



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월24일

(11) 등록번호 10-1495112

(24) 등록일자 2015년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 3/18* (2006.01) *C09D 183/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0022716  
 (22) 출원일자 2013년03월04일  
 심사청구일자 2013년03월04일  
 (65) 공개번호 10-2014-0108877  
 (43) 공개일자 2014년09월15일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008050419 A  
 US4013627 A  
 KR1020100087224 A  
 JP2006083211 A

(73) 특허권자  
 주식회사 씨트리  
 경기도 남양주시 경강로 27 (일패동)  
 (72) 발명자  
 유정복  
 강원도 춘천시 동면 만천로 242 현대아이파크 10  
 7동 1402호  
 옥덕수  
 서울특별시 강서구 화곡로 26가길 43-17 (화곡동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김윤배

전체 청구항 수 : 총 7 항

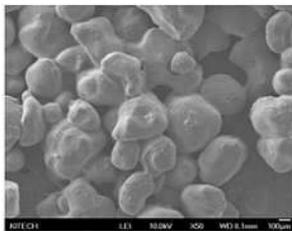
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성 복합 소재 및 이의 제조방법**

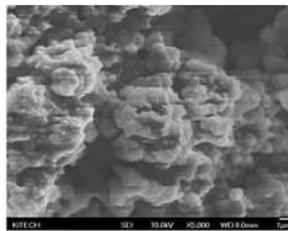
**(57) 요약**

본 발명은 고체 타입의 암모늄 계열의 이온성 액체에 무기물을 코팅하여서 된 무기층이 피복된 유-무기 복합 입자로 구성된 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성 복합 소재 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

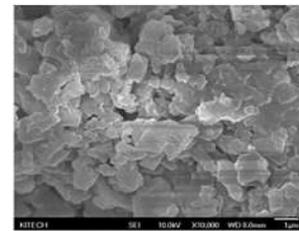
**대표도** - 도2



TMA-Cl



TMA-Si



TMA-Si-Rf<sub>4</sub>

(72) 발명자

**장진영**

경기 남양주시 강변북로 922, (지금동)

**장국진**

전남 광양시 중마로 230, 104동 1805호 (중동, 무등파크아파트)

**주소경**

경기도 성남시 분당구 미금로 216, 청솔주공아파트 903동 1503호 (금곡동)

**황태섭**

충남 천안시 서북구 봉정로 366, 104동 904호 (두정동, 한성3차필하우스)

**김완주**

서울 중구 소공로 46, 쌍용남산플래티늄 A동 1103호 (회현동2가)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

이온성 액체에 무기물이 피복된 고체 타입의 유·무기 복합 입자로 구성된 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재이며, 이온성 액체는 암모늄계 양이온이 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 테트라도데실암모늄 클로라이드이고 음이온은 할로젠족을 갖고 무기물은 테트라에틸오르소실리케이트 또는 실리카인 것을 특징으로 하는, 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 유-무기 복합 입자는 불소 화합물로 개질된 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 불소 화합물은 불화실리콘인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재.

**청구항 7**

이온성 액체를 준비하는 단계 및 상기 이온성 액체에 무기물을 코팅하여 무기층이 피복된 유·무기 복합 입자를 제조하는 단계로 이루어지며, 이온성 액체는 암모늄계 양이온이 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 테트라도데실암모늄 클로라이드이고 음이온은 할로젠족을 갖고 무기물은 테트라에틸오르소실리케이트 또는 실리카인 것을 특징으로 하는, 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 유·무기 복합 입자는 추가로 불소 화합물로 개질시키는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 불소 화합물은 불화실리콘인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법.

**청구항 13**

제7항에 있어서, 상기 무기물을 코팅하는 단계는 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 산성 또는 염기성 분위기 하에서 반응시켜서 수행하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성 표면을 가지는 복합 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 이온성 액체의 표면에 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS: Tetraethyl orthosilicate) 코팅을 하고, 불소 화합물인 노나플루오로헥실트리에톡시실란(Rf4)을 통하여 입자 소재를 합성하여 초발수성 및 발유성을 갖는 도료 입자소재로 적용할 수 있는 복합 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로, 발수성이란 물에 젖기 어려운 성질을 뜻하는 것으로서, 이 중에서도 초발수성 및 초발유성이란 해당 분야에서는 고체의 표면에 접촉한 물의 접촉각이 150° 이상, 오일 접촉각이 100° 이상인 경우로 알려져 있다.

[0003] 이러한 발수성은 자연 현상으로는 연꽃 잎에서 관찰될 수 있는데, 이는 연꽃 잎의 표면이 마이크로 크기의 돌기 또는 섬모로 덮여 있으며, 또한 왁스성분이 코팅되어 있기 때문에 나타나는 성질로서, 이러한 마이크로 구조의 표면특성에 의해 발수성을 나타내는 것을 로터스 효과(Lotus effect)라 한다.

[0004] 현재 해당 기술분야에서는 이러한 현상을 이용하여 발수성이 더욱 향상된 초발수성 표면을 제조하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 발수성을 부여하는 기술은 섬유산업(발수섬유), 토목/건축산업(발수도료), 조선산업(방오도료), 금속/기계/자동차 산업(부식방지 및 착상방지 도료 또는 코팅) 및 제지산업(내유가공) 등에 폭넓게 이용될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 기존의 발수 기술은 고체의 표면을 물리화학적으로 표면 개질 하여 고체의 표면에 물 또는 기름이 접촉하는 접촉각을 증가시키는 것이었으나, 초발수성을 좌우하는 변수는 표면의 물리화학적 물성뿐만 아니라 표면의 기하학적 구조도 중요한 인자라는 것이 밝혀졌다. 따라서 초기에는 표면에너지가 낮은 재료를 이용하여 표면을 처리하는 기술에 더하여 표면의 공간구조의 미세 제어가 동시에 요구되게 되었다.

[0006] 이러한 기술을 응용하여 발수성을 극대화하기 위한 기술로서 마이크로 내지 나노 크기의 돌기를 표면에 형성함으로써 발수성을 부여하는 표면 미세 패터닝 기술이 연구되어 왔다. 그러나, 이러한 표면 미세 패터닝 기술에 의하면 최대 170°에 달하는 높은 물 접촉각을 얻을 수 있으나, 이는 효율상 대면적 제품에 적합하지 않은 방식으로, 그 상용성이 현저히 떨어진다는 단점이 있다. 또한, 나노 리소그래피와 산소 플라즈마를 통한 드라이 에칭을 통해 표면을 미세 패터닝 함으로써 물의 접촉각을 극대화시키는 연구가 보고되어 있으나, 이는 대면적에 적용하기 어려운 한계가 있었다.

[0007] 이에 본 발명은 종래의 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로 내구성은 물론 물 및 오일 양측 모두에 우수한 초발수 및 초발유 성능을 가지는 도료입자로 적용할 수 있는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성 복합 소재를 제공하고자 하는데 그 목적이 있는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 한 구현 예에 의하면, 고체 타입의 이온성 액체에 무기물이 피복된 유·무기 복합 입자로 구성된 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재이다.

[0009] 상기에서 이온성 액체는 암모늄 계열, 예를 들면, 암모늄계 양이온의 테트라메틸암모늄 클로라이드부터 테트라

도데실암모늄 클로라이드까지의 이온성 액체 화합물을 가지며, 음이온은 할로겐족을 할로겐족을 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0010] 본 발명에서, 상기 무기물은 테트라에틸오르소실리케이트 또는 실리카인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기에서 유·무기 복합 입자는 불소 화합물, 예를 들면 알킬 사슬의 수소가 불소로 치환된 실란 화합물, 바람직하게는 노나플루오로헥실트리에톡시실란인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 다른 구현 예에 의하면, 고체 타입의 이온성 액체를 준비하는 단계 및 상기 이온성 액체에 무기물을 코팅하여 무기층이 피복된 유·무기 복합 입자를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 상기에서 이온성 액체는 암모늄 계열, 예를 들면 암모늄계 양이온의 테트라메틸암모늄 클로라이드부터 테트라도데실암모늄 클로라이드까지의 이온성 액체 화합물을 가지며, 음이온은 할로겐족을 할로겐족을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명에서 상기 무기물은 테트라에틸오르소실리케이트 또는 실리카인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기에서 유·무기 복합 입자는 추가로 불소 화합물, 예를 들면 알킬 사슬의 수소가 불소로 치환된 실란 화합물, 바람직하기로는 노나플루오로헥실트리에톡시실란으로 개질시켜서 되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 구현 예에 의하면, 상기 무기물을 코팅하는 단계는 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 특히 산성 또는 염기성 분위기하에서 반응시켜서 수행하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재는 고체 타입의 이온성 액체에 무기물을 코팅하여 무기층이 피복된 유·무기 복합 입자로 구성된 것으로 필요에 따라 상기 복합 입자의 표면을 불소로 개질시킨 것으로 초발수성 및 초발유성을 지속적으로 유지하며, 표면 기능성의 제어가 자유로운 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시 예에 의해 제조된 복합 소재의 물 및 오일에 대한 접촉각을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이온성 액체의 표면에 SiO<sub>2</sub> 및 불소 화합물로 개질시켜서 된 유·무기 복합 입자의 이미지이다.
- 도 3은 고체 표면에 본 발명에 따른 초발수성 및 초발유성 입자를 도포한 상태를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 고체 표면에 본 발명에 따른 초발수성 및 초발유성 입자를 도포한 상태를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 이온성 액체의 표면에 무기층 및 불소 화합물로 개질을 수행하는 공정을 반응식으로 표시한 개요도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 본 발명은 내구성은 물론 물 및 오일 양측 모두에 우수한 초발수 및 초발유 성능을 가지는 도료입자로 적용할 수 있는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성 복합 소재에 관한 것으로, 그 첫 번째 구현 예에 의하면, 고체 타입의 이온성 액체에 무기물이 피복된 유·무기 복합 입자로 구성된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명에서 무기물이 코팅된 복합 입자를 사용하는 이유는, 이러한 유·무기 코어/셸은 각각의 코어 및 셸의 물리적 특성을 함께 지니기 때문이다. 이에 따라 이들 복합 입자는 균일한 다공성 및 표면 특성을 가지게 된다.
- [0021] 상기 구현 예에서, 고체 타입의 이온성 액체로는 이에 한정하는 것은 아니지만, 암모늄 계열, 예를 들면 암모늄계 양이온이 테트라메틸암모늄 클로라이드부터 테트라도데실암모늄 클로라이드까지의 이온성 액체 화합물을 가지며, 음이온은 할로겐족을 갖는 것이 바람직하다.
- [0022] 그리고, 무기물로는 이에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 테트라에틸오르소실리케이트 또는 실리카를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명에 의하면, 필요에 따라 상기에서 유·무기 복합 입자를 이에 한정하고자 하는 것은 아니지만 불소 화합

물인 알킬 사슬의 수소가 불소로 치환된 실란 화합물, 바람직하기로는 노나플루오로헥실트리에톡시실란을 사용한다. 도 5의 합성공정도에서 보는 바와 같이 노나플루오로헥실트리에톡시실란의 알킬체인에 9개의 불소가 치환되어 있어 초발수 및 발유성을 구현 하는데 있어서 탁월한 효능이 있기 때문에 선택하여 사용하는 것이다.

[0024] 본 발명의 두 번째 구현 예에 의하면, 도 5의 합성공정에 나타난 바와 같이, 고체 타입의 이온성 액체를 준비하는 단계 및 상기 이온성 액체에 무기물을 코팅하여 무기층이 피복된 유·무기 복합 입자를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 초발수성 및 초발유성을 갖는 복합 소재의 제조방법이다.

[0025] 본 발명에서, 이온성 액체는 이에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 암모늄 계열, 예를 들면 암모늄계 양이온이 테트라메틸암모늄 클로라이드부터 테트라도데실암모늄 클로라이드까지의 이온성 액체 화합물을 가지며, 음이온은 할로겐족을 갖는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에서 상기 무기물로는 이에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 예를 들면 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS) 또는 실리카를 선택하여 사용하는 것이 바람직하며, 특히 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 이온성 액체 입자의 표면에 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 반응시키는 기법을 통해 실리카가 코팅된 복합입자(TMA/Si 입자)를 제조할 수도 있고, 이때, 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)의 농도는 이온성 액체 입자의 표면에 코팅되는 실리카층의 두께와 밀접한 연관이 있으며, 농도가 높을수록 코팅의 두께가 증가하게 된다.

[0027] 본 발명에 의하면, 유·무기 복합 입자는 이에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 추가로 불소 화합물로 개질시킬 수 있다. 예컨대, 무기층이 코팅된 복합 입자(TMA/Si 입자)와 불소 화합물을 반응시키면, 복합 입자(TMA/Si 입자)의 표면에 불소 말단기가 도입되고, 표면 에너지가 극히 낮은 불소의 물리화학적 특성으로 인해 발수성이 극대화되는 효과를 나타낸다. 불소 화합물로는 알킬 사슬의 수소가 불소로 치환된 실란 화합물, 예를 들면 노나플루오로헥실트리에톡시실란을 선택하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 다른 구현 예에 의하면, 상기 무기물을 코팅하는 단계는 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 필요에 따라 산성 또는 염기성 분위기 하에서 반응시켜서 수행할 수 있으며, 이온성 액체에 대한 무기물의 혼합비율은 1 : 1.5 내지 1 : 2.5의 범위로 하는 것이 바람직하고, 반응 용매로 증류수 : 에탄올의 혼합비율을 1 : 4 내지 1 : 6의 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 이하에서는 본 발명의 명확한 이해를 돕기 위해 구체적인 실시 예를 제시하기로 하나, 본 발명이 본 실시 예에 제한되는 것은 아니다.

**실시 예 1**

[0030] 테트라메틸암모늄 클로라이드 / SiO<sub>2</sub> 입자의 제조

[0031] 테트라메틸암모늄 클로라이드 500g을 5L의 둥근플라스크에 넣고 증류수 150ml와 에탄올 750ml 혼합용액을 넣고 교반하였다. 반응 온도를 70℃로 상승시킨 후, 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS, 98%) 1L를 투입하여 300rpm에서 24시간 교반하여 1차 개질을 하였다. 반응 생성물은 에탄올을 이용하여 3,000rpm에서 5분간 3회 원심 분리하여 불순물을 제거하였고, 얻어진 입자는 50℃ 진공 오븐에서 12시간 건조하여 실리콘 개질 입자를 얻었으며 시료량 5마이크로리터를 사용하여 측정된 물접촉각은 140° 이었다.

**실시 예 2**

[0032] 테트라메틸암모늄 클로라이드 / SiO<sub>2</sub> / R<sub>f</sub>4 입자의 제조

[0033] 500mL의 반응기에 테트라메틸암모늄 클로라이드/SiO<sub>2</sub> 입자 500g을 에탄올에 넣고 분산시켰다. 암모니아수를 이용해 pH를 11.8로 조절한 뒤 2차 개질을 하기 위해 실란 커플링제 노나플루오로헥실트리에톡시실란 1kg을 투입하고 pH 11.8, 40℃, 300rpm 에서 24시간 교반하였다. 반응 생성물은 에탄올을 이용하여 3000rpm 에서 5분간 3회 원심 분리하여 불순물을 제거하였고, 얻어진 입자는 50℃ 진공 오븐에서 12시간(overnight) 건조 하였다.

[0034] 실시 예 2의 물 및 기름에 대한 접촉각을 측정한 결과, 도 1에 나타난 바와 같이 물의 접촉각은 최대 152°, 오일 접촉각은 최대 101° 인 것으로 측정되었다.

[0035] 첨부 도면 중 도 1은 본 발명의 실시 예 1(실리카 코팅 입자)과 실시예 2(Rf4-처리 입자)에 의해 제조된 복합 소재의 물 및 오일에 대한 접촉각을 나타낸 것이고 도 1에서 「에폭시 단독」은 바탕(blank) 시험을 의미하는

것이다.

[0036] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에 따른 이온성 액체의 표면에 SiO<sub>2</sub> 및 불소 화합물로 개질시켜서 된 유·무기 복합 입자의 이미지(SEM 데이터)로서 왼쪽은 TMA-Cl[Tetramethylammonium chloride] 에 대한 FE-SEM(전자 현미경) 사진이며, 가운데가 TMA-Si[Tetramethylammonium Silicate] 에 대한 FE-SEM(전자 현미경)사진이고, 오른쪽이 TMA-Si-Rf4[Tetramethylammonium Silicate Nonafluoroethylethoxysilane]의 FE-SEM(전자 현미경) 사진이다.

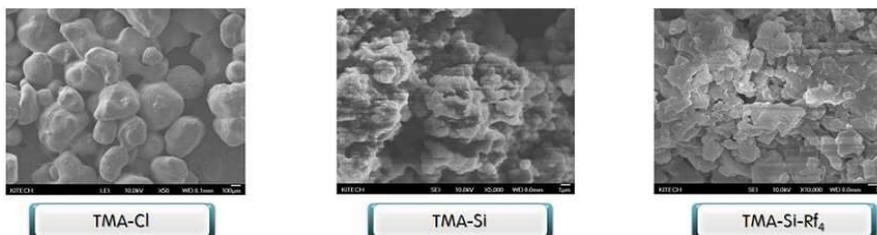
[0037] 도 3은 고체 표면에 본 발명의 실시예에 따른 초발수성 및 초발유성 입자를 도포한 상태를 나타내는 것으로 TMA-Si-Rf4[Tetramethylammonium Silicate Nonafluoroethylethoxysilane] 입자를 유리 시편 위에 도포한 후 백금으로 코팅 처리한 뒤 측면에서 상단 부분의 FE-SEM(전자 현미경) 사진이고, 도 4는 고체 표면에 본 발명의 실시예에 따른 초발수성 및 초발유성 입자를 도포한 상태를 나타내는 것으로 TMA-Si-Rf4[Tetramethylammonium Silicate Nonafluoroethylethoxysilane] 입자를 유리 시편 위에 도포한 후 백금으로 코팅 처리한 후 측면에서 중간 부분의 FE-SEM(전자 현미경) 측면사진이다.

도면

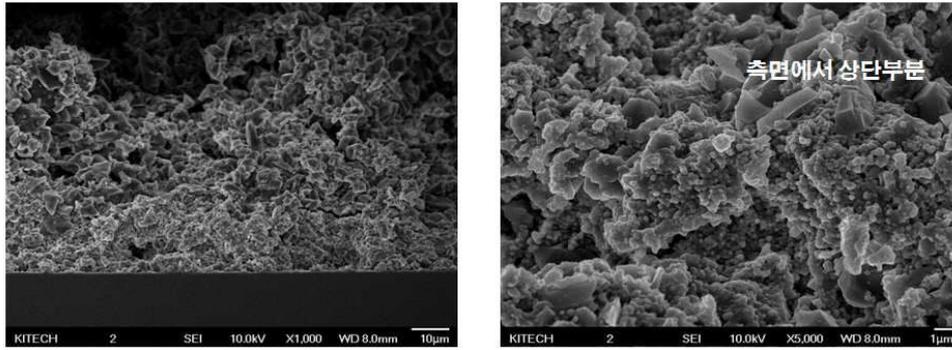
도면1

	에폭시층 단독	실리카 코팅 입자	Rf4-처리 입자
물 적하			
오일 적하 [CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]			

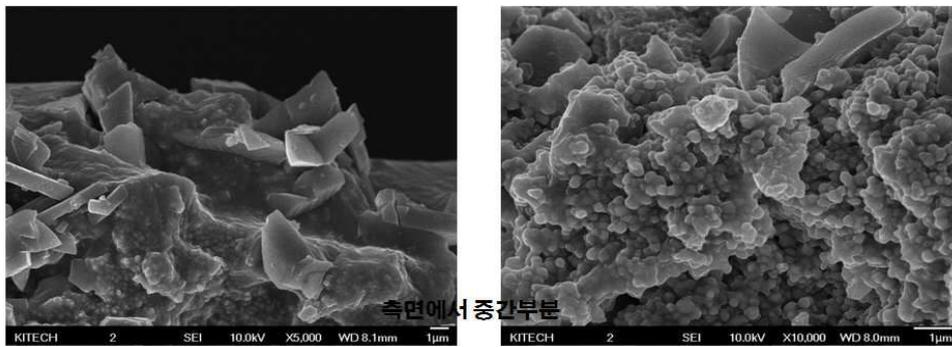
도면2



도면3



도면4



도면5

