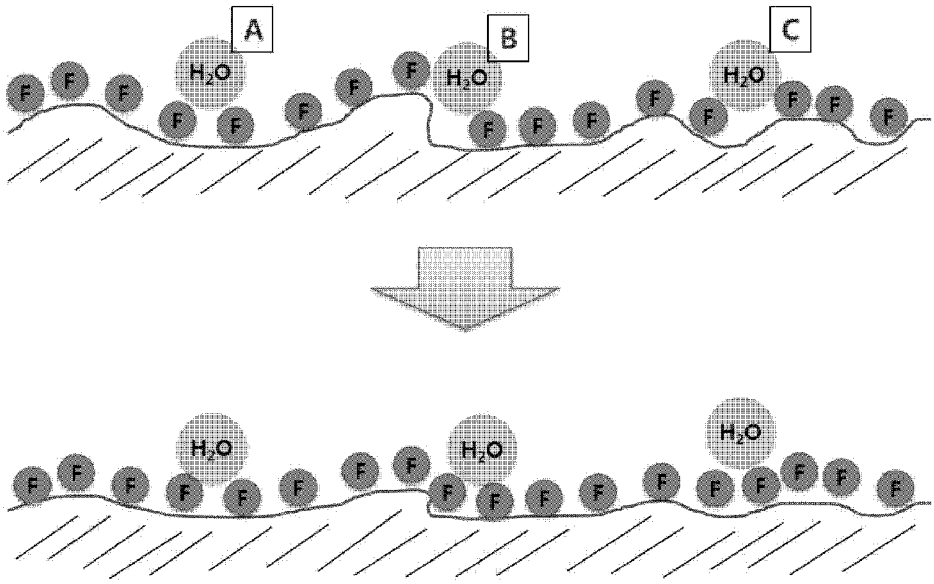
[Fig. 6]



[Fig. 7]


300
250
200
150
100
50
0
C2F6
Ar+C2F6
잦음에 걸리는 시간(s)
10min
20min
30min
40min
50min
60min
처리시간(min)

[Fig. 8]


A
B
C
H2O
F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/002788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 10/00(2006.01)i, D06M 11/00(2006.01)i, D04H 1/4382(2012.01)i, D04H 1/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06M 10/00; B29C 47/00; D06M 13/08; D02G 3/00; D06M 10/02; D06M 11/00; D04H 1/4382; D04H 1/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: woven fabric, water repellency, absorbent fiber, plasma treatment, fluorine coating, acrylic polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-288674 A (NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI et al.) 19 October 2001 See claims 1 to 7	1-10
Y	US 6913823 B2 (PINTON, Mario et al.) 05 July 2005 See abstract and claim 1	1-10
A	KR 10-2012-0003006 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 09 January 2012 See claim 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 MAY 2014 (27.05.2014)	**27 MAY 2014 (27.05.2014)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/002788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2001-288674 A	19/10/2001	JP 3270930 B2	02/04/2002
US 6913823 B2	05/07/2005	AT 309406 T	15/11/2005
		DE 60207156 D1	15/12/2005
		DE 60207156 T2	03/08/2006
		EP 1279761 A2	29/01/2003
		EP 1279761 A3	10/09/2003
		EP 1279761 B1	09/11/2005
		ES 2252388 T3	16/05/2006
		IT MI20011619 D0	26/07/2001
		US 2003-0049985 A1	13/03/2003
KR 10-2012-0003006 A	09/01/2012	AU 2010-232752 A1	07/10/2010
		CN 102421583 A	18/04/2012
		EP 2429794 A1	21/03/2012
		US 2010-0252047 A1	07/10/2010
		US 2011-0162653 A1	07/07/2011
		WO 2010-114826 A1	07/10/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/002788

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D06M 10/00(2006.01)i, D06M 11/00(2006.01)i, D04H 1/4382(2012.01)i, D04H 1/54(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D06M 10/00; B29C 47/00; D06M 13/08; D02G 3/00; D06M 10/02; D06M 11/00; D04H 1/4382; D04H 1/54

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 부직포,발수성, 흡수성 섬유, 플라즈마 처리, 불소 코팅, 아크릴계 중합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2001-288674 A (NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI 외 1명) 2001.10.19 청구항 1 내지 7 참조	1-10
Y	US 6913823 B2 (MARIO PINTON 외 2명) 2005.07.05 요약 및 청구항 1 참조	1-10
A	KR 10-2012-0003006 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2012.01.09 청구항 1 참조	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 05월 27일 (27.05.2014)	2014년 05월 27일 (27.05.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이숙주
전화번호 +82-42-481-8445

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/002788

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2001-288674 A	2001/10/19	JP 3270930 B2	2002/04/02
US 6913823 B2	2005/07/05	AT 309406 T	2005/11/15
		DE 60207156 D1	2005/12/15
		DE 60207156 T2	2006/08/03
		EP 1279761 A2	2003/01/29
		EP 1279761 A3	2003/09/10
		EP 1279761 B1	2005/11/09
		ES 2252388 T3	2006/05/16
		IT MI20011619 D0	2001/07/26
		US 2003-0049985 A1	2003/03/13
KR 10-2012-0003006 A	2012/01/09	AU 2010-232752 A1	2010/10/07
		CN 102421583 A	2012/04/18
		EP 2429794 A1	2012/03/21
		US 2010-0252047 A1	2010/10/07
		US 2011-0162653 A1	2011/07/07
		WO 2010-114826 A1	2010/10/07