



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월30일
(11) 등록번호 10-2492504
(24) 등록일자 2023년01월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 101/02 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 123/00 (2006.01)
C09D 191/06 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 101/02 (2013.01)
B05D 5/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7007555
- (22) 출원일자(국제) 2017년08월31일
심사청구일자 2020년08월03일
- (85) 번역문제출일자 2020년03월13일
- (65) 공개번호 10-2020-0038296
- (43) 공개일자 2020년04월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/049679
- (87) 국제공개번호 WO 2019/045736
국제공개일자 2019년03월07일
- (56) 선행기술조사문헌
US20140323633 A1*
US20150273518 A1*
KR1020140053127 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.
미국 위스콘신주 54956 니나 윈체스터 로드 2300
더 보드 오브 트리스티즈 오브 더 유니버시티 오브
일리노이
미국, 일리노이주 61801, 어바나, 라이트 스트리트
506, 헨리 어드미니스트레이션 빌딩 352
- (72) 발명자
권, 지안
미국 54956 위스콘신 니나 윈체스터 로드 2300
월드롭, 도날드 이.
미국 30076 조지아 로즈웰 홀콤 브릿지 로드 1400
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 12 항

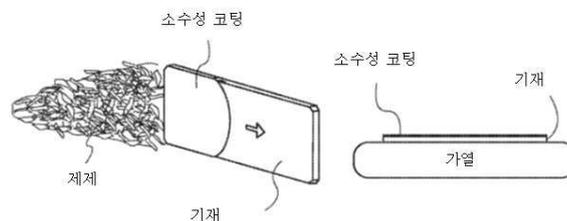
심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 식물계 물질을 갖는 비-불소화된 조성물을 이용한 초소수성 표면

(57) 요약

초소수성 표면은 조성물로 처리된 기재를 포함하며, 조성물은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100µm 범위의 크기의 식물계 요소인, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다. 또한 일회용 흡수 용품은 표면을 갖는 기재를 포함하고, 표면은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100µm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스를 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하는 조성물을 포함하고, 여기서 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 7/24 (2013.01)
C09D 123/00 (2013.01)
C09D 191/06 (2013.01)
C09D 5/027 (2013.01)
B05D 2256/00 (2013.01)

(72) 발명자

커닝햄, 코리 티.

미국 54956 위스콘신 니나 윈체스터 로드 2300

메가리디스, 콘스탄틴 엠.

미국 60304 일리노이 오크 파크 클린튼 에비뉴
1136

모리스테, 자레드

미국 60607 일리노이 시카고 251 엠/씨 251
더블유. 테일러 스트리트 842

캐롤, 패트릭

미국 60607 일리노이 시카고 이알에프 1064
더블유. 테일러 스트리트 842

바이어, 일커 에스.

이탈리아 제노바 이탈리아인 인스티튜트 오브 테크놀
로지

명세서

청구범위

청구항 1

조성물로 처리된 기재를 포함하는 초소수성 표면으로, 상기 조성물은,
불소가 없는 소수성 매트릭스 성분;

100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 리코포뎬을 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타내는, 초소수성 표면.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화된 셀룰로오스를 포함하는, 초소수성 표면.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 소수성 매트릭스 성분은 중합체인, 초소수성 표면.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 소수성 매트릭스 성분은 폴리올레핀, 천연 왁스, 또는 합성 왁스를 포함하는, 초소수성 표면.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 천연 왁스는 카르나우바 왁스 또는 비즈왁스인, 초소수성 표면.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 합성 왁스는 폴리올레핀 왁스인, 초소수성 표면.

청구항 8

제1항에 있어서, 유화제를 더 포함하는, 초소수성 표면.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 소수성 매트릭스 성분은 올레핀과 아크릴산의 공중합체를 포함하는, 초소수성 표면.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 소수성 매트릭스 성분은 알킬 케텐 이량체(AKD) 유화액을 포함하는, 초소수성 표면.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 조성물은 휘발성 유기 화합물이 없는, 초소수성 표면.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 소수성 매트릭스 성분 및 식물계 요소는, 분산액의 중량을 기준으로 0.1% 내지 10.0%의 양으로 존재하는, 초소수성 표면.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 기재는 부직포 웹 또는 티슈 제품인, 초소수성 표면.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 수계 비-유기(water-based, non-organic) 용제를 가한 불소-프리 조성물로 처리하는 경우 초소수성을 나타내는 표면에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 초소수성 표면은 150° 를 초과하는 부동 수접촉각을 나타낸다. 또한, 그 표면이 10° 미만의 수적(water droplet) 롤-오프(슬라이딩) 각을 나타내면, 표면은 "자기세정(self-cleaning)"되는 것으로 간주한다. 성질상, 연잎(lotus leaf)이 이러한 특성을 나타낸다(소위 연잎 효과). 직물, 부직포, 셀룰로오스 티슈, 중합체 필름 등의 대부분의 인조 물질들은 이러한 특성이 있는 표면을 갖지 않는다. 현재, 비-초소수성 표면을 개질해서 연잎 효과를 달성하는 데에는 여러 가지 방법이 있다. 한 가지 방법은 (불소화 단량체, 공-단량체 등을 사용하여) 비-초소수성 물질의 모든 노출된 표면 상에 소수성 중합체(들)을 그래프트하는 것이다. 이러한 방법은 물질을 그 물질의 두께 전체에 걸쳐 초소수성으로 만드는데, 이는 대부분의 경우 바람직하지 않을 수 있다. 또한, 이는 비용 효과적이지 않아서, 연속 생산에 이용될 수 없으며, 바람직하지 않은 환경 문제를 야기할 수 있다.

[0003] 생체-모방형(bio-inspired) 초소수성 표면 처리를 위한 수계 비-불소화된 제제의 개발 및 구현은 통상적으로 그들의 합성과 관련된 나쁜 환경 영향을 크게 감소시킬 수 있다. 과거 수십년 동안, 이러한 초소수성 표면에 대한 많은 접근법이 개발되어 왔는데, 이는 일반적으로 강력한 유기 용제, 복잡한 처리 방법, 및/또는 환경적으로 바람직하지 않은 불소화된 화학물질을 필요로 한다. 또한, 다수의 입증된 방법은, 환경에 대한 부정적인 결과뿐만 아니라, 충분히 낮은 비용으로 대면적의 유체 발수성 표면을 경제적으로 제조하는 것이 불가능하다는 것 때문에, 실제로 상업적인 응용분야에서는 대규모로 관련되어 있지 않다. 스프레이-캐스팅(spray-casting) 또는 사이즈 프레스 코팅(size press coating)과 같은 대면적 접근법을 통해 발액성을 부여하는 것은 저비용 및 기재-독립적 유체 관리에 실용적인 것으로 보여져 왔다.

[0004] 표준 접근법은 특정하게 제제된 액체 분산액을 표면 상에 코팅하는 것이다. 후속 건조시, 나노 구조의 초소수성

필름이 형성된다. 이러한 방안을 이용하려면, 증착된 필름이 초소수성 표면의 화학적 및 물리적 형태 특징을 나타내야 한다. 첫째, 상기 제제는 적어도 한 개의 저 표면 에너지(즉, 소수성) 성분을 필요로 하고, 둘째, 처리된 표면은 바람직하게는, 수 길이-규모인 마이크로-거칠기와 나노-거칠기 특성에 걸쳐 연장되는, 거친 표면 질감을 가져야 한다. 초소수성 표면을 달성할 수 있는 다양한 제제된 분산액이 존재하지만, 순수하게 수계는 거의 없으며 일반적으로 표면 에너지를 감소시키기 위해 유해한 불소화 화합물을 함유한다.

[0005] 저가 대면적 초소수성 코팅 처리는, 효율적인 발액성(liquid repellency)을 얻기 위해 수동적 수단을 필요로 하는 많은 응용분야들에 있어서 대단한 가치가 있다. 많은 응용분야들을 고려할 수 있지만, 이러한 처리의 고 비용 또는 저 내구성으로 인해 단지 몇 가지만 실현가능하다. 최근에는, 중합체 입자 분산액의 스프레이 증착이 저가 대면적의 내구성 있는 초소수성 복합 코팅을 생산하기 위한 뛰어난 수단으로서 입증되었지만, 초소수성 코팅의 스프레이 증착에 사용되는 분산액은 일반적으로 강력한 용제 또는 휘발성 용제를 함유한다. 용제는 중합체의 중합체의 습식 처리 및 소수성 나노입자의 분산에 필요하며, 따라서, 화학적 취급 비용 증가와 안전성 문제로 인해 대량 사용을 막고 있다. 이 문제점은 용제를 물로 교체함으로써 극복될 수 있지만, 이러한 상황은, 수성 분산액으로부터 고 발수성 코팅을 생산한다는 점에서 역설적이다.

[0006] 또한, 이러한 코팅은 일반적으로 불소중합체(fluoropolymer)를 함유한다. 저 표면 에너지 불소중합체 (예, 플루오로아크릴 공중합체, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 등)가 통상적으로 제제 내로 혼입되어서 발액성을 달성하게 된다. 그러나, 이들의 생체-지속성에 대한 우려로 인해 이러한 화학 물질을 제거하도록 추진되었다. 불소중합체 열화의 부산물, 예를 들어, 생체축적되는 기록된 능력을 갖는 장쇄 과불소화산(perfluorinated acid; PFA)의 문제점, 및 모계 농도의 PFA가 인간 자손에 끼칠 수 있는 잠재적 악영향으로 인해, 불소중합체의 사용과 제조에 있어서 변화가 발생하게 되었다. 특정한 관심을 갖는 한 가지 흔한 PFA는 과불소화옥탄산(perfluorooctanoic acid; PFOA)이다. 2006년에, EPA는, PFOA(과불소화옥탄산) 관리 프로그램을 도입하였으며, PFOA로 분해될 수 있는 전구체 화학 물질을 제거하는 데 동참할 것을 8개의 주요 불소중합체 및 텔로머 제조사에 요청하였으며; 한 경우에, DuPont은 소위 단쇄 화학제를 소개하였으며, 이에 의해, PFOA의 열화를 피하기 위해 중합체 내의 과불소화 사슬의 길이가 임계값 미만으로 유지된다. 다른 응용분야에서는, 인간 신체와 지속적으로 접촉한 상태로 되는 산물에서든지 또는 소모 후 매립될 일회용 아이템에서 불소중합체 사용을 최소화해야 한다.

[0007] 또한, 다양한 나노입자는 공기 운반 및 흡입될 수 있는 능력으로 인해 가공 관점에서 바람직하지 않으며, 마찬가지로 동일한 크기-규모의 관련 이유 때문에 최종 사용자에게 바람직하지 않다. 이전 실시예에서, 폴리올레핀 분산액 및 그래핀 나노플레이트렛(graphene nanoplatelet)을 포함하고 150도 초과 수점축각을 나타내는 수계 불소-프리 초소수성 제제가 개발되었다. 그러나, 그래핀 나노플레이트렛의 흑색 색상은 이러한 화학물질을 사용하는 것이 바람직하지 않도록 하였다. 또 다른 제제는 또한 이산화 티타늄 나노입자를 대신 사용하여 이러한 색 문제를 극복하도록 개발되었다. 이 새로운 제제는 색상 문제는 없었지만 옥외 작업 공정에서 처리될 수 없다. 그것은 불안정성 문제로 인해 많은 일반적인 코팅/인쇄 절차에서 적용이 제한된다. 따라서, 색상 및 가공 문제가 없는 수계 불소-프리 초소수성 제제가 필요하다.

발명의 내용

[0008] 수성의, 왁스 기반 접근법을 사용하는 것은 불소화 화합물에 대한 필요성을 제거하고, 셀룰로오스 요소를 혼입하는 것은 전술한 문제점을 포함하지 않는 초소수성 표면 처리를 가능하게 했다. 이 새롭고 환경 친화적인 복합물은 본원에서 그 단순성, 효율성 및 다양성 덕분에 수많은 유체 관리 응용분야에서 잠재적 가능성이 있는 것으로 특징지어진다.

[0009] 많은 안전, 건강, 경제, 및 환경 이슈들을 위해서는, 상업적 규모 생산에 관한 경우 분산액이 완전히 수성-계인 것이 중요한데, 이는 유기 용제 및 불소중합체의 사용에 연관된 우려를 줄이기 때문이다.

[0010] 대 면적 표면 개질이 가능한 수계 및 전적으로 불소-프리 초소수성 제제의 존재는 문헌 및 상업적 응용분야에서 부족했으며, 이러한 이유 때문에 개발되어 본원에서 특징짓는다.

[0011] 본 개시는, 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분, 친수성 필러 요소를 포함하는 초소수성 비-불소화된 조성물에 관한 것으로서, 상기 필러 요소는, 셀룰로오스 섬유 또는 입자, 및 물이고, 상기 소수성 성분은 수성 분산액 내에 있다.

[0012] 본 개시는 또한 조성물로 처리된 기재를 포함하는 초소수성 표면에 관한 것으로서, 상기 조성물은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소인, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서

상기 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.

[0013] 본 개시는 또한 조성물로 처리된 기재를 포함하는 초소수성 표면에 관한 것으로서, 상기 조성물은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스를 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.

[0014] 본 개시는 또한 표면을 갖는 기재를 포함하는 일회용 흡수 용품에 관한 것으로서, 상기 표면은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스를 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하는 조성물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 개시내용의 기술한 및 다른 특징들 및 측면들과 그것들을 얻는 방식은 보다 명백해질 것이고, 그 개시내용 자체는 다음의 설명, 첨부된 청구범위 및 수반되는 도면을 참조로 하여 더 잘 이해될 것이며, 여기에서:

도 1은 본 개시의 제제를 사용하는 코팅 공정을 개략적으로 도시하며;

도 2a는 본 개시의 제제와 함께 사용된 상 반전 공정을 도시하며;

도 2b는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 사용해 도 2a의 상 반전 공정을 사진으로 도시하며;

도 2c는 도 2a의 상 반전 공정의 x-선 광전자 분광학(XPS) 스펙트럼을 도시하며;

도 2d는 도 2a의 상 반전 공정의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광학 스펙트럼을 도시하며;

도 3은 NFC-DPOD 제제에 대한 질량 분율의 함수로서 전진 및 후퇴 접촉각(각각, θ_a 및 θ_r)을 그래프로 도시하며;

도 4는 MNFC-DPOD 제제에 대한 질량 분율의 함수로서 전진 및 후퇴 접촉각(각각, θ_a 및 θ_r)을 그래프로 도시하며;

도 5는 NFC의 SEM 사진이며;

도 6은 MNFC의 SEM 사진이며;

도 7은 4M NH4OH 처리 후 MNFC-AKD에 대한 접촉각을 그래프로 도시하며;

도 8a는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 8b는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 8c는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 8d는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 8e는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 8f는 아래에서 더 설명되는 바와 같이, 이미지의 하부 우측에 도시된 스케일(8 μm)에서의 MNFC-AKD의 SEM 사진이며;

도 9는 MCC-DPOD-09(좌측 칼럼) 및 MCC-DPOD-09-A05(우측 칼럼)에 대한 코팅 형태의 SEM 사진이며;

도 10은 0M MCC:DPOD의 제제 및 0.5M MCC:DPOD의 제제에서의 MCC의 질량 분율(ϕ)의 함수로서 겉보기 수접촉각(θ^*)을 그래프로 도시하며;

도 11은 0M MCC:AKD의 제제 및 4M MCC:AKD의 제제에서의 MCC의 질량 분율(ϕ)의 함수로서 겉보기 수접촉각(θ)

^*)을 그래프로 도시하며;

도 12는 0M MCC:DPOD:AKD의 제제 및 4M MCC:DPOD:AKD의 제제에서 MCC의 질량 분율(ϕ)의 함수로서 겉보기 수접 촉각(θ^*)을 그래프로 도시하며;

도 13은 (a) 카르나우바(carnauba) 왁스 및 (b) 비즈왁스(beeswax)를 갖는 리코포듐(lycopodium)의 주사 전자 현미경 이미지를 보여주고 있으며, 좌측 및 우측 칼럼은 각각 저배율 및 고배율에 대응하며;

도 14는 카르나우바 왁스 및 비즈왁스를 갖는 제제에서의 리코포듐의 질량 분율(ϕ)의 함수로서 겉보기 수접 촉각(θ^*)을 그래프로 도시하며; 그리고

도 15는 MCC-PERFORMALENE 400 폴리에틸렌 왁스 유화액의 배합물에 대한 접촉각을 그래프로 도시하고, MCC 질량 분율은 가로선에 제공된다.

본 명세서 및 도면에서 참조 문자의 반복적인 사용은 본 개시내용의 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내기 위해 의도된다. 도면은 대표적인 것이고 반드시 일정 축척으로 도시되어야 하는 것은 아니다. 도면의 특정 비율은 과장될 수 있는 반면, 다른 부분은 최소화될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 모든 퍼센트는 특별히 달리 언급하지 않는 한 총 고형 조성물의 중량 기준이다. 모든 비는 특별히 달리 언급하지 않는 한 중량비이다.
- [0017] "초소수성(superhydrophobic)"이라는 용어는 매우 효과적으로 발수하는 표면의 특성을 가리킨다. 이 특성은 150°를 초과하는 수접촉각에 의해 정량화된다. 초소수성 조성물에 대한 언급은, 특히 그것이 수계 조성물인 경우에, 조성물 자체가 초소수성인 것을 반드시 의미하지는 않고, 조성물이 표면에 적절히 적용될 때, 표면을 초소수성으로 만들 수 있음을 의미한다는 점에 주목해야 한다.
- [0018] 본원에서 사용하는 바와 같이, "소수성"이라는 용어는, 약 90° 내지 약 120°의 수접촉각으로 발수하는 표면의 특성을 가리킨다.
- [0019] 본원에서 사용하는 바와 같이, "친수성"이라는 용어는, 90° 훨씬 미만의 수접촉각을 갖는 표면을 가리킨다.
- [0020] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "자기세정"이라는 용어는, 경사면 상의 물-물-오프 각이 10° 훨씬 미만인 발수 특성을 가리킨다.
- [0021] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "부직포 웹" 또는 "부직포"이라는 용어는, 인터레이드되지만 편직물에서와 같이 식별가능한 방식은 아닌 개별적인 섬유들 또는 스레드들(threads)의 구조를 갖는 웹을 의미한다. 부직포 웹은, 예를 들어, 멜트블로잉 공정, 스펠본딩 공정, 에어-레이잉 공정, 코포밍 공정, 및 본디드 카디드 웹 공정 등의 많은 공정들로부터 형성되었다. 부직포 웹의 평량은 일반적으로 제곱야드당 물질의 온스(osy) 또는 제곱미터당 그램(gsm)으로 표현되며, 섬유 직경은 일반적으로 마이크로미터(μm)로 표현되고, 또는 스테이플 섬유의 경우엔 데니어(denier)로 표현된다. osy로부터 gsm으로 변환하려면 osy를 33.91로 승산한다는 점에 유의한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "스핀본드 섬유"라는 용어는 분자 배향 중합체 물질의 소직경 섬유를 가리킨다. 스펠본드 섬유는, 용융된 열가소성 물질을, 압출된 섬유의 직경을 갖는 스피너렛(spinneret)의 복수의 미세한 일반적으로 원형인 모세관으로부터 섬유로서 압출한 후 빠르게 감소시킴으로써 형성될 수 있으며, 예를 들어, Appel 등의 미국특허 4,340,563, Dorschner 등의 미국특허 3,692,618, Matsuki 등의 미국특허 3,802,817, Kinney의 미국특허 3,338,992와 3,341,394, Hartman의 미국특허 3,502,763, Dobo 등의 미국특허 3,542,615, 및 Pike 등의 미국특허 5,382,400에서 알 수 있다. 스펠본드 섬유는 수집면 상에 증착되는 경우 일반적으로 끈적거리지 않으며 일반적으로 연속적이다. 스펠본드 섬유의 직경은 흔히 약 10 μm 이상이다. 그러나, (약 10 μm 미만의 평균 섬유 직경을 갖는) 미세한 섬유 스펠본드 웹은, 일반 양도된 Marmon 등의 미국특허 6,200,669와 Pike 등의 미국특허 5,759,926에 개시되어 있는 방법들을 포함하는 다양한 방법들에 의해 달성될 수 있지만, 이러한 예들로 한정되지는 않는다.
- [0023] 멜트블로우 부직포 웹은 멜트블로우 섬유로부터 제조된다. 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "멜트블로우 섬유"라는 용어는, 용융된 열가소성 물질을, 복수의 미세한 일반적으로 원형의 다이 모세관을 통해, 그 용융된 열가소성 물질의 필라멘트를 감쇠시켜 필라멘트의 직경을 마이크로섬유 직경까지 감소시킬 수 있는 일반적으로 고속 고온의 수렴 가스(예를 들어, 공기) 스트림 내에 스레드 또는 필라멘트로서 압출함으로써, 형성되는 섬유를 의미한다. 그런 다음 멜트블로우 섬유는 고속 가스 스트림에 의해 운반되고 수집 표면 위에 쌓여서 무작위 분산

된 벨트블로운 섬유 웹이 형성된다. 이러한 공정은, 예를 들어, Buntin의 미국 특허번호 제3,849,241호에 개시되어 있다. 벨트블로운 섬유들은, 연속적 또는 비연속적일 수 있으며, (적어도 10의 샘플 크기를 사용하는) 평균 직경이 일반적으로 10 μm 미만이며, 수집면 상에 증착되는 경우 일반적으로 끈적이는 마이크로섬유들이다.

[0024] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "중합체"라는 용어는, 일반적으로, 호모중합체, 공중합체, 예를 들어, 블록, 그래프트, 랜덤 및 교번 공중합체, 테르중합체 등, 및 이들의 블렌드와 개질물을 포함하지만, 이러한 예들로 한정되지는 않는다. 게다가, 특별히 달리 언급하지 않는 한, "중합체"라는 용어는 분자의 모든 가능한 기하학적 구성을 포함한다. 이러한 구성들은 동일배열, 교대배열 및 랜덤 대칭성을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0025] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "다성분 섬유"라는 용어는, 개별적인 압출기들로부터 압출되었지만 이러한 섬유를 형성하도록 함께 스핀된 적어도 두 개의 중합체로 형성된 섬유나 필라멘트를 가리킨다. 또한, 다성분 섬유는 때때로 "컨쥬게이트" 또는 "이성분" 섬유나 필라멘트라 한다. "이성분"이라는 용어는, 섬유를 구성하는 두 개의 중합체 성분이 있음을 의미한다. 비록 동일한 중합체로부터 컨쥬게이트 섬유들을 제조할 수 있지만, 예를 들어, 용융점, 유리 전이 온도 또는 연화점 등의 일부 물성에 있어서 각 상태에서의 중합체가 서로 다르다면, 중합체들은 일반적으로 서로 다르다. 모든 경우에, 중합체들은 다성분 섬유들 또는 필라멘트들의 단면에 걸쳐 실질적으로 일정하게 위치하는 별개의 구역들에 배열되며, 다성분 섬유들 또는 필라멘트들의 길이를 따라 연속적으로 연장된다. 이러한 다성분 섬유의 구성은, 예를 들어, 하나의 중합체가 다른 하나의 중합체에 의해 둘러싸이는 시스/코어 배열, 나란한 배열, 파이 배열, 또는 "해상 섬"(islands-in-the-sea) 배열일 수 있다. 다성분 섬유들은, Kaneko 등의 미국특허 제5,108,820호, Strack 등의 미국특허 제5,336,552호, 및 Pike 등의 미국특허 제5,382,400호에 개시되어 있다. 이성분 섬유 또는 필라멘트에 대하여, 중합체들은 75/25, 50/50, 25/75의 비로 또는 다른 임의의 원하는 비로 존재할 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "다구성성분 섬유들(multiconstituent fibers)"이라는 용어는, 동일한 압출기로부터 블렌드 또는 혼합물로서 압출된 적어도 두 개의 중합체로 형성된 섬유들을 가리킨다. 다구성성분 섬유들은, 섬유의 단면적에 걸쳐 비교적 일정하게 위치하는 별개의 구역들에 배열되는 다양한 중합체 성분들을 갖지 않으며, 다양한 중합체들은, 섬유의 전체 길이를 따라 일반적으로 연속적이지 않으며, 대신에 일반적으로 랜덤하게 시작 및 종료되는 피브릴이나 프로토포피브릴을 형성한다. 이러한 일반적인 유형의 섬유는, 예를 들어, Gessner의 미국특허 제5,108,827호 및 제5,294,482호에 개시되어 있다.

[0027] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "실질적으로 연속적인 섬유"라는 용어는, 스테이플 섬유의 길이보다 긴 길이를 갖는 섬유를 의미하려는 것이다. 이 용어는, 스핀본드 섬유 등의 연속적인 섬유들 및 연속적이지는 않지만 약 150mm를 초과하는 정의된 길이를 갖는 섬유들을 포함하려는 것이다.

[0028] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "스테이플 섬유"라는 용어는 일반적으로 약 0.5 내지 약 150mm 범위의 섬유 길이를 갖는 섬유를 의미한다. 스테이플 섬유는 셀룰로오스 섬유 또는 비-셀룰로오스 섬유일 수 있다. 사용할 수 있는 적절한 비-셀룰로오스 섬유의 일부 예는, 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유, 폴리비닐 아세테이트 섬유, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 셀룰로오스 스테이플 섬유는, 예를 들어, 펄프, 열기계적 펄프, 합성 셀룰로오스 섬유, 개질된 셀룰로오스 섬유 등을 포함한다. 셀룰로오스 섬유는 이차 공급원 또는 재활용 공급원으로부터 얻을 수 있다. 적절한 셀룰로오스 섬유 공급원의 일부 예는, 열기계적, 표백된 및 미표백된 침엽수 펄프 및 활엽수 펄프 등의 천연 목재 섬유를 포함한다. 이차 또는 재활용 셀룰로오스 섬유는, 사무실 폐기물, 신문인쇄용지, 브라운 페이지 스톱, 페이지보드 스크랩 등에서 얻을 수 있고, 또한 사용될 수 있다. 또한, 마닐라삼, 아마, 밀크위드, 면, 개질된 면, 면 린터 등의 식물 섬유도 셀룰로오스 섬유로서 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어, 레이온 및 비스코스 레이온 등의 합성 셀룰로오스 섬유를 사용할 수 있다. 개질된 셀룰로오스 섬유는, 일반적으로 탄소 사슬을 따라 히드록실기를 적절한 라디칼(예컨대, 카르복실, 알킬, 아세테이트, 질산염 등)로 대체함으로써 형성되는 셀룰로오스의 유도체로 구성된다.

[0029] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "펄프"라는 용어는 목질 및 비목질 식물 같은 천연 공급원으로부터의 섬유를 가리킨다. 목질 식물은, 예를 들어, 낙엽수와 침엽수를 포함한다. 비목질 식물은, 예를 들어, 면, 아마, 에스파르토 풀, 밀크위드, 질, 황마, 대마, 및 바가스를 포함한다.

[0030] 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, "티슈 제품"은, 페이스 티슈, 욕실 티슈, 타월, 타래(hank), 냅킨 등을 포함하는 것을 의미한다. 본 개시는, 일반적으로, 종래의 펄트-프레스(felt-press) 티슈 페이지퍼, 고 벌크 패턴 고 밀도 티슈 페이지퍼, 및 고 벌크 미압축 티슈 페이지퍼를 포함하는 티슈 제품과 티슈 페이지퍼에 유용하지만, 이러한 예들로 한정되지는 않는다.

- [0031] 초소수성 표면은, 이전부터 존재하는 표면을 화학적으로 또는 물리적으로 변형함으로써 제조되든지, 또는 초소수성 성분으로 표면을 코팅함으로써 제조되든지, 극단적인 발수성을 나타낸다. 이러한 종류의 발수성 또는 소수성은, 표면의 표면 에너지 및 표면 거칠기를 적절히 조정/변형함으로써 단지 달성될 수 있고, 여기에서 낮은 표면 에너지와 계층적 거칠기(마이크로- 및 나노-규모)가 가장 바람직하다. 이러한 특성을 갖는 표면을 개발하는 것은, 특히 환경 문제에 의해 제약될 때, 도전과제일 수 있다. 초소수성 표면의 제조 공정은, 통상적으로, 예를 들어, 화학적 가공의 사용시 복잡하며, 유해한 용매의 사용을 포함한다. 이는, 표면의 대부분이, 표면의 고유한 표면 에너지를 낮추기 위한 좋은 옵션이지만, 환경 및 소비자 친화적인 재료 시스템으로 구현하는 것이 어렵거나 불가능한, 불소 또는 실란 화학물질에 의존한다는 사실에 주로 기인한다. 다양한 유형의 셀룰로오스와 함께 수성 소수성 중합체 또는 중합체의 배합물을 사용하는 수계 불소-프리 코팅 제제가 본원에 개시된다. 코팅 제제가 기재 상에 분무될 때, 셀룰로오스는 초소수성에 필요한 거칠기 성분을 제공하면서, 소수성 중합체는 낮은 표면 에너지 요구에 기여한다. 제제의 성능은 소량의 pH 조절 성분(예를 들어, 수산화 암모늄)을 첨가함으로써 더욱 향상될 수 있다. 첨가된 pH 조절제는 제제를 더욱 안정하게 만들고 그리고/또는 제제의 소수성을 증가시킬 수 있다.
- [0032] 초소수성을 입증하도록 기재를 형성하는 데 사용되는 현재 제제들에서는, 유해한 휘발성 유기 화합물(VOC)을 포함하는 용제와 함께 위험한 불소화 중합체를 필요로 한다. 본 개시는, 유해한 VOC의 사용을 최소화하도록 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌(PE)) 등의 더욱 바람직한 중합체와, 수계 용제를 사용함으로써 이러한 응용분야들의 문제점들, 및 증착시 초소수성을 얻기 위한 코팅에 대한 일반적이지 않은 흔한 문제점을 해결한다. 본 개시는, 본 명세서와 상충하지 않는 범위에서 본 명세서에 참고로 인용된 동시 계류중인 미국 특허 출원 공개 번호 제2014/0323002호 및 2014/0323633호에 기술된 작업에 기초한다.
- [0033] 본 개시는, 스프레이로부터나 임의의 기타 적절한 방법으로부터 초소수성 복합물 코팅을 형성하기 위한 수계 비-불소화된 분산액을 설명한다. 중합체 복합물 코팅의 스프레이 증착은, 설명의 목적으로만 기술되어 있으며 표면의 젖음성(예, 초소수성, 초친유성), 도전성, 및 EMI 차폐 능력을 개질하기 위한 저가 대면적 공정으로서 입증되었다. 코팅을 전달하는 임의의 기타 적절한 방법이 본원에서 사용 가능하다.
- [0034] 본 개시의 초소수성 표면은, 기재를 불소가 없는 소수성 성분, 필러 요소, 및 물을 포함하는 비불소화된 조성물로 기재를 처리함으로써, 그 기재 상에 생성될 수 있다. 조성물은, 또한, 안정화 화합물을 포함할 수 있다. 소수성 성분은 바람직하게 수성 분산액 내에 있다. 그 결과, 조성물에는 휘발성 유기 화합물(VOC)이 없을 수 있다.
- [0035] 기능성 나노입자-중합체 복합물의 연구는 중합체에 대한 합성 방법의 진보뿐만 아니라 나노입자 치수 및 순도에 대한 더 큰 제어에 의해 아주 많이 도움을 받아 왔다. 이들 복합물은 향상된 열 전달, 낮은 전기 저항, 및 방사선 흡수와 같은 광범위한 응용분야에서 사용되어 왔다. 특히 물에 대한 발액 기능에 대해, 표면은 액체-대-고체 계면 접촉 면적을 감소시키기 위해 낮은 표면 에너지 및 적절한 정도의 거칠기가 필요하므로, 표면 젖음성의 척도로서 사용되는 수액의 접촉각을 증가시킨다. 공기 환경에서의 매끄러운 비-질감화 표면의 젖음성은 도입되는 액체 및 고체의 자유 표면 에너지에 의해 결정되고; 그 표면이 소수성 또는 친수성인지의 여부에 상관없이, 물과의 반응은 나노물질의 첨가에 의해 부여된 표면 거칠기를 통해 조율 가능하다. 고도의 표면 거칠기는 표면의 고유 젖음성을, 150° 초과 또는 10° 미만의 물에 대한 접촉각을 각각 가지는 초소수성 또는 초친수성이라고 지칭되는 2가지의 극한의 경우로 개질시킨다. 중합체는 주어진 표면에 액체(들)의 친화력을 결정할 뿐만 아니라, 내부의 임의의 안치된 나노물질에 대한 매트릭스를 형성하는 적용된 복합물에서 직접적인 역할을 한다.
- [0036] 실제로 최근까지, 충분히 낮은 표면 에너지(즉, 발수를 위해, $\gamma \ll 72 \text{ mN/m}$)를 가지는 중합체를 필요로 하는 초발수 복합물의 제조는 습식 처리를 위해 강력한 용제의 사용을 요구하였고, 이에 따라 전체적으로 수계 시스템의 개발을 방해하고 있다. 낮은 표면 에너지를 전달할 수 있는 불소-프리 및 수-혼화성(water-compatible) 중합체 시스템은 진실로 환경적으로 무해한 초소수성 코팅의 개발을 위해 주요 과제에 되어 왔다.
- [0037] 소수성 성분은, 본 개시의 초소수성 특성의 기본 요소들을 형성하도록 물에서 분산가능한 소수성 중합체다. 소수성 성분은, 중합체, 나노입자, 다른 임의의 적절한 물질, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 예를 들어, 소수성 성분은 폴리올레핀일 수 있다. 또한, 소수성 성분은, 올레핀과 아크릴산의 공중합체, 또는 올레핀과 아크릴산의 공중합체와 폴리올레핀의 혼합물일 수 있다.
- [0038] 본 개시에서 관심 있는 중합체 또는 소수물질은 수계 폴리올레핀 분산액(DPOD)(물 중 42%; DOW HYPOD 8510), 알킬 케텐 이량체(AKD) 유화액, 예로 Kemira Chemicals Inc.(FENNO SIZE KD 168N 유화액)로부터 입수 가능한 유화액, 및 카르나우바 왁스, 비즈왁스, 및 폴리에틸렌 왁스를 포함한다. PEMULEN 1622 유화제는 카르나우바 왁스,

비즈왁스 및 PERFORMALENE 폴리에틸렌 왁스 제제를 제조하는 데 사용될 수 있다. PEMULEN 유화제는 이러한 경우에 계면활성제처럼 작용하여, 물 속의 소수성 왁스의 적절한 안정한 분산을 허용한다. PEMULEN 유화제 등 없이, 일반적으로 이러한 소수성 왁스를 물에 분산시키는 것은 불가능하다. PEMULEN 유화제는 소수성이 아니라, 중합성이라는 점에 유의해야 한다.

[0039] 본 개시의 조성물은 하나 이상의 필터 요소를 포함한다. 이러한 필터 물질은, 사용되는 경우, 친수성일 수 있다. 필터 물질은 셀룰로오스 입자 또는 섬유와 같은 식물계 물질을 포함할 수 있다. 특정 측면에서, 필터 물질은 약 100nm 내지 100 μm의 직경 및 수백 마이크로미터의 특성 길이를 나타내는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스(MNFC)일 수 있다.

[0040] 필터 물질은 또한, 리코포덤과 같은 식물계 물질을 포함할 수 있다. 리코포덤은 본질적으로 매우 소수성이다. 그러나, 프로브 초음파처리를 통해 물에 분산될 수 있다. 이러한 전처리 단계 없이, 리코포덤은 물에 부유할 것이다. 리코포덤 입자를 초음파 처리함으로써, 물이 입자 구조에 포획되고, 이에 따라 입자들이 물에 분산될 수 있게 하는 것으로 의심된다.

[0041] 마이크로- 및 나노-규모 치수를 가지는 입자를 선택하는 것은 표면 거칠기에 대한 미세 제어 및 액체-대-고체 계면 접촉 면적의 더욱 큰 감소를 가능하게 하며; 소수성, 또는 저-표면 에너지의 표면에 대해, 이것은, 고체 표면이 액체/고체 접촉을 제한하는 증기의 포켓을 유지할 수 있게 함으로써 유체 젖음에 대한 내성 증가로 바뀐다. 문헌에서 제조된 많은 초소수성 표면은 비-수성 현탁액 또는 다른 첨가제의 사용을 필요로 하는 소수성 입자 필터를 사용해 왔다. 이들 소수성 입자는 발수성 거칠기를 생성하는데 도움을 주었지만, 이들은 전하-안정화 또는 계면활성제의 사용없이 수계 시스템에서 실용적이지 못하다. 친수성 MNFC는 적절한 양의 표면 거칠기를 제공하는 것으로 입증되어 있고, 수성 폴리올레핀 중합체 왁스 배합물과 혼화성이 있으며; 중합체는 분산되었을 때 현탁된 MNFC의 친수성을 감추는 역할을 하므로, 일단 최종 복합 필름이 적용되고 잔류하는 물이 제거되면 유지되는 약한 소수성 셀로 MNFC를 피복한다. (약 100nm 내지 100 μm의 직경을 나타내는) 작은 치수의 MNFC를 사용하면, 최종 복합물의 접촉각을 초소수성 체제 내로 상향으로 나아가게 하는 표면 거칠기가 달성된다.

[0042] 본 개시의 관심 있는 셀룰로오스 입자 및/또는 섬유들은 약 100nm 내지 5 μm의 섬유 직경을 갖는 상하이 대학 교로부터의 나노-피브릴화 셀룰로오스(NFC), 약 100nm 내지 10 μm의 섬유 직경을 갖는 노스캐롤라이나 주립 대학교(NCSU): College of Textiles로부터의 마이크로/나노-피브릴화 셀룰로오스(MNFC), 미정질 셀룰로오스(MCC), 예로 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 20 μm 분말, 품목 # 310697, Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 α-셀룰로오스 (α) 분말, 품목 # C8002, 및 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 리코포덤(Lyco), 품목 # 19108 을 포함한다. NFC는 2017년 8월 31일자로 출원된, Qin 등의 동시 계류 중인 출원 "Nanofibrillated Cellulose Fibers"에서 기술되는데, 이는 대리인 사건 번호 65019712PCT01을 가지고, 이것은 본원과 상충되지 않는 정도로 본원에 참조로 인용된다.

[0043] 본 개시의 고형 성분들(즉, 중합체, 셀룰로오스 요소들)은 용액의 중량 기준 약 1.0% 내지 약 3.0%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 양은, 분산액의 중합체 및/또는 나노입자의 더욱 높은 농도로 인해 점탄성 거동이 야기될 수 있어서, 스프레이 노즐의 막힘이나 불완전한 원자화와 섬유 형성, 또는 분산액 점성의 급격한 증가 및 이로 인한 노즐 막힘이 발생할 수 있는 스프레이 응용분야에 있어서 적절하다. 다른 표면 코팅 기술, 예를 들어 침지를 이용하는 경우, 그 범위는 다를 수 있다. 예를 들어, 사이즈 프레스 코팅을 이용하는 경우, 더욱 높은 퍼센트의 고형 성분들을 사용하는 것이 바람직하다. 양의 범위는, 약 1.0% 내지 약 10%일 수 있다. 이 범위는 고정된 것이 아니며 분산액을 제조하는 데 사용되는 절차와 이용되는 물질들의 함수이라는 점에 주목한다. 더 많은 양의 중합체를 사용하면, 초소수성으로 되기에 적절한 질감이 부족하기 때문에 표면 구조가 덜 바람직하다. 더 적은 양의 중합체를 사용하면, 코팅이 더욱 제거가능한 분말 코팅으로 거동하기 때문에 결합이 덜 바람직하다.

[0044] 본 개시의 조성물은, 초소수성 특징을 부여하기 위한 요소들의 적절한 조합을 신중하게 선택함으로써, 유기 용제의 사용을 제거한다. 바람직하게, 비-유기 용제는 물이다. 임의의 유형의 물을 사용할 수 있지만; 향상된 능력 및 코팅 성능을 변경할 수 있는 가능한 오염원의 감소를 위해 제조 공정 동안 사용하기 위해 탈염수 또는 증류수를 선택할 수 있다. 물을 사용함으로써, 유기 용제를 포함한 상업용 규모의 제조에 연관된 안전성 우려를 줄이는 데 일조한다. 예를 들어, 대부분의 유기 용제의 고 휘발성과 인화성으로 인해, 조성물에 있어서 이러한 사용을 제거함으로써 생산 안전성 위험을 줄인다.

[0045] 또한, 유기 용제로 인해 필요했던 환기와 화재 예방 장비가 없으므로 생산 비용을 낮출 수 있다. 본 개시에 따라 비-유기 용제 제제를 이용하는 추가 장점으로서, 이러한 물질의 수송에 더하여 원재료 비용을 줄일 수 있다.

- [0046] 또한, 물은 천연 자원으로 간주되기 때문에, 베이스로서 물을 포함한 용제로 처리되는 표면은 환경을 위해 더욱 건강하고 우수한 것으로 간주할 수 있다. 본 개시의 표면을 처리하는 데 사용되는 제제는, 분산액 조성물의 중량 기준 약 90% 초과, 약 95% 초과, 또는 약 99%의 물을 포함한다.
- [0047] 본 개시의 조성물은 또한 pH 조절제를 포함할 수 있다. 본 개시에서 관심 있는 pH 조절제는 수산화 암모늄 (NH₄OH) 및 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 아미노메틸 프로판올(AMP), 품목 # 08581을 포함한다.
- [0048] 본 개시의 제제는 안정화제로 추가로 처리되어서 다른 성분이 첨가될 때 안정적인 분산액의 형성을 촉진할 수 있다. 안정화제는 계면활성제, 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 중합체가 안정화제로서 작용하는 경우, 중합체는 이전에 기술된 베이스 조성물 내에서 사용되는 소수성 성분과 상이한 것이 바람직하다.
- [0049] 추가 안정화제는 4차 아민 등의 양이온성 계면활성제; 설포네이트, 카르복실레이트, 및 인산염 등의 음이온성 계면활성제; 또는 에틸렌 옥사이드와 실리콘 계면활성제를 함유하는 블록 공중합체와 같은 비이온성 계면활성제를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 계면활성제는 외부 또는 내부용일 수 있다. 외부 계면활성제는 분산액 제조 동안 베이스 중합체에 화학적으로 반응되지 않는다. 본원에서 유용한 외부 계면활성제의 예는 도데실 벤젠 술포산 및 라우릴 술포산 염의 염을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 내부 계면활성제는 분산액 제조 동안 베이스 중합체에 화학적으로 반응되는 계면활성제이다. 본원에서 유용한 내부 계면활성제의 예는 2, 2-디메틸올 프로피온산 및 이의 염을 포함한다.
- [0050] 일부 측면에서, 조성물 내에서 사용되는 안정화제는 소수성 성분의 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 60% 범위에 있는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 장쇄 지방산 또는 이의 염은 소수성 성분의 양에 기초하여 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%로 사용될 수 있다. 다른 측면들에서, 에틸렌-아크릴산 또는 에틸렌-메타크릴산 공중합체는 소수성 성분을 기반으로 약 80중량%까지의 양으로 사용될 수 있다. 또 다른 측면들에서, 술포산 염은 소수성 성분의 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 분산액을 더욱 안정화시키기 위해서, 카르복실산 족(예를 들어, 포름산)의 것과 같은 다른 약산이 또한 포함될 수 있다. 포름산을 포함하는 측면에서, 포름산은 분산액의 원하는 pH에 의해 결정되는 양으로 존재할 수 있으며, 여기서 pH는 약 6보다 적다.
- [0051] 중합체와 나노입자 등의 소수성 성분들은, 산 작용기(예를 들어, 아크릴산, 카르복실산)를 포함하고 적절한 pH 제어(pH >7) 하에서 물에서 이온화될 수 있는 화학 물질을 사용함으로써 물에서 안정화될 수 있다. 안정화 화합물은, KOH, NH₃(aq), 다른 염의 적절한 물질, 또는 이들의 염의 조합일 수 있다. 이러한 중합체를 소수성 성분으로 사용하는 것은, 분산 매질(물)의 pH를 증가시켜 전하 안정화될 수 있는 펜던트 카르복실산 작용기를 도입함으로써 가능하며; 간략하게, 산 작용기는 음의 카르복실산염 이온을 형성하며, 이에 따라 전하 반발과 최종적으로 안정화를 생성하게 된다. 카르복실산기는, 또한, 극성 표면과의 부착성을 촉진하도록 기능한다.
- [0052] 또 다른 측면에서, PEMULEN 유화제는 안정화제/계면활성제로서 사용될 수 있다. 다른 유형의 중합체/계면활성제를 또한 사용하여 왁스 입자를 안정화할 수 있다. 다른 측면들에서, PEMULEN 유화제-유사 중합체 및 유사한 화학물질도 사용될 수 있다(예를 들어, 각종 알킬 아크릴레이트 가교중합체 및 PEG/PPG 공중합체). 또한, 지방 알코올(예를 들어, 세틸, 스테아릴, 라우릴)을 왁스 내에 혼입시키는 것은 왁스를 연화시킬 수 있고 그들의 소수성을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 수성 성분으로 기재 위에 스프레이-침착함으로써 건조 또는 열 경화를 통해 증발되거나 제거될 수 있었다면, 성분은 물에 불용성이 되어, 발수성을 촉진시킨다. 이러한 코팅은, 무해한 처리 성질 때문에 넓은 범위의 응용분야 및 증착될 수 있는 넓은 범위의 기재들에서 찾을 수 있다.
- [0054] 본 명세서에서 설명하는 구체적인 예는, 분무가능 폴리에틸렌 공중합체 및 셀룰로오스 분산액으로부터의 완전 수계 비-불소화된 초소수성 표면 처리이다. 발수성 코팅에 관한 이러한 방안은, 간단하면서 저가, 대면적, 환경적으로 무해한 초소수성 처리를 달성하고자 하는 소비자 제품 내에서 넓은 응용분야를 찾을 것으로 예상된다. 물에서의 분산성과 폴리우레탄 화학물질과의 상용성을 위해 셀룰로오스가 사용되지만, 염의 고 총형비의 필러도 사용할 수 있다는 점이 강조된다.
- [0055] 본 개시는, 소수성 성분, 필러 입자, 및 물을 포함하는 제제로 처리되는 경우 초소수성 특징을 나타내는, 기재의 표면, 또는 기재 자체에 관한 것이다. 초소수성은, 전체 표면에 대하여 적용될 수 있고, 기재 물질 상에 또는 전체적으로 패터닝될 수 있고, 및/또는 기재 물질의 z 방향 두께를 통해 직접 침투될 수 있다.
- [0056] 본 개시의 일부 측면에서, 처리되는 기재는 부직포 웹이다. 다른 측면에서, 기재는 티슈 제품이다.

- [0057] 본 개시의 기재는, 물질의 z 방향 두께 전체에 걸쳐 초소수성을 갖고 그 물질의 일부 영역들만이 초소수성을 갖는 식으로 제어되도록 처리될 수 있다. 이러한 처리는 재료의 공간적 습윤성을 제어하여, 재료의 습윤 및 액체 침투를 유도하도록 디자인될 수 있으며; 이러한 디자인은 액체 이송 및 흐름 정류를 제어하는데 이용될 수 있다.
- [0058] 본 개시의 적절한 기재는, 부직포, 직물, 편직물, 또는 이러한 물질들의 적층체를 포함할 수 있다. 또한, 기재는, 본 명세서에서 설명하는 바와 같이, 티슈 또는 타월일 수 있다. 이러한 기재를 형성하는 데 적절한 물질과 공정은 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 본 개시에서 사용될 수 있는 부직포의 일부 예는, 스펀본디드 웹, 펠트블로운 웹, 본디드 카디드 웹, 에어-레이드 웹, 코폼 웹, 스펀레이스 부직포 웹, 수력으로 영킨 웹 등을 포함하지만, 이러한 예들로 한정되지 않는다. 각 경우에, 부직포를 제조하는 데 사용되는 섬유들 중 적어도 하나는 열가소성 물질 함유 섬유이다. 또한, 부직포는, 열가소성 섬유들과 천연 섬유들, 예를 들어, 셀룰로오스 섬유들(침엽수 펄프, 활엽수 펄프, 열기계적 펄프 등)의 조합일 수 있다. 일반적으로, 비용과 원하는 특성의 관점에서 볼 때, 본 개시의 기재는 부직포다.
- [0059] 필요하다면, 부직포는, 또한, 당업계에 공지되어 있는 기술들을 이용하여 결합되어서 내구성, 강도, 핸드, 심미감, 질감, 및/또는 부직포의 다른 특성들을 개선할 수 있다. 예를 들어, 부직포는, 열적으로 결합(예를 들어, 패턴 결합, 통기 건조), 초음파 결합, 접착제 결합 및/또는 기계적으로(예를 들어, 바늘) 결합될 수 있다. 예를 들어, 다양한 패턴 결합 기술들은, Hansen의 미국특허 제3,855,046호; Levy 등의 미국특허 제5,620,779호; Haynes 등의 미국특허 제5,962,112호; Sayovitz 등의 미국특허 제6,093,665호; Romano 등의 미국 디자인 특허 제428,267호; 및 Brown의 미국 디자인 특허 제390,708호에 기재되어 있다.
- [0060] 부직포는 연속 심(seam) 또는 패턴에 의해 결합될 수 있다. 추가 예로, 부직포는, 시트의 둘레를 따라 또는 에지들에 인접하는 웹의 폭이나 교차 방향(CD)에 걸쳐 간단히 결합될 수 있다. 열적 결합과 라텍스 함침의 조합 등의 다른 결합 기술들을 사용할 수도 있다. 대안으로 및/또는 추가적으로, 예를 들어, 분무나 인쇄에 의해 수지, 라텍스, 또는 접착제를 부직포에 적용할 수 있고, 원하는 결합을 제공하도록 건조시킬 수 있다. 다른 적절한 결합 기술들은, Everhart 등의 미국특허 제5,284,703호, Anderson 등의 미국특허 제6,103,061호, 및 Varona의 미국특허 제6,197,404호에서 알 수 있다.
- [0061] 또 다른 측면에서, 본 개시의 기재는, 단성분 섬유 및/또는 다성분 섬유를 함유하는 스펀본디드 웹으로부터 형성된다. 다성분 섬유들은 적어도 두 개의 중합체 성분으로부터 형성된 섬유들이다. 이러한 섬유들은, 일반적으로 개별적인 압출기들로부터 압출되지만 하나의 섬유를 형성하도록 함께 스펀된다. 각 성분의 중합체는 일반적으로 서로 다르지만, 다성분 섬유들은 유사한 또는 동일한 중합체 물질들의 개별적인 성분들을 포함할 수 있다. 개별적인 성분들은, 통상적으로 섬유의 단면에 걸쳐 별개의 구역들에 배열되며, 섬유의 전체 길이를 따라 실질적으로 연장된다. 이러한 섬유들의 구성은, 예를 들어, 나란한 배열, 파이 배열, 또는 다른 임의의 배열일 수 있다.
- [0062] 다성분 섬유들은, 또한, 이용되는 경우, 스플릿될 수 있다. 스플릿가능한 다성분 섬유들을 제조하는 경우, 단일 다성분 섬유를 함께 형성하는 개별적인 세그먼트들은, 하나 이상의 세그먼트가 단일 다성분 섬유의 외면의 일부를 형성하는 방식으로 다성분 섬유의 길이 방향을 따라 인접해 있다. 다시 말하면, 하나 이상의 세그먼트는 다성분 섬유의 외주를 따라 노출된다. 예를 들어, 스플릿가능한 다성분 섬유들을 제조하기 위한 방법들 및 이러한 섬유들은 Pike의 미국특허 제5,935,883호 및 Marmon 등의 미국특허 제6,200,669호에 개시되어 있다.
- [0063] 본 개시의 기재는 또한 코폼 물질을 함유할 수 있다. "코폼 물질"이라는 용어는, 일반적으로 제2 비-열가소성 물질과 열가소성 섬유들의 안정화된 매트릭스 또는 혼합물을 포함하는 복합 물질을 가리킨다. 일례로, 코폼 물질은, 형성되는 동안 다른 물질들이 웹에 첨가되는 슈트 근처에 적어도 하나의 펠트블로운 다이 헤드에 배치되는 공정에 의해 제조될 수 있다. 이러한 다른 물질들은, 먼, 레이온, 재활용 종이, 펄프 플러프 등의 목재 펄프 또는 비목재 펄프, 및 또한 초소수성 입자, 무기 흡수 물질, 처리된 중합체 스테이플 섬유 등의 섬유상 유기 물질을 포함할 수 있지만, 이러한 예들로 한정되지 않는다. 이러한 코폼 물질의 일부 예는, Anderson 등의 미국특허 제4,100,324호, Everhart 등의 미국특허 제5,284,703호, 및 Georger 등의 미국특허 제5,350,624호에 개시되어 있다.
- [0064] 또한, 기재는 하나 이상의 표면 상에 질감이 부여되어 있는 물질로 형성될 수도 있다. 예를 들어, 일부 측면에 있어서, 기재는, 이중-질감 스펀본드 또는 펠트블로운 물질로 형성될 수 있는데, 예를 들어, Lamers 등의 미국특허 제4,659,609호 및 Win 등의 미국특허 제4,833,003호에 개시되어 있다.

- [0065] 본 개시의 구체적인 일 측면에 있어서, 기재는 수력으로 영킨 부직포로 형성된다. 수력영킴 공정 및 서로 다른 섬유들의 다양한 조합을 함유하는 수력으로 영킨 복합 웹은 당업계에 알려져 있다. 통상적인 수력영킴 공정은 물의 고압 제트 스트림을 이용해서, 섬유들 및/또는 필라멘트들이 영키게 하여 고 영킴 통합 섬유 구조, 예를 들어, 부직포를 형성하도록 한다. 스테이플 길이 섬유들과 연속 필라멘트들의 수력으로 영킨 부직포들은, 예를 들어, Evans의 미국특허 제3,494,821호 및 Boulton의 미국특허 제4,144,370호에 개시되어 있다. 연속 필라멘트 부직포 웹과 펄프 층의 수력으로 영킨 복합물 부직포는, 예를 들어, Everhart 등의 미국특허 제5,284,703호 및 Anderson 등의 미국특허 제6,315,864호에 개시되어 있다.
- [0066] 이러한 부직포들 중에서, 열가소성 섬유와 영킨 스테이플 섬유와 함께 수력으로 영킨 부직포 웹이 기재로서 특히 적합하다. 수력으로 영킨 부직포 웹의 구체적인 일례로, 스테이플 섬유는 실질적으로 연속적인 열가소성 섬유와 수력으로 영킨다. 스테이플 섬유는, 셀룰로오스 스테이플 섬유, 비-셀룰로오스 스테이플 섬유, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 적절한 비-셀룰로오스 스테이플 섬유는, 폴리올레핀 스테이플 섬유, 폴리에스테르 스테이플 섬유, 나일론 스테이플 섬유, 폴리비닐 아세테이트 스테이플 섬유 등의 열가소성 스테이플 섬유, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 셀룰로오스 스테이플 섬유는, 예를 들어, 펄프, 열기계적 펄프, 합성 셀룰로오스 섬유, 개질된 셀룰로오스 섬유 등을 포함한다. 셀룰로오스 섬유는 이차 공급원 또는 재활용 공급원으로부터 얻을 수 있다. 적절한 셀룰로오스 섬유 공급원의 일부 예는, 열기계적, 표백된 및 미표백된 침엽수 펄프 및 활엽수 펄프 등의 천연 목재 섬유를 포함한다. 사무실 폐기물, 신문인쇄용지, 브라운 페이퍼 스톱, 페이퍼보드 스크랩 등에서 얻을 수 있는 이차 또는 재활용 셀룰로오스 섬유도 사용할 수 있다. 또한, 마닐라삼, 아마, 밀크우드, 면, 개질된 면, 면 린터 등의 식물 섬유도 셀룰로오스 섬유로서 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어, 레이온 및 비스코스 레이온 등의 합성 셀룰로오스 섬유를 사용할 수 있다. 개질된 셀룰로오스 섬유는, 일반적으로 탄소 사슬을 따라 히드록실기를 적절한 라디칼(예컨대, 카르복실, 알킬, 아세테이트, 질산염 등)로 대체함으로써 형성되는 셀룰로오스의 유도체로 구성된다.
- [0067] 특히 적절한 한 가지 수력영킴 부직포 웹은, 스펀본드 섬유들과 수력으로 영킨 펄프 섬유들을 갖는 실질적으로 연속적인 섬유들인 폴리프로필렌 스펀본드 섬유들의 부직포 웹 복합물이다. 특히 적절한 다른 한 가지 수력영킴 부직포 웹은, 스펀본드 섬유들과 수력으로 영킨 셀룰로오스 및 비-셀룰로오스 스테이플 섬유들의 혼합물을 갖는 폴리프로필렌 스펀본드 섬유들의 부직포 웹 복합물이다.
- [0068] 본 개시의 기재는, 열가소성 섬유들로만 제조될 수 있고 또는 열가소성 섬유들과 비-열가소성 섬유들 모두를 함유할 수 있다. 일반적으로, 기재가 열가소성 섬유들과 비-열가소성 섬유들 모두를 함유하는 경우, 열가소성 섬유들은 기재의 중량 기준 약 10% 내지 약 90%를 차지한다. 구체적인 일 측면에서, 기재는 중량 기준 열가소성 섬유들을 약 10% 내지 약 30% 함유한다.
- [0069] 일반적으로, 부직포 기재는, 약 10gsm (평방 미터 당 그램) 내지 약 200gsm, 더욱 통상적으로는, 약 20gsm 내지 약 200gsm 범위의 평량을 가질 것이다. 실제 평량은, 200gsm보다 클 수 있지만, 많은 응용분야에서, 평량은 20gsm 내지 150gsm 범위에 있을 것이다.
- [0070] 기재의 적어도 일부를 구성하는 열가소성 물질 또는 섬유는 본질적으로 임의의 열가소성 중합체일 수 있다. 적절한 열가소성 중합체는, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리비닐염화물, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 생분해성 중합체, 및 이들의 공중합체와 블렌드를 포함한다. 적절한 폴리올레핀은, 폴리에틸렌, 예를 들어, 고 밀도 폴리에틸렌, 중간 밀도 폴리에틸렌, 저 밀도 폴리에틸렌과 선형 저 밀도 폴리에틸렌; 폴리프로필렌, 예를 들어, 동일배열 폴리프로필렌, 교대배열 폴리프로필렌, 동일배열 폴리프로필렌과 혼성배열 폴리프로필렌의 배합물, 및 이들의 배합물; 폴리부틸렌, 예를 들어, 폴리(1-부텐)과 폴리(2-부텐); 폴리펜텐, 예를 들어, 폴리(1-펜텐)과 폴리(2-펜텐); 폴리(3-메틸-1-펜텐); 폴리(4-메틸 1-펜텐); 및 이들의 공중합체와 배합물을 포함한다. 적절한 공중합체는, 에틸렌/프로필렌 및 에틸렌/부틸렌 공중합체 등의 두 개 이상의 서로 다른 불포화 올레핀 단량체들로부터 제조되는 랜덤 및 블록 공중합체들을 포함한다. 적절한 폴리아미드는, 나일론 6, 나일론 6/6, 나일론 4/6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 6/10, 나일론 6/12, 나일론 12/12, 카프로락탐과 알킬렌 산화물 디아민의 공중합체 등, 및 이들의 블렌드와 공중합체를 포함한다. 적절한 폴리에스테르는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로헥실렌-1,4-디메틸렌 테레프탈레이트, 및 이들의 이소프탈레이트 공중합체, 및 이들의 블렌드를 포함한다. 이러한 열가소성 중합체는, 본 개시에 따라 실질적으로 연속적인 섬유들과 스테이플 섬유들 모두를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0071] 또 다른 측면에서, 기재는 티슈 제품일 수 있다. 티슈 제품은 균질성 또는 다층 구성일 수 있고, 이러한 것으로

제조된 티슈 제품은 한 겹 또는 다 겹 구성일 수 있다. 티슈 제품은, 바람직하게, 약 10g/m^2 내지 약 65g/m^2 의 평량 및 약 0.6g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 더욱 바람직하게, 평량은 약 40g/m^2 이하일 것이고, 밀도는 약 0.3g/cc 이하일 것이다. 가장 바람직하게, 밀도는 약 0.04g/cc 내지 약 0.2g/cc 이다. 달리 언급하지 않는 한, 종이에 대한 모든 양과 중량은 건조 기준에 따른 것이다. 기계 방향으로의 인장 강도의 범위는, 약 100 내지 약 5,000g/폭(인치)이다. 교차 기계 방향으로의 인장 강도의 범위는 약 50 내지 약 2,500g/폭(인치)이다. 흡수성은, 통상적으로 섬유 g 당 약 5g 물 내지 섬유 g 당 약 9g 물이다.

[0072] 이러한 제품을 제조하기 위한 종래의 프레스된 티슈 제품과 방법은 본 기술분야에 공지되어 있다. 티슈 제품은, 통상적으로, 당업계에서 흔히 포드리니어 와이어라 칭하는 유공성 형성 와이어 상에 제지 지료를 증착함으로써 제조된다. 일단 지료가 형성 와이어 상에 증착되면, 이것을 웹이라 칭한다. 웹은, 웹을 프레스하고 상승 온도에서 건조시킴으로써 탈수된다. 전술한 공정에 따라 웹을 제조하기 위한 통상적인 장비와 구체적인 기술은 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 통상적인 공정에서는, 가압된 헤드박스로부터 저 일관성 펄프 지료를 제공하며, 이러한 헤드박스는 습윤 웹을 형성하도록 펄프 지료의 얇은 증착물을 포드리니어 와이어 상으로 전달하기 위한 개구를 갖는다. 이어서, 웹은, 통상적으로 진공 탈수에 의해 약 7% 내지 약 25%의 섬유 일관성(총 웹 중량 기준)으로 탈수되고, 웹이 대향하는 기계적 부재들, 예를 들어, 원통형 롤들에 의해 전개되는 압력을 받게 되는 프레스 동작에 의해 추가로 건조된다. 이어서, 탈수된 웹은, 양키 드라이어(Yankee dryer)라고 당업계에 알려져 있는 스팀 드럼 장치에 의해 추가로 프레스 및 건조된다. 압력은, 웹에 대하여 프레스를 행하는 대향 원통형 드럼 등의 기계적 수단에 의해 양키 드라이어에서 전개될 수 있다. 다수의 양키 드라이어 드럼을 채택할 수 있고, 이에 의해 추가 프레스가 드럼들 간에 선택적으로 발생한다. 형성된 시트들은, 섬유들이 축축하고 이어서 압축 상태에서 건조되는 동안 전체 웹이 상당한 기계적 압축력을 받기 때문에, 컴팩트화되는 것으로 간주된다.

[0073] 본 개시의 구체적인 일 측면은, 언크레이프된(uncreped) 통기 건조 기술을 이용해서 티슈 제품을 형성한다. 통기 건조는 웹의 벌크와 연성을 증가시킬 수 있다. 이러한 기술의 예들은, Cook 등의 미국특허 제5,048,589호, Sudall 등의 미국특허 제5,399,412호, Hermans 등의 미국특허 제5,510,001호, Ruqowski 등의 미국특허 제5,591,309호, Wendt 등의 미국특허 제6,017,417호, 및 Liu 등의 미국특허 제6,432,270호에 개시되어 있다. 언크레이프된 통기 건조는 일반적으로 (1) 셀룰로오스 섬유들, 물, 및 선택사항으로 기타 첨가제의 지료를 형성하는 단계; (2) 주행중인 유공성 벨트(foraminous belt) 상에 지료를 증착하고 이에 따라 상기 주행중인 유공성 벨트의 상부에 섬유상 웹을 형성하는 단계; (3) 상기 섬유상 웹을 통기 건조를 거치게 하여 물을 상기 섬유상 웹으로부터 제거하는 단계; 및 (4) 상기 건조된 섬유상 웹을 상기 주행중인 유공성 벨트로부터 제거하는 단계를 포함한다.

[0074] 분무 등의 종래의 규모 있는 방법들은 초소수성 코팅을 표면 상에 적용하도록 사용될 수 있다. 수계 분산액을 분무하는 경우 일부 기술적 어려움이 통상적으로 발생한다. 제1 주요 문제점은, 미립자화 동안 유체의 불충분한 증발 및 코팅된 기재 상의 분산액의 고 젖음성이며, 이에 따라 물이 최종적으로 증발하는 경우 접촉 선 피닝(pinning)과 소위 "커피-얼룩 효과"(coffee-stain effect)로 인해 비균일한 코팅이 발생한다는 점이다. 제2 주요 문제점은, 스프레이 코팅에 사용되는 기타 용제에 비해 물의 비교적 큰 표면 장력이다. 물은, 물의 높은 표면 장력으로 인해, 스프레이 응용분야에 있어서 비균일한 필름을 형성하는 경향이 있고, 이에 따라 균일한 코팅을 얻는 것을 보장하도록 신중해야 한다. 이는, 물이 구슬처럼 흐르는 경향이 있는 초소수성 기재에 있어서 특히 중요하다. 본 개시의 수성 분산액을 적용하기 위한 최상의 방안은 미립자화 동안 극히 미세한 액적을 형성하고, 매우 얇은 코팅만을 부착해서, 기재를 포화시키지 않도록 하고, 건조 후 셀룰로오스 기재(예, 페이퍼 타월)가 딱딱해지게 하는 기재 내의 수소 결합을 재배향하는 것임을 관찰하였다.

[0075] 또 다른 일 측면에서, 코팅은, 먼저 기재 상에, 예컨대 표준 페이퍼보드 또는 기타 셀룰로오스 기재 상에 스프레이 주조되고, 다수의 스프레이 패스를 사용하여 서로 다른 코팅 두께를 달성한다. 이어서, 분무된 필름들을 약 80°C 의 오븐에서 약 30분 동안 건조시켜 모든 잉여 물을 제거한다. 일단 건조되면, 코팅은 젖음성으로 특징화된다(즉, 초소수성 대 친수성). 기재는, 초소수성을 유도하는 데 필요한 코팅의 최소 수준을 결정하기 위해서 코팅과 건조의 전과 후에 마이크로밸런스(Sartorius® LE26P)에서 계량될 수 있다. 이 "최소 코팅"은, 샘플이 액체에 의한 침투에 저항함을 엄격하게 의미하지는 않고, 오히려 수적이 표면 상에 구슬로서 방해 없이 굴러나감을 의미한다. 코팅 전과 후의 기재의 발액성은, 액체 침투 압력(액체의 cm)을 결정하는 유체역학적 압력 설정에 의해 특징화될 수 있다.

[0076] 실시예

[0077] 다음에 따르는 것은, 본 개시를 용이하게 이해하도록 예시를 위한 것이며 본 개시를 그 예들로 한정하는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0078] 재료

[0079] 표 1에 언급된 모든 재료들을 받아들인 상태로 사용하였다. 또한, 일부 재료는 아래에서 설명을 확장하였다. 표 1 및 표 2에서 표 내의 항목 옆에 있는 위첨자는 파라미터 정의, 약어 의미, 농도, 판매자, 품목 번호 등과 같은 관련 정보에 대응한다는 점에 유의한다. 제제 ID 형식은 다음과 같다: "필러"- "소수물질 1"- "소수물질 2"- "최적 질량 분율"- "화학적 처리".

[0080] 표 1. 제제 및 그 성분 목록

표 1

예	제제 ID	소수물질 1	소수물질 2	안정화제	필러	pH 조절제	pH	고체 %	Φ^1	θ (°) ²	CAH (°) ³
1	NFC-DPOD-09	DPOD ⁴			NFC ⁵		10	3	0.9	120	50
2	MNFC-DPOD-09	DPOD			MNFC ⁶		10	3	0.9	120	60
3	MNFC-AKD-075	AKD ⁷		전분 ⁸	MNFC		6	3	0.75	150	40
4	MNFC-AKD-05-A4	AKD		전분	MNFC	NH ₄ OH ⁹	13	3	0.5	160	10
5	α -DPOD-085	DPOD			α ¹⁰		8	2	0.85	150	40
6	α -DPOD-085-A05	DPOD			α	NH ₄ OH	11	2	0.85	152	24
7	MCC-DPOD-09	DPOD			MCC ¹¹		8	2	0.9	151	30
8	MCC-DPOD-09-A05	DPOD			MCC	NH ₄ OH	11	2	0.9	159	15
9	MCC-AKD-09	AKD			MCC		6	3	0.9		60
10	MCC-AKD-09-A4	AKD			MCC	NH ₄ OH	13	3	0.9		30
11	MCC-DPOD-AKD-05	DPOD	AKD		MCC		8	2	0.5	163	60
12	MCC-CW-085	카르나우바 왁스 ¹²		Pemulen 1622 ¹³	MCC	AMP ¹⁴	6	3	0.85	150	25
13	MCC-BW-085	비즈왁스 ¹⁵		Pemulen 1622	MCC	AMP	6	3	0.85	145	40
14	Lycoc-W-075	카르나우바 왁스		Pemulen 1622	리코포덤 ¹⁶	AMP	6	3	0.6-0.9	162	<5
15	Lycoc-BW-075	비즈왁스		Pemulen 1622	리코포덤	AMP	6	3	0.6-0.9	163	<5
16	MCC-PF400-075	Performalene 400 ¹⁷		Pemulen 1622	MCC	AMP	6	3	0.75	160	80

[0081]

¹ 최고의 초소수성을 제공하는 질량 분율(아래 식 1에 정의됨)
² 겉보기 부동 수접촉각(WCA)
³ 접촉각 히스테리시스(CAH) - 전진 및 후퇴 접촉각 θ_f 및 θ_r 사이의 차이
⁴ 수계 폴리올레핀 분산액(DPOD) - (물 중 42% DOW; 상표명: HYPOD 8510)
⁵ 상하이 대학에서 생산된 나노-피브릴화 셀룰로오스(NFC) (섬유 직경: ~100nm-5 μ m)
⁶ 먼으로부터 유도되고 노스 캐롤라이나 주립 대학교: College of Textiles에서 생산된 마이크로/나노-피브릴화 셀룰로오스(MNFC) (섬유 직경: ~100nm-10 μ m)
⁷ 알킬 케텐 이량체 (AKD) 유화액 - (Kemira Chemicals Inc.; 상표명: FennoSize KD 168N; 물 중 12.5% 총 고형분, 물 중 단지 11.2% AKD)
⁸ AKD 유화액용 안정화 성분
⁹ 수산화 암모늄 (NH₄OH) - (물 중 28-30% NH₃; Sigma-Aldrich; 품목 #: 320145)
¹⁰ α -셀룰로오스 (α) - (알파 셀룰로오스 분말; Sigma-Aldrich; 품목 #: C8002)
¹¹ 미정질 셀룰로오스(MCC) - (미정질 분말, 20 μ m; Sigma-Aldrich, 품목 # 310697)
¹² 카르나우바 왁스(CW) - (카르나우바 왁스 번호 1 황색, 정제됨; Sigma-Aldrich, 품목 # 243213)
¹³ 아크릴산과 C10-C30 알킬 아크릴레이트의 음이온성, 가교결합된 공중합체. 안정적인 수중유 유화액을 만들도록 설계 - (Lubrizol Co.; 상표명: Pemulen 1622)
¹⁴ 이미노메틸 프로판올(AMP) - (2-이미노-2-메틸-1-프로판올; 기술, \geq 90% Sigma-Aldrich; 품목#: 08581)
¹⁵ 비즈왁스 (BW) - (비즈왁스, 정제; Sigma-Aldrich; 품목 #: 243248)
¹⁶ 리코포덤(Lycoc) - (리코포덤; Sigma-Aldrich; 품목 # 19108)
¹⁷ New Phase Technologies로부터의 선형, 저분자량 폴리에틸렌 왁스

[0082]

[0083] DPOD

[0084] 물 중 42%인, 수계 폴리올레핀 분산액(DPOD)은 2개의 공중합체의 DOW HYPOD 8510 배합물이다: PRIMACOR 친수성, 폴리에틸렌-폴리(아크릴산) 공중합체, 및 AFFINITY 소수성 폴리에틸렌-옥텐 공중합체. 여기서, PRIMACOR 공중합체는 소수성 AFFINITY 공중합체에 대한 분산제로서 기능한다. DPOD에 요구되는 한 측면은 도 1

에 도시된 것과 같은 열 처리이다. 기재(예를 들어, 종이, 유리, 알루미늄 등)를 표 2에 열거된 분무 조건을 사용하여 제제로 분무한다. 기재가 균일하게 코팅된 후, 그것은 또한 표 2에 나타난 조건 하에서 가열된다. DPOD 필름이 기재 상에 캐스팅될 때, 본질적으로 DPOD 필름의 표면은 친수성 PRIMACOR 공중합체 성분이 풍부하다. 샘플이 소수성이도록, AFFINITY 공중합체는 표면에 있어야 한다. 따라서, 상 반전으로 알려진 공정은, 표면이 AFFINITY 공중합체가 풍부하고 PRIMACOR 공중합체가 내향 배향되도록 DPOD의 2개의 상을 배향하도록 요구된다. 상 반전은 시간, 온도 및 다른 인자들에 따라 달라지며, 따라서 코팅이 소수성을 갖도록 임의의 DPOD 함유 코팅의 엄격한 열처리를 필요로 하였다.

[0085] 도 2a 내지 도 2d는 상 반전 공정을 보다 상세히 도시한다. 도 2a는 DPOD 상 분리 순서를 보여준다: (i) 수용액 중 DPOD, (ii) 실온에서 경화된 DPOD 필름, (iii) 온화한 열 처리 후 (30분, 100°C) DPOD 필름, (iv) 중간 열 처리 후 (5분, 165°C) DPOD 필름, 및 (v) 엄격한 열 처리 후 (5분, 200°C) DPOD 필름. 도 2b (ii) 내지 (v)의 SEM 이미지들, 도 2c의 x-선 광전자 분광학(XPS) 스펙트럼 및 도 2d의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광학 스펙트럼은 DPOD 필름이 도 2a (ii) 내지 (v)와 동일한 열 처리를 거치는 상 분리 공정 동안 DPOD 필름을 도시한다. 각각의 SEM 이미지에서의 스케일 바는 2 μm이다.

[0086] 피브릴화 셀룰로오스(Fibrillated Cellulose)

[0087] 나노-피브릴화 셀룰로오스(NFC)를 상하이 대학교(SU)에서 생산하였으며, 100nm 내지 5 μm의 특성 섬유 직경을 가진다. 수소 결합을 제거하는 공정으로 SU에서 NFC를 처리하여 셀룰로오스 피브릴이 궁극적으로 기재를 가로질러 매끄러운 필름을 형성하도록 서로 정렬되지 않는다. 대신, 상기 공정은 NFC 피브릴이 무작위로 배향되게 한다. 목화로부터 유래된, 마이크로/나노-피브릴화 셀룰로오스(MNFC)를 노스캐롤라이나 주립 대학교 College of Textiles에서 수용액(3중량% 고형분)의 형태로 생산하였다. MNFC의 피브릴은 약 100nm 내지 10 μm 범위의 특성 직경, 및 수백 마이크로미터의 특성 길이를 갖는다.

[0088] 결정질 셀룰로오스(Crystalline Cellulose)

[0089] Sigma Aldrich로부터 얻은 미정질 셀룰로오스(MCC; 분말, 20 μm, Cat. 번호: 310697)은 20 μm의 특성 직경을 갖는다. 표면은 거칠고 불균일하지만, 나노 거칠기를 표면에 도입하는 정도까지 그러하지는 않다. 받아들인 상태의 MCC는 프로브 초음파처리에 의해 더 작은 크기로 분해될 수 있으며, 이는 또한 성분을 용액에 분산시키는 데 도움을 줄 수 있다.

[0090] 리코포듐(Lycopodium)

[0091] Sigma Aldrich로부터 얻은 리코포듐(Cat. 번호: 19108)을 MCC 대신 필러로서 사용하여 복합재 코팅을 자기 세척하게 한다. 일단 기재 상에 분사되면, 리코포듐을 함유하는 코팅은 MCC를 갖는 코팅보다 상당히 더 양호한 발수성을 보여준다. 리코포듐 입자(스포어)는 직경이 약 20 μm이지만(MCC의 크기와 유사함), (SEM에 도시된) 주 구조물로부터 돌출된 더 작은 리지형 다각형 구조(400 내지 600nm 두께)를 또한 특징으로 한다. 소수성의 증가는 리코포듐에 의해 제공되는 증가된 표면 거칠기에 기인한다.

[0092] PEMULEN 유화제

[0093] 아크릴산과 C10-C30 알킬 아크릴레이트의 음이온성 가교결합된 공중합체인 PEMULEN 1622 유화제를 Lubrizol Co.로부터 얻었다. 두드러진 팽윤 특성으로 인해, PEMULEN 유화제는 용액에 안정된 유화액을 생성할 수 있고, 건조 표면 상에 분사되면 최소 영역을 점유할 수 있다.

[0094] AKD 유화액

[0095] 알킬 케텐 이량체(AKD) 유화액을 Kemira Chemicals Inc.로부터 수용액에서 획득하였다 (FENNOSIZE KD 168N, 물 중 12.5중량% 고형분, 및 단지 물 중 11.2중량% AKD). AKD를 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (DADMAC)로 촉진하고, 유화액을 전분으로 안정화하였다. DPOD 함유 코팅과 유사하게, AKD를 함유하는 임의의 코팅은 또한 엄격한 열 처리를 필요로 하였다.

[0096] 절차

[0097] 표 1에 열거된 제제는 다음과 같이 제조되었다: 소수성, 중합체 성분(즉, 소수물질)을 필러 물질에 첨가하여 다음과 같이, 건조 기준으로 정의된 여러 규정된 질량 분율(φ) 중 하나를 달성하였고,

[0098]
$$\varphi = \frac{m_f}{m_f + x_h m_h}$$

[0099] 여기서 m_f 은 상기 제제에서 사용된 필러 물질의 질량을 나타내고, m_h 는 상기 제제에 사용된 소수성 용액 질량을 나타내고, x_h 은 소수성 용액의 유효 고형분 함량을 나타낸다. 본질적으로, 질량 분율(ϕ)은 (즉, 모든 물이 증발된 후) 제제 내의 고형분의 총량에 대한 필러 물질의 양의 비를 나타낸다. 예를 들어, 10g의 MCC 및 5g의 DPOD(물 중 42%)로 이루어지는 제제는 아래에 나타난 바와 같이 질량 분율을 가질 것이다.

[0100]
$$\phi = \frac{10}{10 + 0.42 * 5} = 0.192$$

[0101] 0 내지 1의 범위를 커버하기 위해 질량 분율을 선택하여 최적 질량 분율(즉, 최상의 소수성)을 찾았다. 주어진 질량 분율 및 규정된 고형분 함량(표 1에 열거)에 대해, 물(또는 일부 경우에, 수산화 암모늄 용액)을 적절한 양의 필러 물질에 첨가하였다. α -셀룰로오스 또는 리코포듐 함유 제제를 제외하고, 소수성 용액(예 DPOD, AKD, 등)은 그런 다음 물/필러 혼합물에 첨가하고, 이어서, 표 2에 나타난 조건 하에 욕 초음파처리되었다. α -셀룰로오스 또는 리코포듐 중 어느 하나를 함유한 제제의 경우, 물/필러 혼합물을 소수성 용액을 첨가하기 전에 프로브 초음파처리하였다.

[0102] 일단 제제가 만들어지면, 공기 브러시 분무기를 사용하여 기재 상에 분무하였다. 기재를 균일하게 코팅하기 위해 다수의 분무 패스(spray pass)를 필요로 하였는데, 따라서 각 분무 패스 사이에 히트 건을 사용하여 기재 상의 과량의 물을 증발시켰다. 이 공정은 최종 코팅의 무결성을 손상시킬 수 있는 임의의 탈습 효과로부터 표면의 질감을 보호하였다. 기재를 제제로 코팅한 후, 샘플을 핫 플레이트(hot plate)를 통해 열처리하였다. 일반적으로, 제제의 제조/혼합 조건, 분무 조건 및 가열 조건뿐만 아니라, 제조, 분무 및 가열 공정에 사용되는 장비가 표 2에 나타나 있다.

[0103] 유화액 공정

[0104] AKD- 및/또는 DPOD 함유 코팅과 연관된 엄격한 가열 공정으로 인해, 다양한 필러 재료와 함께 사용될 수 있는 소수화 중합체를 생성하는 다른 수단을 이용하였다. 수중 왁스형 유화액은 천연 왁스(예를 들어, 카르나우바 왁스, 비즈왁스 등) 또는 합성 왁스(저융점 폴리에틸렌 왁스, 예컨대 New Phase Technologies로부터 입수가 가능한 PERFORMALENE 폴리에틸렌 왁스)를 사용하여 제조되었으며, 이러한 유화액은 본질적으로 DPOD의 효과를 모델링한다. 여기서, 왁스 소수물질은 DPOD의 AFFINITY 공중합체 성분을 대체하는 역할을 한다. 수성 시스템에서 왁스를 안정화하는 데 사용되는 양친매성 중합체 유화제(PEMULEN 1622 유화제)는 DPOD의 PRIMACOR 공중합체 성분과 유사한 역할을 하였다.

[0105] 마지막 5개의 제제는 소수성 성분으로 왁스 유화액을 사용하여 제조하였고, 상이한 왁스를 사용하였지만, 유화액을 제조하는 공정은 동일하였다. 각 유화액을 제조하는 단계는 다음과 같았다:

- [0106] 1. 안정화제(예: PEMULEN 유화제)와 물을 용기(용기 A)에 결합하고, 오버헤드 교반기를 사용하여 200rpm으로 혼합을 시작한다. 이 공정은 또한 안정화제/물 혼합기를 연관된 왁스의 용점보다 높은 온도로 가열하는 동안 수행되어야 한다. 또한, PEMULEN 1622 유화제는 흡습성 분말이므로, 중합체의 완전한 수화를 보장하기 위해 수분 동안 서서히 첨가되어야 한다.
- [0107] 2. 별도의 용기 내의 열 왁스(용기 B).
- [0108] 3. 왁스가 용융되면, 용기 A에 붓는다.
- [0109] 4. 혼합 속도를 800rpm으로 높이고 열을 차단한다.
- [0110] 5. 용액 온도가 왁스의 용점 아래에 있을 때까지 계속 혼합한다.
- [0111] 6. 유화액을 아미노메틸 프로판올로 약 ~5-6의 pH로 중화시킨다. 이 단계는 PEMULEN 1622 유화제가 안정화 특성을 달성하는 데 필요하다.
- [0112] 7. 중화되면, 유화액이 취급하기에 충분히 차가워질 때까지 400rpm으로 계속해서 혼합한다.

[0113] 제제

[0114] 다음의 모든 제제는 방법 섹션 및 표 2에서 요약된 공정에 의해 제조되었다. 또한, 제제는 그들의 질량 분율, 고형분 함량, 사용된 물질, 및 가공 방법에 있어서 고유하였다. 각 제제의 조성은 표 3에 나타나 있고, 각 제제의 간단한 설명을 이하 제시한다. 여기서, 제제에 특정한 임의의 정보가 제시될 것이다.

[0115] 표 2. 각 제제에 대한 가공 방법

표 2

예	제제 ID	혼합		분무 ¹⁸		건조 공정 ¹⁹	
		유형	시간 (분)	압력 (psi)	코팅 중량(gs/m)	온도(°C)	시간 (분)
1	NFC-DPOD-09	초음파 목 ²⁰	20	30	~45	150	10
2	MNFC-DPOD-09	초음파 목	20	30	~45	150	10
3	MNFC-AKD-075	초음파 목	20	30	~45	150	10
4	MNFC-AKD-05-A4	초음파 목	20	30	~45	150	10
5	α-DPOD-085	초음파 프로브 ²¹	1	40	~45	165	5
6	α-DPOD-085-A05	초음파 프로브	1	40	~45	165	5
7	MCC-DPOD-09	초음파 목	10	30	~45	165	5
8	MCC-DPOD-09-A05	초음파 목	10	30	~45	165	5
9	MCC-AKD-09	초음파 목	10	30	~45	165	5
10	MCC-AKD-09-A4	초음파 목	10	30	~45	165	5
11	MCC-DPOD-AKD-05	초음파 목	10	30	~45	150	10
12	MCC-CW-085	오버헤드 믹서 ²²		30	~45	100	5
13	MCC-BW-085	오버헤드 믹서		30	~45	100	5
14	Lyco-CW-075	오버헤드 믹서 및 초음파 프로브		30	~45	100	5
15	Lyco-BW-075	오버헤드 믹서 및 초음파 프로브		30	~45	100	5
16	MCC-PF400-075	오버헤드 믹서		30	~45	165	20

[0116]

¹⁸ 기재들을 사이펀-피드 공기브러시 분무기(VL 분무기; VLT-3 분무 노즐; Paasche)로 분무하였다. 코팅이 적절한 커버리지를 보장하기 위해 다수의 패스를 요구함에 따라, 기재들을 분무 패스 사이에 히트 건(Model#: HL1810s; 세팅 III; STEINEL Professional)을 사용하여 가열하여 과량의 물을 제거하였다.

¹⁹ 핫 플레이트 - (CIMAREC 모델#: sp1313250Q; Thermo Scientific)

²⁰ Cole Parmer(모델#: 8891)

²¹ Vibra-cell VCX750 (13mm 프로브 직경; 80% 진폭; 모델#: VCX 750; Sonics & Materials, Inc.)

²² 프로펠러 교반기(4-블레이드형; 모델#: 0741000; IKA)를 사용하는 Eurostar 40 디지털 (모델#: 4444001; IKA)

[0117]

[0118] 표 3. 현재 제제의 조성, 단위 Wt. % *참고: 소수물질(들), 안정화제, 필러 등과 같은 제제에 사용된 물질은 표 1에 열거된다.

표 3

[0119]

예	제제 ID	소수물질 1	소수물질 2	안정화제	필러	pH 조절제	물
1	NFC-DPOD-09	0.3			2.7		97
2	MNFC-DPOD-09	0.3			2.7		97
3	MNFC-AKD-075	0.75		0.09	2.25		97
4	MNFC-AKD-05-A4	1.5		0.17	1.5	16.5	80.33
5	α-DPOD-085	0.71			1.7		97.57
6	α-DPOD-085-A05	0.71			1.7	3.02	94.58
7	MCC-DPOD-09	0.48			1.8		97.72
8	MCC-DPOD-09-A05	0.48			1.8	3.03	94.69
9	MCC-AKD-09	0.3			2.7		97
10	MCC-AKD-09-A4	0.3			2.7	29.1	67.9
11	MCC-DPOD-AKD-05	0.75	0.75		1.5		97
12	MCC-CW-085	0.45		0.02	2.55	0.004	96.98
13	MCC-BW-085	0.45		0.02	2.55	0.004	96.98
14	Lyco-CW-075	0.74		0.03	2.25	0.007	96.97
15	Lyco-BW-075	0.74		0.03	2.25	0.007	96.97
16	MCC-PF400-075	0.63		0.13	2.25	0.007	96.99

[0120] 천연 왁스(예를 들어, 카르나우바 왁스)를 사용하는 모든 유화액은 표 4에 나타난 조성을 갖도록 만들어졌다.

[0121] 표 4. 왁스 유화액의 조성

표 4

성분	이론적 중량%
물	87
PEMULEN 1622 유화제	0.5
왁스	12.5

[0123] *참고: 중화 공정에 사용되는 AMP의 양은, 용액으로 변화되는 PEMULEN 1622 유화제를 성공적으로 중화시키기 위해 충분한 AMP만 첨가되었다는 사실 때문에 여기에서 고려되지 않는다

[0124] 예 1

[0125] 상하이 대학교 (SU) 및 DPOD로부터의 나노-피브릴화 셀룰로오스(NFC)로 구성된다. 개념은 NFC에 의해 제공된 충분한 표면 거칠기와 DPOD의 낮은 표면 에너지가 초소수성 표면을 형성하기 전에 보고된 것과 유사한 방식으로 작용한다는 것이다. 그러나, 첨부된 SEM(도 5)에서 볼 수 있는 바와 같이, 피브릴은 반복적으로 결국 기재 상에 필름을 형성하였다. 이러한 코팅은 초소수성이 아니며($\theta < 150^\circ$), 대부분의 경우, 높은 접촉각 히스테리시스를 갖는다. 셀룰로오스에 의해 생성된 필름은 유리에 매우 부착성이 있었고, 내마모성이 상당히 있었다. 도 3은 또한 예 1 제제에 대한 질량 분율의 함수로서 접촉각 데이터를 보여준다.

[0126] 예 2

[0127] 예 2의 제제에 사용된 공정은 노스캐롤라이나 주립 대학교(NCSU)로부터의 MNFC를 사용하여 반복되었다. MNFC는 NFC를 대체하여 계층적 거칠기(즉, 마이크로- 및 나노-길이 규모 특징)를 생성하는 마이크로규모 치수를 추가하는 역할을 하였다. 계층적 거칠기 특징에도 불구하고(도 6 참조), 표면은 여전히 초소수성을 달성하지 못했다. 도 4는 또한 예 2 제제에 대한 질량 분율의 함수로서 접촉각 데이터를 보여준다. NFC 예와 유사하게, 이들 코팅은 내마모성이 상당히 있었다.

[0128] 예 3 및 4

[0129] MNFC의 뛰어난 표면 거칠기와 부착 특성에 영감을 받아, MNFC를 DPOD 이외의 중합체와 조합하여 초소수성 코팅을 생성하였다. 이번에 (예 3의 제제에 대해), 알킬 케텐 이랑체(AKD) 유화액은 제지 산업에서 소수화제로서 잘 작용하는 것으로 알려져 있으므로 선택되었다. 처음에, 이러한 왁스 제제는 기재에 잘 접촉되지 않아서, pH 조절제(이 경우에는, 수산화 암모늄)를 첨가하여 AKD와 반응시켜 더욱 작은 특징부(도 7 및 도 8 참조)를 형성하였고, 이는 코팅을 훨씬 더 내구성이 있게 만들었다. 도 7은 4M NH4OH 처리 후 예 3의 접촉각을 나타낸다. MNFC 질량 분율은 가로선 상에 도시되어 있고, 접촉각은 세로선 상에 주어지며, 여기서 둘 사이의 차이는 히스테리시스이다. 최저 히스테리시스는 0.5의 질량 분율로 된다. 도 8a 내지 도 8f는 각각의 이미지의 하부 우측에 도시된 규모(8 μm)에서의 MNFC-AKD에 대한 SEM 이미지를 제공한다. 도 8a 및 도 8d는 $\phi = 0$ 의 질량 분율로 제조된다. 도 8b 및 도 8e는 $\phi = 0.5$ 의 질량 분율로 제조된다. 도 8c 및 도 8f는 $\phi = 0.95$ 의 질량 분율로 제조된다. 도 8a 내지 도 8c는 물과 함께 제조되지 않지만, 도 8d 내지 도 8f는 4M NH4OH 용액에서 제조된다. NH4OH 처리 후, 도 8d에 도시된 바와 같이, 플레이트는 더 이상 두드러지지 않으며, 슬라이더 및 구상체가 표면을 덮는다. 구상체들의 특징을 이루는 작고 얇은 밝은 라인들은 높은 중형비를 가지며, 배향의 관점에서 이전 플레이트들에 대한 유사성을 가지지만, 더 작은 규모로 되어 있다. 이 제제(예 4)의 경우, 4M 수산화 암모늄 (NH₄OH) 용액을 물 대신 MNFC에 첨가하였음을 주목하는 것이 중요하다. 그런 다음, AKD 유화액을 MNFC/NH₄OH 혼합물에 첨가하여 표 3에 열거된 조성을 달성하였다.

[0130] 예 5 및 6

[0131] 상기 예에 사용된 MNFC를 Sigma-Aldrich로부터 입수한 α-셀룰로오스(α)로 대체하였다 (예 5). 목표는 NFC 또는 MNFC 셀룰로오스 공급원의 화학적 처리와 관련된 임의의 모호성을 제거하기 위해 가장 순수한 형태의 셀룰로오스, α-셀룰로오스를 사용하는 것이었다. 이 공정은 DPOD 기능성을 증가시키고, 제제로 코팅된 표면이 초소수성으로 되게 하였다. 또한, NFC 및 MNFC 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 필름의 형성을 피함으로써, 개별적인 셀

를로오스 입자들이 훨씬 더 양호한 소수성에 기여하였다. 그러나, 셀룰로오스 입자로 스위칭할 때, 표면의 내구성을 상실하였다. 내구성의 감소는 수산화 암모늄의 첨가에 의해 극복될 수 있다. 여기서, 0.5M 수산화 암모늄 용액을 α-셀룰로오스에 첨가하고 이어서 프로브 초음파 처리하였다. 그런 다음 DPOD를 α/NH₄OH 혼합물에 첨가하여 다른 독특한 제제를 만들었다(예 6).

[0132] 예 7 및 8

[0133] 예 5의 제제를 위한 동일한 공정은, α-셀룰로오스 대신, Sigma-Aldrich로부터 입수가 가능한 미정질 셀룰로오스(MCC)를 사용하여 이용되었다. MCC는 α-셀룰로오스보다 작은 입자 크기를 가져서, 그 목표는 셀룰로오스 입자의 크기를 낮춤으로써 소수성을 증가시키려는 희망을 가지고 MCC를 사용하는 것이었다. 여기서, 예 7의 코팅은 전반적으로 양호한 초소수성을 나타내었지만, 이들은 높은 접촉각 히스테리시스(~30°)를 가졌다. 유사한 방식으로, 수산화 암모늄을 이 제제에 첨가하여 다른 독특한 제제를 만들었다(예 8). 이 공정은 내구성을 증가시키고 원래 예 7의 코팅의 점착성을 감소시키는 데 도움이 되었다. 여기서, 0.5M 수산화 암모늄(NH₄OH) 용액을 물 대신 MCC에 첨가하였다. 그런 다음, DPOD를 MCC/NH₄OH 혼합물에 첨가하여 표 3에 열거된 조성을 달성하였다. 도 9는 예 7(좌측 칼럼) 및 예 8(우측 칼럼)의 SEM 이미지의 코팅 형태를 도시한다. 이미지(i, ii)는 실온(RT)에서 경화되었고 상 반전을 허용하기에 충분한 온도 또는 시간이 없는 MCC-DPOD 코팅이다(즉, 구상체의 존재). 이미지(iii, iv)를 165°C에서 5분 동안 열 처리하였고, 이는 코팅을 완전히 상 반전시키기에 충분한 처리였다. 도 10은 0M MCC:DPOD 제제 및 0.5M MCC:DPOD의 제제에서 MCC의 질량 분율(ϕ)의 함수로서 겉보기 수접촉각(θ^*)을 도시한다.

[0134] 예 9 및 10

[0135] 초소수성은 MCC:DPOD 복합물로 달성되었지만, DPOD의 요구되는 상 분리 공정은 지루하고 에너지 소모적이었다. 따라서, 알킬 케톤 이량체(AKD)는 MCC와 AKD로부터 만들어진 복합 코팅이 높은 수준의 열 처리를 필요로 하지 않을 것이라는 희망을 가지고 DPOD에 대한 대안으로서 사용되었다. MCC:AKD 복합 코팅은 MCC:DPOD 복합 코팅의 제조에 사용된 것과 동일한 방법을 사용하여 다양한 질량 분율로 제조되었다. MCC:AKD 코팅은 $\phi > 0.6$ 에 대해 초소수성이고, 질량 분율(ϕ) = 0.9에서 최고의 성능을 나타내는 것으로 밝혀졌다(도 11 참조). MCC:DPOD 코팅과 유사하게, MCC:AKD 복합 코팅(예 9)의 소수성은 수산화 암모늄(물 중 4M; 예 10)의 첨가로 개선되었고 그들의 내구성(즉, 더 양호한 점착력)을 개선하였음을 발견하였다.

[0136] 예 11

[0137] DPOD(내구성) 및 AKD(소수성)를 사용하는 데 이점이 있기 때문에, MCC와 조합된 둘의 조합은 높은 내구성을 갖는 초소수성 표면을 생성한다. 이러한 표면들은 초소수성 성능에 도달하는 데 필요한 셀룰로오스를 훨씬 덜 필요로 하여, 수성이면서 가공과 분무를 더욱 쉽게 한다. pH 처리는, DPOD가 NH₄OH 첨가의 주요 이점인 AKD의 기재 부착을 개선하기 위해서 이미 작용하고 있으므로, 불필요하게 된다. 도 12는 MCC:DPOD:AKD 코팅에 대한 전진 및 후퇴 접촉각 측정을 나타낸다(예 11).

[0138] 예 12 및 13

[0139] 전술한 유화액 공정을 사용하여 카르나우바 왁스 및 비즈왁스 유화액을 제조하고 최종적으로 소수성 성분으로 사용하였다. 예 12는 MCC(필러 물질로서 사용됨) 및 PEMULEN 1622 유화제로 안정화된 카르나우바 왁스 유화액을 포함한다. 카르나우바 왁스 유화액을 비즈왁스 유화액(또한 PEMULEN 1622 유화제로 안정화됨)으로 교체하여 예 13 제제를 제조하였다. 표 1에서 알 수 있는 것처럼, 예 12 제제는 $\theta = 150^\circ$ 와 25° 의 CAH를 갖는 2개의 천연 왁스 시스템의 더 양호한 소수성 특성을 가졌다. 예 13 제제는 높은 접촉각을 가졌지만, 카르나우바 왁스를 함유하는 제제보다 덜 소수성이었다.

[0140] 예 14 및 15

[0141] 이전의 두 제제와 유사하게, 이들 제제는 또한 카르나우바 왁스 및 비즈왁스 유화액을 사용하였다. 그러나, MCC를 필러 물질로서 사용하여 표면 질감을 제공하는 대신, 리코포뎀을 사용하였다. 리코포뎀은 분쇄된 소나무로부터 유래된 스포어형 입자이며, MCC와 유사한 특성 크기를 갖는다. MCC와 리코포뎀 간의 한 가지 차이점은, 리코포뎀이 더 작은 길이 규모의 특징부를 갖는다는 것이다. 이러한 더 작은 특징부는 이들 제제로 만들어진 코팅의 소수성을 크게 증가시켰다. 도 13은 (a) 카르나우바 왁스 및 (b) 비즈왁스를 갖는 리코포뎀의 주사 전자 현미경 이미지를 도시한다. 예 14 및 예 15 제제 모두 높은 수접촉각(162° 이상)과 매우 낮은 접촉각 히스테리시스($<5^\circ$)를 가지며, 예 14 제제가 약간 더 양호하게 수행되지만, 제제는 모두 초소수성이다. 또한, 이들 제제 모두

최적의 질량 분율을 위한 범위를 갖는데, 이는 리코포듐이 소수성이라는 사실에 기인한 것이라는 점에 주목하는 것이 중요하다. 도 14는 리코포듐 및 천연 왁스 코팅에 대한 접착각 데이터를 도시한다.

- [0142] 예 16
- [0143] 전술한 유화액 공정을 사용하여, PERFORMALENE 폴리에틸렌 왁스 유화액을 제조하고 최종적으로 소수성 성분으로 사용하였다. 예 16의 제제는 MCC(필러 물질로서 사용됨) 및 PEMULEN 1622 유화제로 안정화된 PERFORMALENE 400 폴리에틸렌 왁스 유화액을 포함한다. 표 4와 반대로, 이 용액에서의 PEMULEN 1622 유화제 대 왁스의 비는 1:5였고, 이는 어느 정도 감소될 수 있다. 도 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 후퇴 각도는 코팅에 걸쳐 소정의 위치에서 부재하였으며, 이는 왁스가 발수성이면서, 표면 상의 PEMULEN 1622 유화제 함량은 너무 커져서 용해되기 시작한다는 것을 나타낸다. 이 함량을 감소시키는 것은 낮은 히스테리시스를 구현하는 데 중요하다.
- [0144] 제1 특정 측면에서, 초소수성 표면은 조성물로 처리된 기재를 포함하며, 상기 조성물은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μ m 범위의 크기의 식물계 요소인, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.
- [0145] 제2 특정 측면은 제1 측면을 포함하고, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화된 셀룰로오스를 포함한다.
- [0146] 제3 특정 측면은 제1 및/또는 제2 측면을 포함하고, 상기 식물계 요소는 리코포듐을 포함한다.
- [0147] 제4 특정 측면은 제1 내지 제3 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분은 중합체이다.
- [0148] 제5 특정 측면은 제1 내지 제4 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분은 폴리올레핀, 천연 왁스, 또는 합성 왁스를 포함한다.
- [0149] 제6 특정 측면은 제1 내지 제5 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 천연 왁스는 카르나우바 왁스 또는 비즈왁스이다.
- [0150] 제7 특정 측면은 제1 내지 제6 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 합성 왁스는 폴리올레핀 왁스이다.
- [0151] 제8 특정 측면은 제1 내지 제7 측면 중 하나 이상을 포함하고, 유화제를 더 포함한다.
- [0152] 제9 특정 측면은 제1 내지 제8 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분은 올레핀과 아크릴산의 공중합체를 포함한다.
- [0153] 제10 특정 측면은 제1 내지 제9 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분은 알킬 케텐 이량체 (AKD) 유화액을 포함한다.
- [0154] 제11 특정 측면은 제1 내지 제10 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 조성물은 휘발성 유기 화합물이 없다.
- [0155] 제12 특정 측면은 제1 내지 제11 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분 및 식물계 요소는, 분산액의 중량을 기준으로 약 0.1% 내지 약 10.0%의 양으로 존재한다.
- [0156] 제13 특정 측면은 제1 내지 제12 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 기재는 부직포 웹 또는 티슈 제품이다.
- [0157] 제14 특정 측면에서, 초소수성 표면은 조성물로 처리된 기재를 포함하며, 상기 조성물은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μ m 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스를 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.
- [0158] 제15 특정 측면은 제14 특정 측면을 포함하고, 상기 소수성 매트릭스 성분은 중합체, 폴리올레핀, 천연 왁스, 또는 합성 왁스이다.
- [0159] 제16 특정 측면은 제14 및/또는 제15 측면을 포함하고, 상기 천연 왁스는 카르나우바 왁스 또는 비즈왁스이다.
- [0160] 제17 특정 측면은 제14 내지 제16 측면 중 하나 이상을 포함하고, 상기 합성 왁스는 폴리올레핀 왁스이다.
- [0161] 제18 특정 측면은 제14 내지 제17 측면 중 하나 이상을 포함하고, 유화제를 더 포함한다.
- [0162] 제19 특정 측면에서, 일회용 흡수 용품은 표면을 갖는 기재를 포함하고, 상기 표면은 불소가 없는 소수성 매트릭스 성분; 100nm 내지 100 μ m 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 마이크로- 및 나노-피브릴화 셀룰로오스를 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하는 조성물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 성분은 수성

분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타낸다.

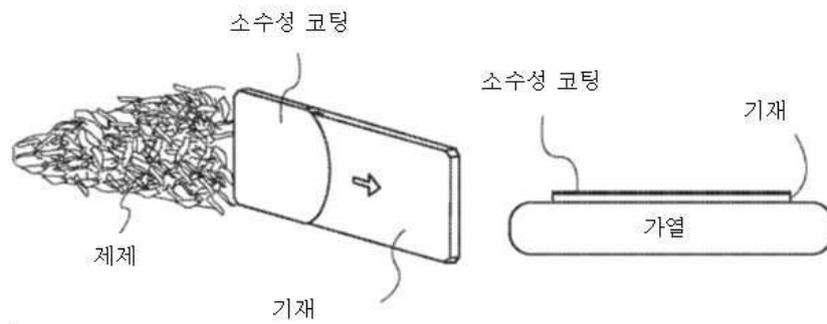
[0163] 제20 [특정 측면은 제19 측면을 포함하고, 상기 기재는 부직포 웹 또는 티슈 제품이다.

[0164] 본 명세서에서 언급하는 모든 문헌들은, 관련 부분에서 참고로 인용되며, 임의의 문헌을 언급하는 것을 그 문헌이 본 개시에 관한 종래 기술임을 인정하는 것으로 해석해서는 안 된다. 본 명세서의 용어의 임의의 의미나 정의가 참고로 인용되는 문헌에서의 동일한 용어의 임의의 의미나 정의와 충돌하는 경우, 본 명세서에서 그 용어에 지정된 의미나 정의가 지배한다.

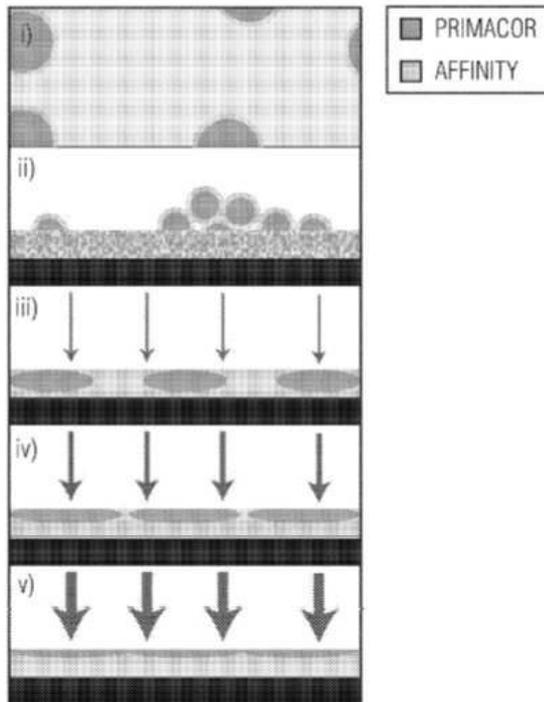
[0165] 본 개시물의 특정 측면들이 예시되고 기술되었지만, 본 개시의 다양한 사상과 범위로 부터 벗어나지 않고서 다른 변경과 수정이 행해질 수 있다는 것은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 첨부된 청구범위에서 본 개시의 범위 내에 있는 이러한 모든 변경과 수정을 포괄하도록 의도된다.

도면

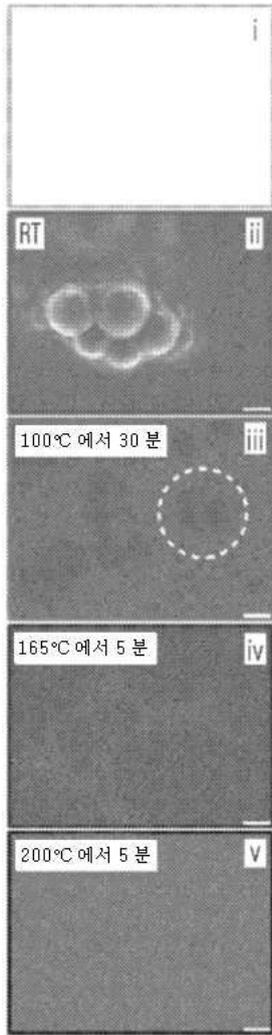
도면1



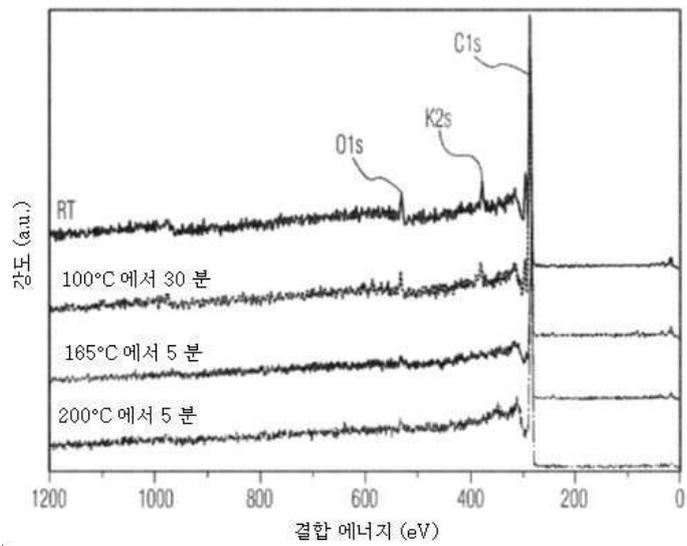
도면2a



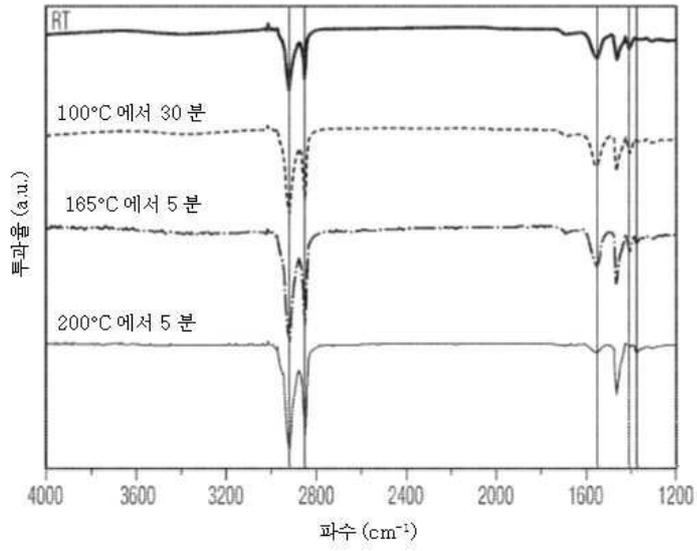
도면2b



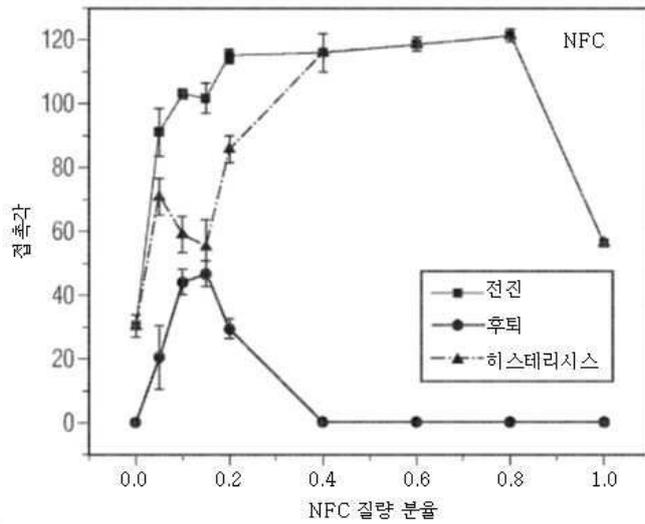
도면2c



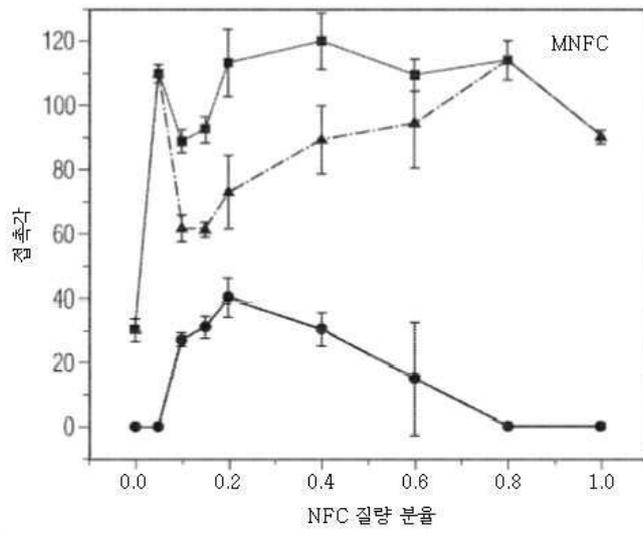
도면2d



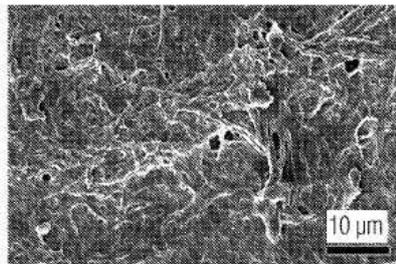
도면3



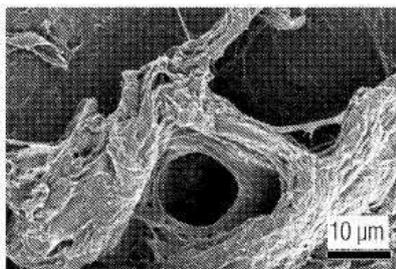
도면4



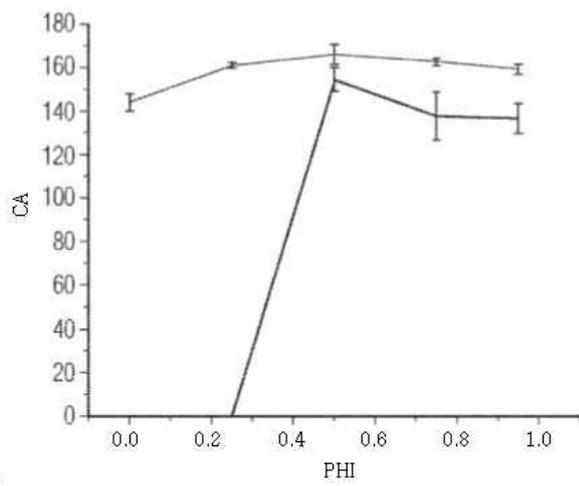
도면5



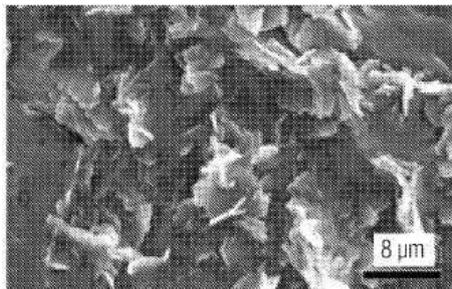
도면6



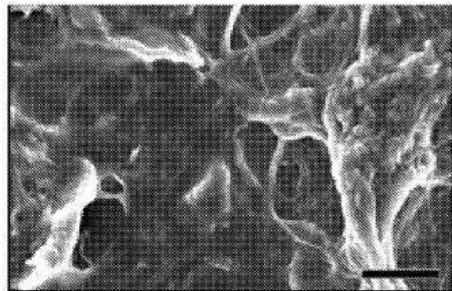
도면7



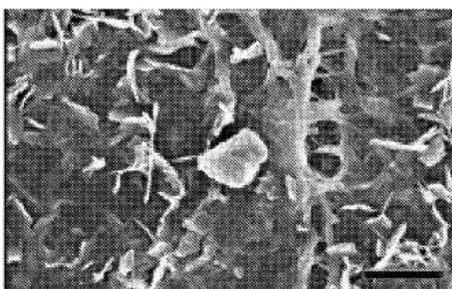
도면8a



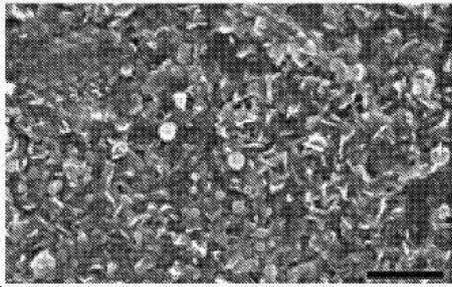
도면8b



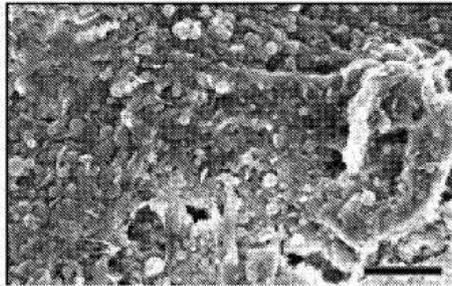
도면8c



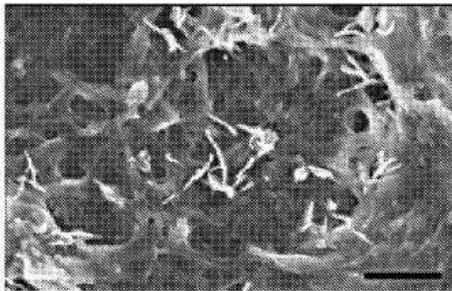
도면8d



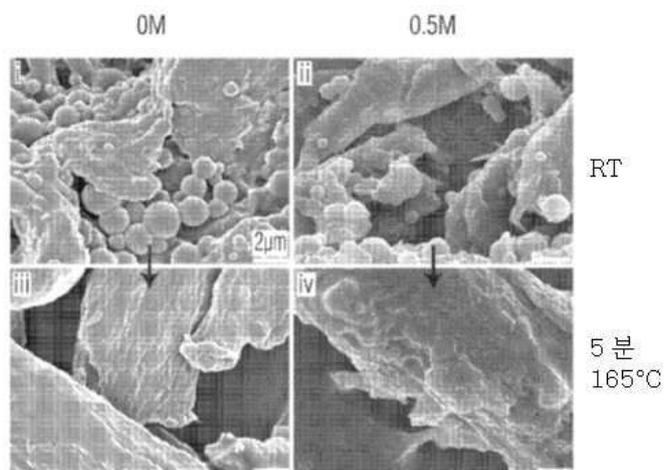
도면8e



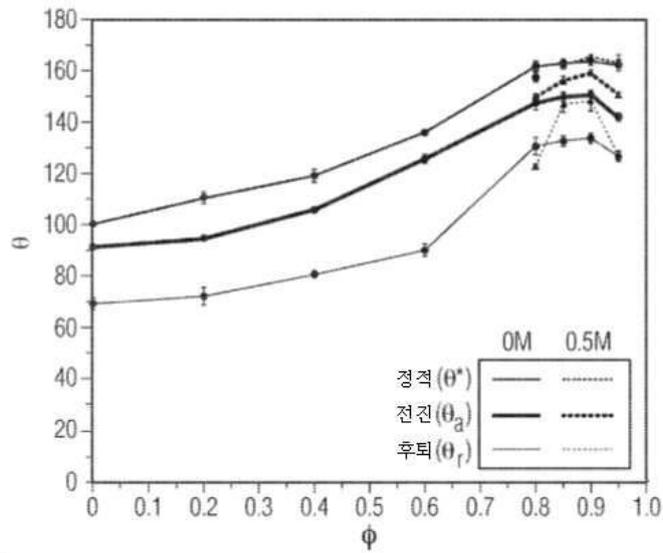
도면8f



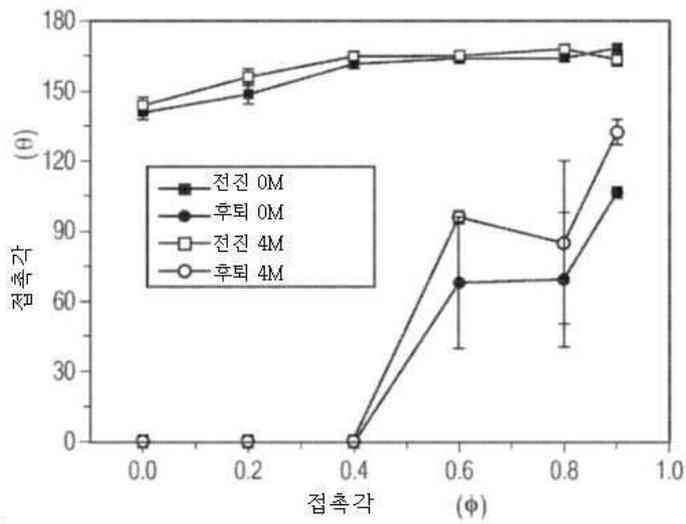
도면9



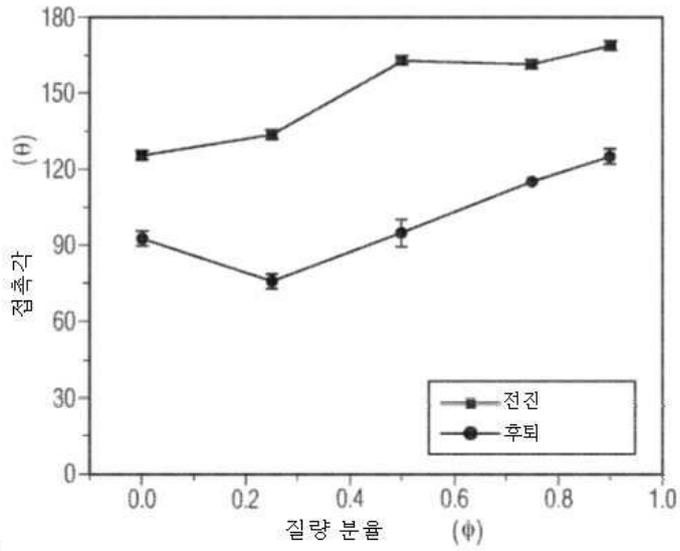
도면10



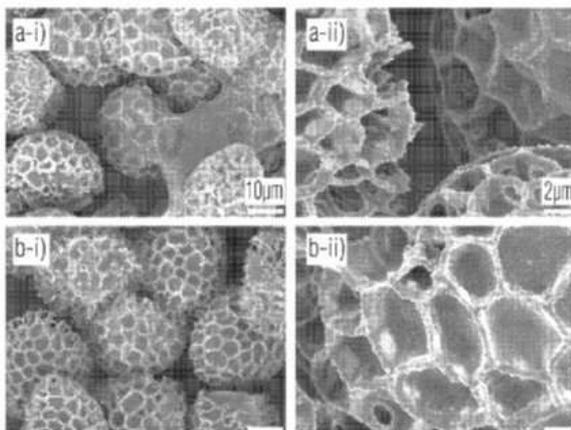
도면11



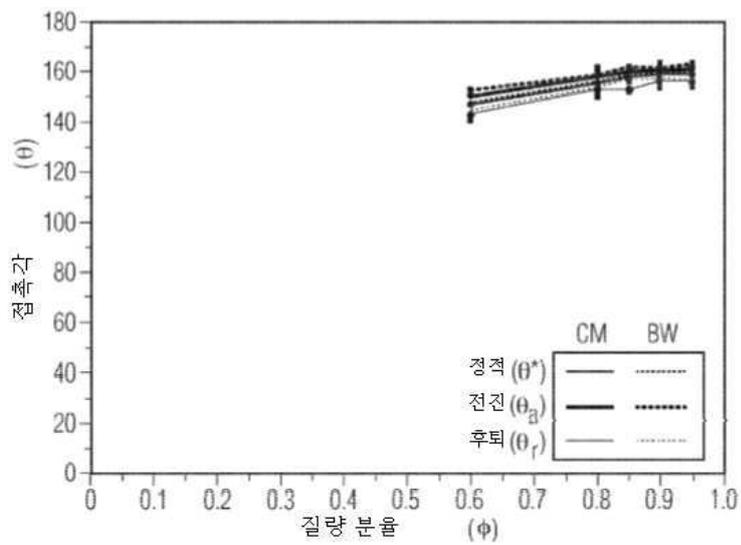
도면12



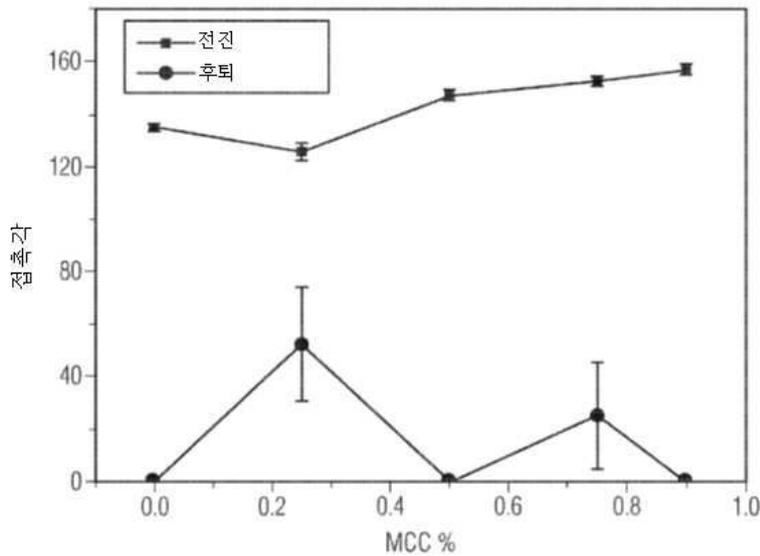
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

조성물로 처리된 기재를 포함하는 초소수성 표면으로, 상기 조성물은,

불소가 없는 소수성 매트릭스 성분;

100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 리코포듐을 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타내는, 초소수성 표면.

【변경후】

조성물로 처리된 기재를 포함하는 초소수성 표면으로, 상기 조성물은,

불소가 없는 소수성 매트릭스 성분;

100nm 내지 100 μm 범위의 크기의 식물계 요소이고, 상기 식물계 요소는 리코포듐을 포함하는, 필러 입자; 및 물을 포함하고, 여기서 상기 소수성 매트릭스 성분은 수성 분산액 내에 있고, 여기서 상기 표면은 150° 이상의 수접촉각을 나타내는, 초소수성 표면.