



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0097902
(43) 공개일자 2021년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) C07C 53/126 (2006.01)
D06M 13/358 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/18 (2013.01)
C07C 53/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0011485
(22) 출원일자 2020년01월31일
심사청구일자 2020년01월31일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트2단지)
라말린감 마니바난
대전광역시 유성구 대학로 99, 바이오응용화학연구소 (궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 9 항

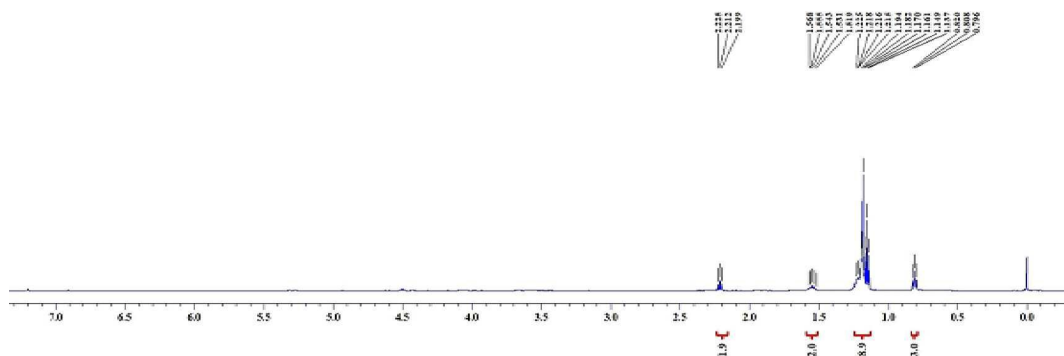
(54) 발명의 명칭 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유

(57) 요약

본 발명은 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유에 관한 것으로, 셀룰로오스에 결합이 용이하고, 결합 후 셀룰로오스 섬유의 표면에서 초발수 특성을 나타낼 수 있다.

또한, 불소를 포함하지 않는 친환경의 신규한 화합물로, 셀룰로오스와 공유 결합을 통해 결합되어, 반복 사용에 의한 발수성 저하 문제가 발생하지 않고, 발수성 부여 공정이 단순하여 셀룰로오스 섬유의 초발수성 부여를 쉽게 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D06M 13/358 (2013.01)

D06M 2200/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019-1335-01
부처명	충남대학교 산학협력단
과제관리(전문)기관명	충남대학교 산학협력단
연구사업명	BRIDGE+실용화개발지원
연구과제명	비불소계 신규 발수재료 및 적용공정 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2019.11.30

명세서

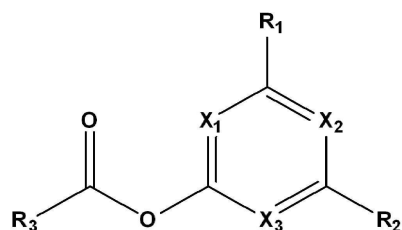
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는

반응성 발수 조성물:

[화학식 1]



여기서,

X_1 내지 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_4)$ 또는 N이며,

R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_1 내지 R_4 가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 X_1 내지 X_3 는 N인

반응성 발수 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 는 할로젠기인

반응성 발수 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R_3 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인

반응성 발수 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 는 셀룰로오스의 -OH와 공유 결합하는 것인

반응성 발수 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R_3 는 셀룰로오스의 수직 방향으로 배향되어 발수성을 가질 수 있는

반응성 발수 조성물.

청구항 7

셀룰로오스 섬유를 포함하는 초발수성 섬유로,

상기 셀룰로오스 섬유는 제1항에 따른 반응성 발수 조성물이 결합되어 초 발수성을 나타내는

반응성 발수 조성물을 포함하는 초발수성 섬유.

청구항 8

제7항에 따른 초발수성 섬유를 포함하는

초발수성 직물.

청구항 9

제7항에 따른 초발수성 섬유를 포함하는

초발수성 종이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유에 관한 것으로, 신규 화합물을 이용하여, 초발수 특성을 나타내는 발수층을 형성할 수 있는 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로 섬유용으로 이용되는 발수제는 크게, 왁스계, 고급알콜계, 실리콘계 및 불소계 발수제가 있다. 이중 불소계 발수제는 불소의 기본 물성에 기인하여 가장 발수성이 우수하고, 또한 발유성까지 얻을 수 있는 장점으로 인하여 가장 유용하게 사용되고 있는 발수제이다.

[0003] 그러나 섬유에 적용되는 특성상 사용 중 각종 오염물에 노출되며, 반복적인 세탁과정을 거치면서 발수성능의 저

하는 필연적이다. 통상 세탁과정을 10여 회를 거치면 초기 발수성능의 50% 이하의 발수도만을 나타내게 된다.

[0004] 이는 불소계 발수제는 가장 우수한 발수(Hydrophobic)성 물질로써 물에 대한 용해력이 전혀 없기 때문에 내세탁 시에도 발수성능의 저하가 없어야 함에도 불구하고, 불소계 발수제를 섬유에 처리하기 위해서는 물에 용해시키는 공정을 거쳐야 하기 때문에 계면활성제라는 성분을 사용하여 강제 유화시킨 후 원단에 처리하는 과정을 거치게 된다.

[0005] 이때, 불소계 수지 내에 혹은 원단 내에 잔류하는 계면활성제 성분은 매우 친수적(Hydrophilic) 성질을 가지고 있기 때문에 세탁 시 불소 발수제 성분의 탈락을 가속화시켜 결국 수 회 세탁과정에서 발수성능의 저하를 초래하게 되는 것이다.

[0006] 통상의 세탁 후 발수성 저하를 개선하기 위해서는 불소수지의 가교화도를 높여 탈락을 지연시키는 가교제를 별도로 첨가하여 가공하는 방법이 선호되고 있다.

[0007] 가장 많이 이용되는 가교제 종류로는 블록화 이소시아네이트가 사용되는데, 블록화 이소시아네이트는 고온(주로 150℃ 이상)에서 해리되면 이소시아네이트는 불소수지에 대해 가교결합제로서 역할을 하여 불소 발수제와 섬유간의 결합력을 향상시키며, 또한 3차원 망상구조를 이루어 내구 성을 향상시킨다고 보고되어 있다.

[0008] 다만, 이러한 불소계 발수제의 사용은, 불소 화합물의 경우, 매우 안정적이고 고가이며, 생분해성이 없어 동물과 식물의 생명에 심각한 영향을 줄 수 있는 잠재적인 환경 오염 문제를 초래할 수 있는 문제가 있다.

[0009] 이에, 불소 화합물을 포함하지 않는 발수제의 개발이 필요하며, 발수제를 적용하여, 섬유, 종이, 직물 등에 발수성을 부여하기 위한 공정이 단순하고, 저비용이며, 친환경적인 화합물의 사용이 필요한 상황으로, 이러한 제품의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-2013-0075956 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유를 제공하는 것이다.

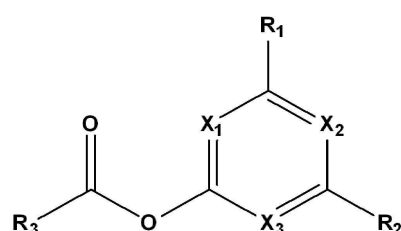
[0012] 본 발명의 다른 목적은 셀룰로오스에 결합이 용이하고, 결합 후 초발수 특성을 나타낼 수 있는 신규한 화합물을 포함하는 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 불소를 포함하지 않는 신규한 화합물로, 셀룰로오스와 공유 결합을 통해 결합되어, 반복 사용에 의한 발수성 저하 문제가 발생하지 않고, 발수성 부여 공정이 단순하며, 오염 물질에 대한 자기 세정 효과를 가질 수 있는 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 발수 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

- [0017] 여기서,
- [0018] X_1 내지 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_4)$ 또는 N 이며,
- [0019] R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- [0020] 상기 R_1 내지 R_4 가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.
- [0021] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 초발수성 섬유는 셀룰로오스 섬유를 포함하는 초발수성 섬유로, 상기 셀룰로오스 섬유는 상기 화학식 1로 표시되는 반응성 발수 조성물이 결합되어 초 발수성을 나타낼 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 초발수성 직물은 상기 초발수성 섬유를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 초발수성 종이는 상기 초발수성 섬유를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0025] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0026] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0027] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0028] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0029] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0030] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐

(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0031] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0032] 본 발명에서 "헤테로아릴알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0033] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0034] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0035] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 반응성 발수 조성물 및 이를 포함하는 초발수성 섬유에 의하면, 셀룰로오스에 결합이 용이하고, 결합 후 초발수 특성을 나타낼 수 있다.

[0037] 또한, 불소를 포함하지 않는 친환경의 신규한 화합물로, 셀룰로오스와 공유 결합을 통해 결합되어, 반복 사용에 의한 발수성 저하 문제가 발생하지 않고, 발수성 부여 공정이 단순하며, 오염 물질에 대한 자기 세정 효과를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1의 합성된 반응성 발수 조성물에 관한 $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1의 합성된 반응성 발수 조성물에 관한 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1의 합성된 반응성 발수 조성물에 관한 질량 분석 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물에 대한 SEM 측정 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물에 대한 EDS 분석 결과이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물에 대한 XPS 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물의 물 접촉각 측정 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물의 표면 상 화학적 결합에 대한 반응을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물 및 발수 처리 전 직물의 오염 물질에 대한 처리에 관한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 2의 초발수 직물의 세정 효과에 관한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0040] 바이오에서 영감을 얻은 기능성 표면은 특정 자연 표면에 나타나는 일부 특성을 모방하기 위한 것이다. 구체적으로, "로터스-효과(lotus-effect)"는 자연 내 소수성 거동의 잘 알려진 예인데, 물방울이 연잎 표면을 거의 습

윤시키지 않고, 물방울이 표면을 쉽게 굴러내어 경로를 따라 오염 입자를 제거함에 따라 자체적인 청소 효과를 나타낼 수 있다.

[0041] 현재, 발수성 셀룰로오스는 식품 포장, 위생, 직물 등에 관한 응용 산업 분야에서 수요가 높다.

[0042] 셀룰로오스, 예를 들어 종이 표면을 개질하여 발수성을 부여하는 방법 자체는 일부 알려지고 있지만, 종이를 제조하기 위한 셀룰로오스 섬유에 발수성을 부여하는 것에 대해서는 알려진 바가 없다.

[0043] 초발수성 직물은 150° 이상의 물 접촉각(WCA)을 나타내는 것을 의미하는 것으로, 이는 직물 표면의 거친 구조 및 낮은 표면 에너지에 의한 것이다.

[0044] 또한, 로터스 효과 및 낮은 CA 히스테리시스(hysteresis)로 알려진 초소수성 특성에 따른, 물이 흐름에 의해 오염된 표면에서 오염 물질을 쉽게 제거할 수 있다.

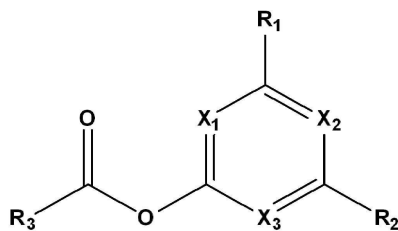
[0045] 대부분의 경우, 장쇄 퍼플루오로 알킬 실란(long chain perfluoro alkyl silanes)과 같은 불소 함유 물질은 불소기에 의해 공급되는 초저표면 에너지로 인해 초소수성 특성을 이용하여 광범위한 범위에서 사용되었다.

[0046] 다만, 앞서 설명한 바와 같이 불소 함유 물질은 동물 및 식물에 안좋은 영향을 미칠 수 있을 뿐 아니라, 잠재적인 환경 오염의 문제를 초래할 수 있다.

[0047] 이에 본 발명에서는 불소를 함유하지 않고, 셀룰로오스 섬유에 초발수성을 부여할 수 있을 뿐 아니라, 생분해성이 우수하여, 환경 오염 문제를 방지할 수 있을 뿐 아니라, 로터스 효과 등에 의한 자기-세척 효과를 나타낼 수 있는 발수 조성물을 제공하고자 한다.

[0048] 보다 구체적으로 본 발명의 반응성 발수 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 일 수 있다.

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] 여기서,

[0052] X_1 내지 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_4)$ 또는 N 이며,

[0053] R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0054] 상기 R_1 내지 R_4 가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환

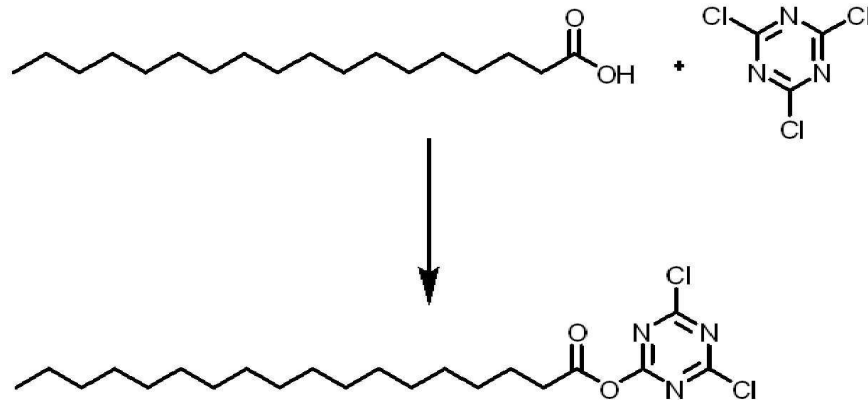
되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

- [0055] 상기 X_1 내지 X_3 는 N일 수 있다.
- [0056] 상기 R_1 및 R_2 는 할로젠기이며, 보다 구체적으로 -Cl이지만, 상기 예시에 국한되지 않고, R_1 및 R_2 에서 셀룰로오스기의 -OH와 결합이 용이한 치환기는 제한 없이 모두 사용이 가능하다.
- [0057] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 는 셀룰로오스의 -OH와 공유 결합하여, 셀룰로오스에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 강력한 결합력을 가질 수 있다.
- [0058] 상기 R_3 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이지만, 바람직하게는 탄소수 7 내지 25의 알킬기이지만, 상기 예시에 국한되지 않는다.
- [0059] 상기 화학식 1의 R_3 는 셀룰로오스의 수직 방향으로 배향되어 발수성을 가질 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 셀룰로오스의 -OH기와 공유 결합을 통해 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 결합되면, R_3 로 표시되는 탄소수 1 내지 30의 알킬기가 셀룰로오스와 수직 방향으로 배향되어, 초발수 특성을 나타낼 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 포화지방산과 트리아진계 화합물을 반응시켜, 제조될 수 있다.
- [0062] 상기 포화 지방산은 카프릴릭산(Caprylic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$), 카프릭 산(Capric acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$), 라우릭 산(Lauric acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$), 미리스트산(Myristic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$), 팔미트 산(Palmitic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$), 스테아르 산(Stearic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), 아라키드 산(Arachidic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$), 베헨산(Behenic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$), 리그노세르산(Lignoceric acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$), 세로틱산(Cerotic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 포화 지방산 내 알킬기에 의해 발수 효과를 나타낼 수 있는 포화 지방산은 상기 예시에 국한되지 않고 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0063] 이때 제조된 화합물은 포화지방산에 의한 부분과 트리아진계 화합물에 의한 부분으로 구별되어, 포화지방산에 의한 부분은 셀룰로오스와 수직 방향으로 배향되어 발수 효과를 나타낼 수 있으며, 트리아진계 화합물에 의한 부분은 셀룰로오스와 공유 결합에 의해 부착될 수 있다.
- [0064] 즉, 본 발명의 반응성 발수 조성물은 셀룰로오스와 공유 결합에 의해 강력한 결합력을 나타내어, 반복 사용에 따른 발수력 저하 문제를 방지할 수 있고, 불소를 포함하지 않음에도 불구하고, 포화지방산에 의한 초발수성을 나타낼 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른, 반응성 발수 조성물을 포함하는 초발수성 섬유는 셀룰로오스 섬유를 포함하는 초발수성 섬유로, 상기 셀룰로오스 섬유는 상기 반응성 발수 조성물이 결합되어 초 발수성을 나타낼 수 있다.
- [0066] 본 발명의 초발수성 섬유는, 셀룰로오스 섬유에 상기 반응성 발수 조성물이 결합되어 초발수성을 나타낼 수 있다.
- [0067] 또한, 앞서 설명한 바와 같이 세탁과 같은 반복 사용에 의해서도 발수력이 떨어지지 않는 점에서 특징이 있다.
- [0068] 본 발명의 주된 특징은 발수성을 가지도록 직물의 성질을 조절할 수 있는 반응성 발수 조성물에 관한 것이다.
- [0069] 특히, 섬유의 초발수성을 나타내기 위해, 특별한 공정을 거치지 않고, 손쉬운 딥 코팅 공정을 통해 셀룰로오스 섬유에 상기 반응성 발수 조성물을 부착함으로써 불소를 포함하지 않음에도 불구하고, 초발수성을 나타낼 수 있고, 이로 인해 자기세정 효과를 나타낼 수 있다.
- [0070] 앞서 설명한 바와 같이 셀룰로오스 섬유의 발수성을 나타내는 공정은, 손쉬운 공정을 통해, 쉽게 발수성을 나타낼 수 있고, 내구성이 우수하여, 액체 오염 및 오염 손상에 대한 자기 세정 효과가 우수하여, 의류 등의 형태로 제조되어 일상 생활, 병원, 공공 장소 및 다양한 분야의 산업 현장에서 적용이 가능하다.
- [0071] 상기 초발수성 섬유는 초발수성 직물의 형태로 제공될 수 있고, 초발수성 셀룰로오스 섬유는 초발수성 종이의 형태로 제공될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않고, 초발수성 섬유로 활용 가능한 형태의 용도는 모두 활용

가능하다.

제조예 1

반응성 발수 조성물의 제조



스테아르 산 (5g, 17.6mmol)이 용해된 무수아세토나이트릴(dry acetonitrile) 50mL 용액에 트리에틸아민 (1.77g, 17.6mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반하고, 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride, 3.2g, 17.6mmol)가 용해된 30 mL 아세토 니트릴를 첨가하하고, 질소 조건 하에 3시간 동안 교반 하였다.

생성된 반응물은 여과하고 아세토나이트릴로 세척하여 무색 고체를 수득 하였다.

수율 2.9 g.

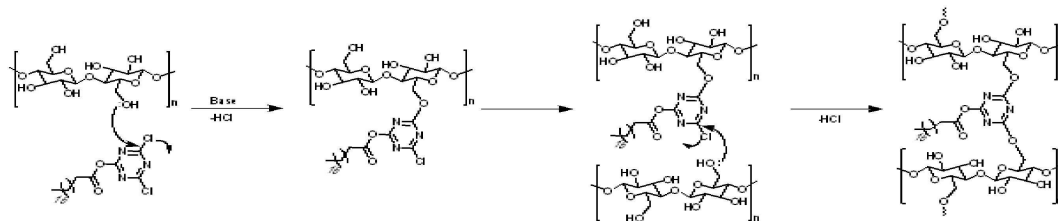
^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz), δ (ppm): 0.796 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.137 (m, 28H), 1.519 (m, 2H), 2.199 (t, 2H, $J=7.8$ Hz) (도 1 참조).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz), δ (ppm): 11.559, 13.097, 13.234, 21.668, 23.981, 28.625, 28.677, 30.909, 33.388, 162.865, 168.888, 172.920 (도 2 참조).

ESI-MS (m/z) calcd. 431.2, found 449.6 ($M + 18$) (도 3 참조).

제조예 2

초발수성 섬유의 제조



셀룰로오스 직물은 30분 동안 초음파 처리하고, 수산화 나트륨 용액(pH 8-9)으로 침지 코팅 공정에 의해 처리한 후, 100°C 에서 1 시간 동안 건조하였다.

상기 제조예 1에서 합성한 반응성 발수 조성물(0.1g)을 10mL 에틸 알코올에 완전히 용해한 후, 상기 처리한 셀룰로오스 직물을 딥 코팅하고 80°C 에서 1 시간 동안 열 어닐링하였다. 이후, 에탄올로 세척하여 직물 표면에서 미반응된 제조예 1에서 합성한 반응성 발수 조성물을 제거하고, 80°C 에서 1시간 동안 건조하여 초발수성 직물을 제조하였다.

실험예 1

초발수성 직물의 표면 개질 여부에 대한 분석

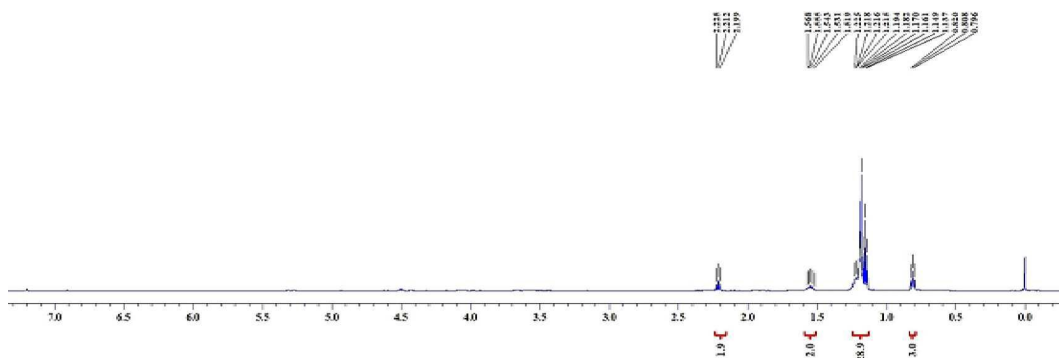
SEM 분석을 사용하여 상기 제조예 2의 표면 개질된 직물의 구조 및 형태를 조사하였다.

- [0089] 도 4와 같이, 셀룰로오스 섬유는 상기 제조에 1의 반응성 발수 조성물로 처리에 의해, 꼬인 구조(braided structure)를 가지며, 셀룰로오스 표면 전체에 균일하게 분산된 것을 확인하였다.
- [0090] 발수성 물질로 처리에 의한, 식물 형태의 변화가 확인되며, 이러한 변화는 EDS 분석에 의해 확인하였고, 상기 분석을 통해, C, N, O가 존재함을 확인하였다.
- [0091] 도 5의 EDS 분석 결과에 따라, 셀룰로오스 및 식물에 부착된 반응성 발수 조성물의 탄소 존재를 확인하였으며, 상기 분석을 통해 질소는 표면 개질된 식물에 시아누릭 클로라이드가 존재하고, 셀룰로오스로 인한 산소가 존재하는 것을 확인하였다.
- [0092] 상기 제조에 2에서 제조된 식물에서의 C, N 및 O의 화학적 상태는 XPS 분석에 의해 조사하였다.
- [0093] 도 6A는 표면 개질된 셀룰로오스의 XPS 조사 스펙트럼(C, N 및 O)에 관한 것이며, 도 6B는 284.48, 285.58 및 287.98 eV의 결합 에너지에서 관찰된 C_{1s}의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.
- [0094] 도 6C는 O_{1s}의 높은 분해능에 의한 XPS 스펙트럼은 531.18 및 532.08eV의 결합 에너지는 식물의 표면에서의 내부 C-O, C=O 결합 및 풍부한 OH 그룹을 나타내는 것이다.
- [0095] 도 6D의 N_{1s} 스펙트럼 피크는 399.48 eV가 나타나며 이는 스테아르 산에 부착된 펜던트인 시아누릭 클로라이드로 인한 N에 의한 것이다.
- [0096] 실험예 2
- [0097] 초발수성 식물의 표면 개질 여부에 대한 분석
- [0098] 상기 제조에 2의 식물에 대한 초소수성은 물 접촉각(WCA) 측정에 의해 확인하였다.
- [0099] 도 7A는 148.4°의 WCA를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0100] 일반적으로, 셀룰로오스 식물은 본질적으로 친수성이며, 물이 접촉하자마자 물이 흡수되어 식물을 적신다.
- [0101] 따라서, 상기 제조에 2와 같은 식물의 표면 개질은 약 148°의 WCA를 갖는 식물에서 영구적인 발수성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 분자 내에 존재하는 스테아르 산은 분자 내에 더 많은 수의 알킬 사슬의 존재로 인해, 식물이 발수 특성을 가질 수 있도록 하며, 펜던트 시아누릭 클로라이드는 식물과의 화학적 상호 작용으로 영구적으로 결합될 수 있도록 한다. 시아누릭 클로라이드는 스테아르 산 및 셀룰로오스 사이의 결합체로서 작용한다. 결과적으로, 공유 결합 상호 작용의 형성을 통해 셀룰로오스의 영구적인 변화를 일으킬 수 있다.
- [0102] 실험예 3
- [0103] 초발수성 식물의 안정성 평가
- [0104] 제조에 2의 표면 개질된 식물 표면의 안정성을 평가하기 위해, WCA를 측정하였다.
- [0105] 도 7은 제조에 2 식물 표면의 안정성을 확인하기 위해, 3 가지 상이한 매질(media): n-헥산, 에틸 알코올 및 세제를 사용하여, 세척한 후, 샘플 표면을 관찰한 것이다.
- [0106] 개질 표면의 안정성을 확인하기 위해, 다른 극성 및 세제에 의한 개질 표면의 안정성을 확인하기 위해 용매를 선택하였다.
- [0107] 헥산에 대한 우수한 용해도를 갖는 스테아르 산은 헥산 용매로 세척한 후에도 발수성이 유지되면, 셀룰로오스와의 공유 결합의 형성이 영구적인 화학적 상호 작용에 의한 것임을 의미한다고 할 것이다.
- [0108] 도 7B와 같이, 헥산 용매를 사용하여, 5회 세척한 샘플에서, 발수성의 성질을 확인하기 위한 WAC가 148°에서 141.7°로 약간 감소하였다. 도 7C와 같이, 에틸 알코올을 사용하여 세척한 샘플 표면은 약 146.7°로 측정되었으며, 도 7D는 세제를 사용하여 세척한 샘플로, 표면에서의 WAC는 143.2°로 확인되었다.
- [0109] 상기 실험 결과와 같이, 다수의 용매를 이용하여 세척된 식물은 WCA의 급격한 감소가 관찰되지 않았다.
- [0110] 상기 결과에 비추어, 본 발명의 제조에 2의 식물은 다수의 용매를 사용하여 세척하더라도, 발수성을 유지하여, 우수한 안정성을 가짐을 확인하였다.
- [0111] 실험예 4

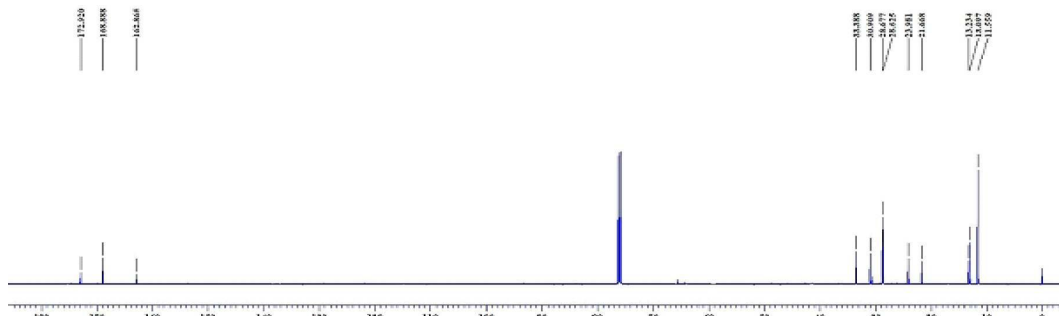
- [0112] 초발수성 직물의 자기 세정
- [0113] 제조예 2에서 제조된 직물 상에서의 셀룰로오스 및 제조예 1의 반응성 발수 조성물의 화학적 결합은 도 8과 같다.
- [0114] 도 9는 표면 개질 공정의 개략적인 표현을 나타낸 것이며, 일반적으로 직물은 본래의 셀룰로오스가 본질적으로 친수성이며, 스테아레이트를 포함하는 반응성 펜던트 부분이 직물 표면에 화학적으로 결합되고, 상기 결합은 영구적인 공유 결합을 형성하여 표면이 발수성을 나타내어, 오염 물질에 대한 세정 작용의 역할을 수행할 수 있다.
- [0115] 제조예 2의 표면 개질된 직물의 세정 효과를 확인하기 위해, 커피 및 음료와 같은 일상적인 오염 물질과 같은 수용성 오염 물질 및 일상 생활 오염 물질을 사용하여 실험을 진행하였다.
- [0116] 도 10은 상기 실험의 진행에 따른 결과를 확인한 것으로, 제조예 2에 따른 직물 표면 상에서 수용성 오염 물질이 액적 상태로 형성되고, 상기 직물에 흡착되지 않는 상태를 확인할 수 있다.
- [0117] 상기와 같은 상태에서 직물을 약간 기울어지면 직물 스트레인(strain)이 없는 상태로 표면에서 롤오프(rolled off)된다. 상기 결과는 제조예 1의 반응성 발수 조성물로 인해 셀룰로오스 표면이 개질됨에 따른 것으로, 표면이 우수한 발수성을 나타내어, 세정 물질로서 작용함을 의미한다.
- [0118] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

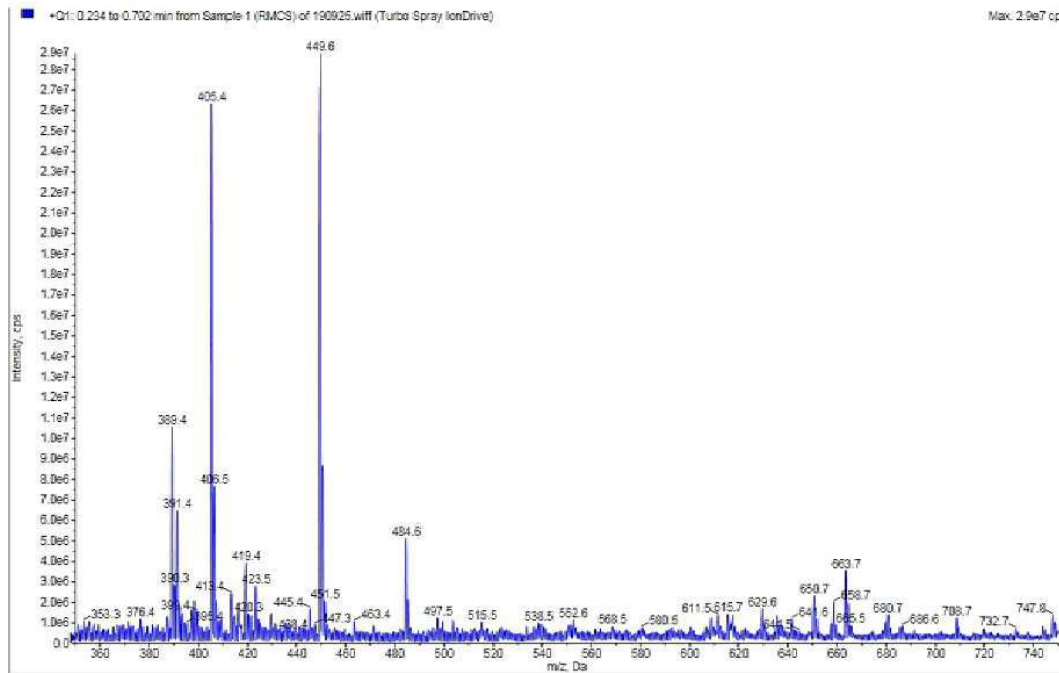
도면1



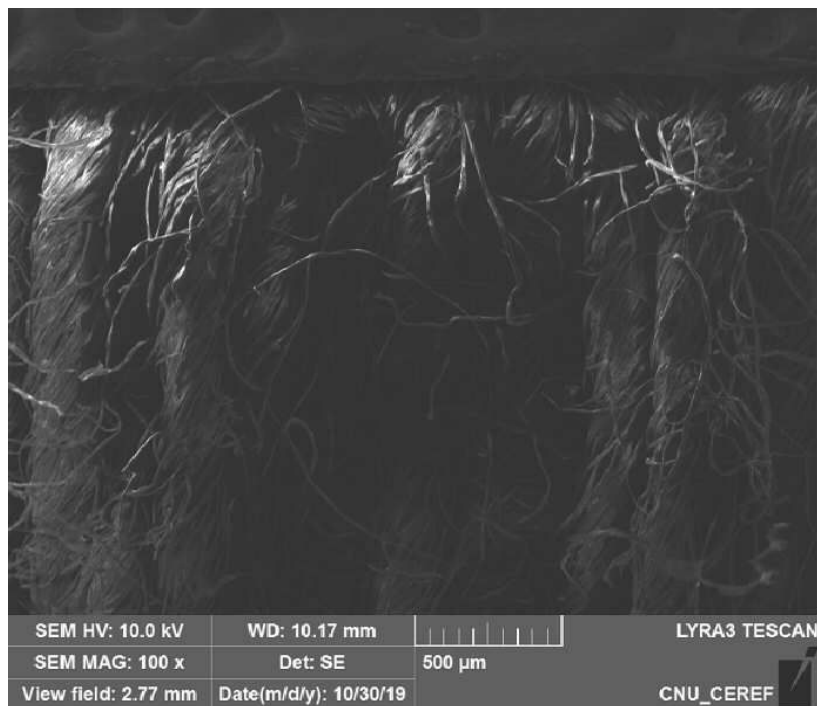
도면2



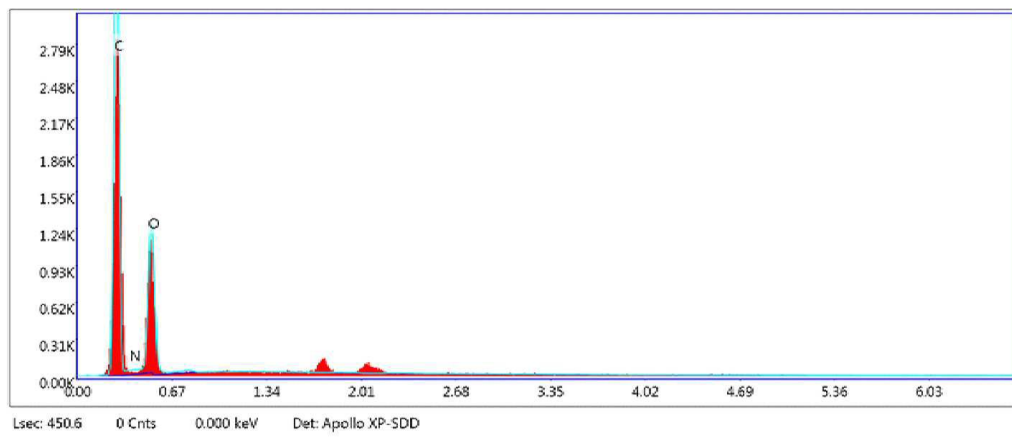
도면3



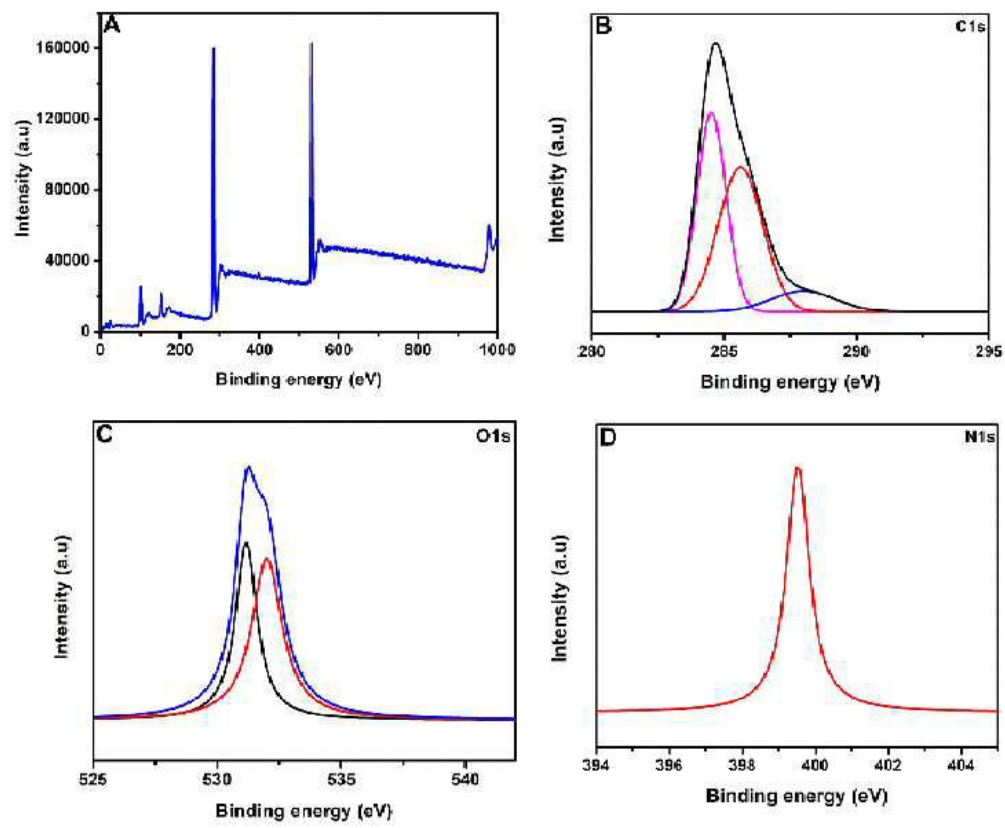
도면4



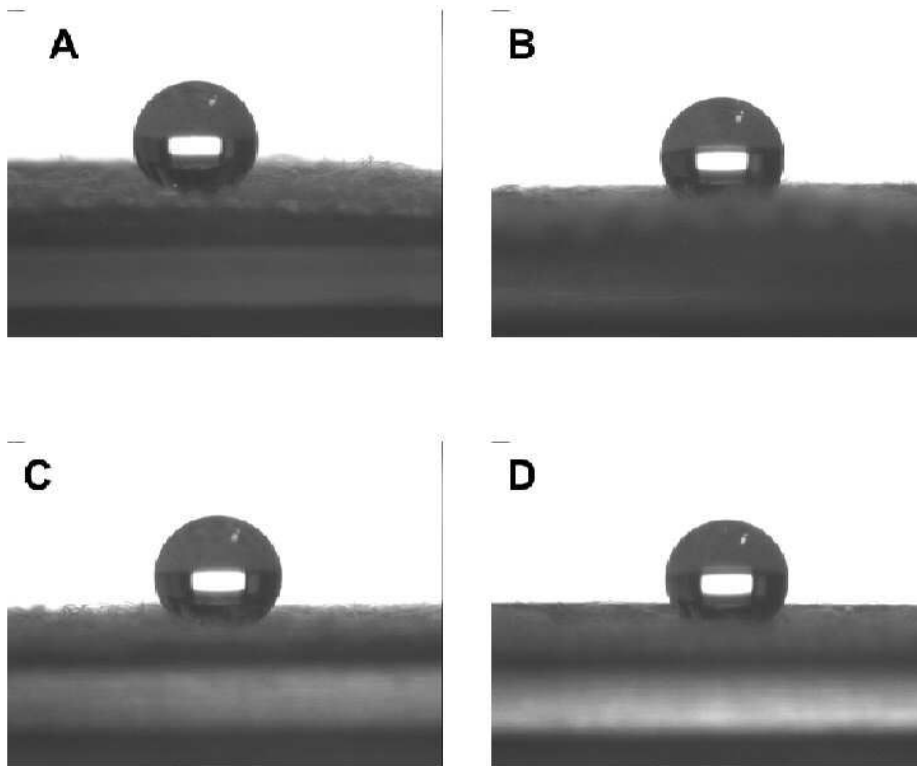
도면5



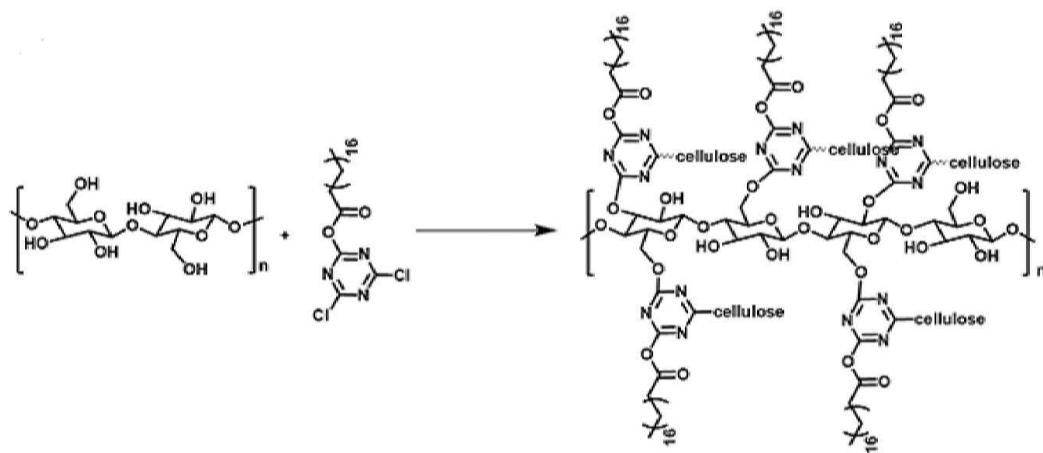
도면6



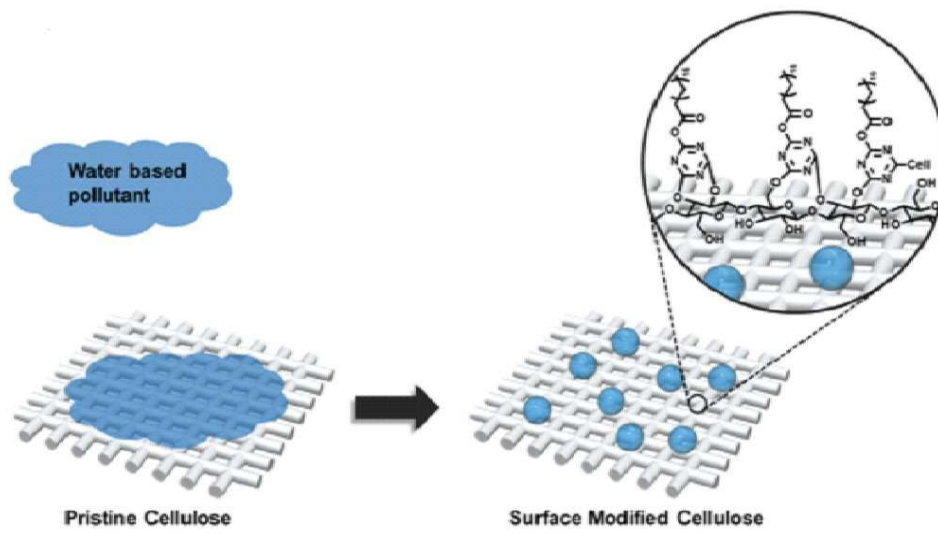
도면7



도면8



도면9



도면10

