(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월29일
(11) 등록번호 10-2116834
(24) 등록일자 2020년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/02 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
(21) 출원번호 10-2013-0036115
(22) 출원일자 2013년04월03일
심사청구일자 2018년03월27일
(65) 공개번호 10-2014-0120450
(43) 공개일자 2014년10월14일
(56) 선행기술조사문헌
JP2001187864 A*
KR1020050050597 A
US06261638 B1*
WO2013042278 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 동진쎄미켐
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
(72) 발명자
최승석
경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,
유재원
경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신우

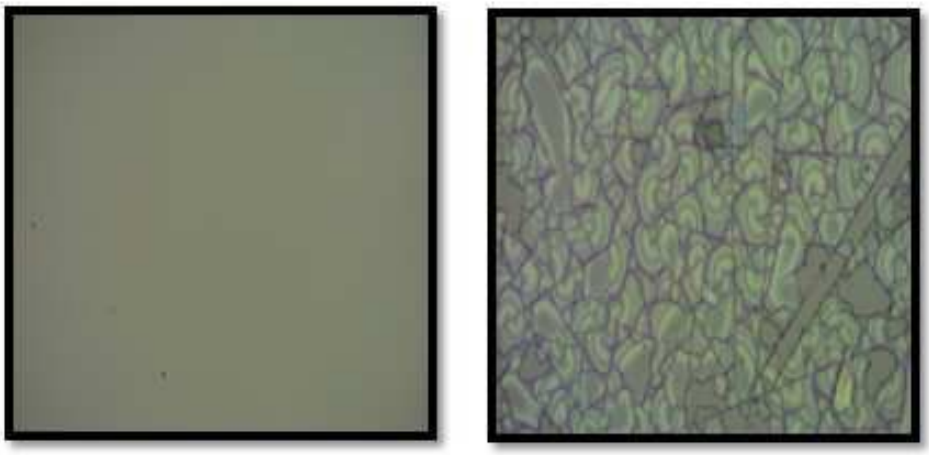
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 **비스-타입 실란화합물을 포함하는 코팅 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 비스-타입(Bis-type) 실란(silane)화합물을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것으로, 특히 보관 안정성이 높으며, 고투명, 고강도 코팅막을 형성시킬 수 있는 코팅 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 형성된 코팅막에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



실시예 1의 전구체 비교예 1의 전구체

(72) 발명자

김두식

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

남동진

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

박경민

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

오성연

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

명 세 서

청구범위

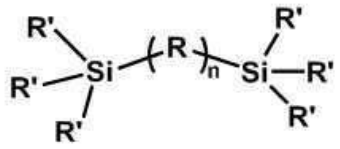
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비스-타입(Bis-type) 실란(silane)화합물; 및

산성 또는 염기성 수용액과 알코올의 혼합용매를 포함하며,

화학식 1의 Si-OH 비율이 전체 실란잔기 Si-R'의 50% 이상이고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;

n은 1 내지 20의 정수이고,

상기 수용액의 pH와 용매로 사용된 알코올이 하기 계산식 1에 따라 계산된 값이 0.001 내지 5의 범위를 만족하는 상관관계를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅조성물.

[계산식 1]

(100 g 수용액의 pH/알코올 사용량(g))× 100

청구항 2

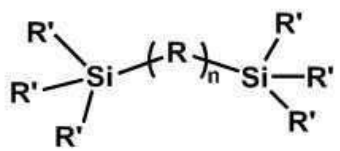
제1항에 있어서,

화학식 1의 Si-OH 비율이 전체 실란잔기 Si-R'의 98% 이상인 것을 특징으로 하는 코팅조성물.

청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 실란화합물을 산성 또는 염기성 수용액과 알코올의 혼합용매 속에서 교반시키며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기,

비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 적어도 2개 이상은 하이드록시기 또는 알콕시기며;

n은 1 내지 20의 정수이고,

상기 수용액의 pH와 용매로 사용된 알코올이 하기 계산식 1에 따라 계산된 값이 0.001 내지 5의 범위를 만족하는 상관관계를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅조성물의 제조방법.

[계산식 1]

(100 g 수용액의 pH/알코올 사용량(g))× 100

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수용액의 pH가 6.5 이하 또는 7.5 이상인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 계산식 1에 따라 계산된 값이 0.05 내지 2의 범위를 만족하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물의 제조방법.

청구항 7

제3항 기재의 방법에 따라 제조된 코팅 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제7항 기재의 코팅 조성물에 유기계 기능성 물질 0.005 내지 90 중량%를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 기능성 코팅 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기계 기능성 물질이 그래핀, 유기염료 또는 전도성 고분자인 것을 특징으로 하는 기능성 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제7항 기재의 조성물을 기재 위에 코팅하고 경화시켜 제조된 코팅막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 경화가 80 내지 500 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 코팅막.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 코팅막의 경도가 8H 이상인 것을 특징으로 하는 코팅막.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 코팅막의 투과도가 92% 이상인 것을 특징으로 하는 코팅막.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 코팅막의 면저항이 8.0 ohm/sq 이하인 것을 특징으로 하는 코팅막.

청구항 15

제10항 기재의 코팅막을 포함하는 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비스-타입(Bis-type) 실란(silane)화합물을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것으로, 특히 보관 안정성이 높으며, 고투명, 고강도 코팅막을 형성시킬 수 있는 코팅 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 형성된 코팅막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 용액공정을 통한 고강도 코팅막의 실현기술은 과학 및 산업수준의 발전과 함께 꾸준히 성장해 왔다. 특히, 유-무기 혼성화 소재의 개발을 통해 유기물의 기능성과 무기물의 고강도 특성을 함께 접목하고자 다방면의 연구가 진행되고 있으며, 가시적인 성과들이 곳곳에서 응용되고 있다.

[0003] 현재까지 가장 대표적인 용액공정용 고강도 코팅소재는 테트라에틸오쏘실리케이트(Tetraethylorthosilicate, TEOS)를 기반으로 한 실리콘(silicone) 용액 조성물이며, 용액공정을 통해 유리막과 유사한 표면경도를 구현할 수 있다는 것이 가장 큰 장점으로 부각되었다. 그러나 코팅용액의 안정성이 떨어지고, 경화과정에서 발생되는 큰 수축현상 등의 문제점으로 현재까지 산업전반에 크게 응용되지 못하고 있는 실정이다.

[0004] 이러한 문제점을 극복하고자, 저온 유리막 코팅 구조체에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중, 대한민국 특허출원 제2009-0019226호는 폴리실라잔(R_2SiNH)n을 개시하였다. 상기 실라잔 구조체는 저온에서 실리카 구조가 자연히 생성되어, 실리카 함량을 높이고 유리막의 고경도를 실현하는 화합물로서, 스프레이 코팅법 등을 통해 많은 분야에서 응용을 시도하고 있다. 하지만, 이러한 구조체는 합성 재현성 확보가 매우 어려우며, 상온 및 대기 중에서 안정성이 결여되어 보관과정에서 수많은 후처리 공정이 필수적으로 행해져야 하며, 이 단점은 물질 자체의 안정성뿐만 아니라 경제성의 결여로 이어져 응용분야에 크게 제약을 주게 된다. 위와 같은 문제점들로 인해 여타의 기능성 소재와 상용화가 어려우며, 장기안정성 및 보관안정성이 확보되기 힘들고, 따라서 현재는 제한적인 수준에서 응용이 이루어지고 있다. 이러한 제한적인 응용한계를 극복하기 위해, 새로운 용액공정용 고강도 화학구조체는 다음과 같은 사항들을 우선 고려하여 디자인 되어야 한다:

[0005] 1. 보관안정성이 뛰어난 화학구조를 가질 것. 하지만, 경화 공정 시에는 안정된 경화물로 변화할 것.

[0006] 2. 막 형성 후, 수분 흡수 등의 표면특성 변화를 최소화 할 것.

[0007] 3. 다양한 기능성 소재와의 상용성이 좋을 것.

[0008] 또한 제한 없는 응용을 위해서는 기능성 매개체와 높은 상용성을 구현하기 위해서는 뛰어난 용액 분산특성을 보여야 할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 용액 내에서 보관안정성이 높으며, 이후 경화 공정에서 매우 빠른 속도로 축합되며, 기능성 물질과 높은 상용성이 가지며, 고투명, 고강도 코팅막을 형성할 수 있는 코팅 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 코팅 조성물을 이용한 코팅막의 형성방법 및 상기 코팅막 형성방법에 의하여 형성된 코팅막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 코팅막을 포함하는 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

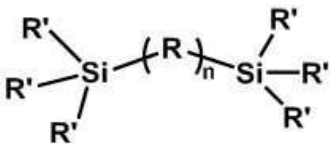
[0012] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

[0013] 하기 화학식 1로 표시되는 비스-타입(Bis-type) 실란(silane)화합물; 및

[0014] 산성 또는 염기성 수용액과 알코올의 혼합용매를 포함하며,

[0015] 화학식 1의 Si-OH 비율이 전체 실란잔기 Si-R'의 50% 이상인 것을 특징으로 하는 코팅조성물을 제공한다:

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 식에서,

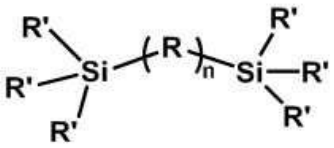
[0019] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0020] R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;

[0021] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0022] 본 발명은 또한 하기 화학식 2로 표시되는 실란화합물을 산성 또는 염기성 수용액과 알코올의 혼합용매 속에서 교반시키는 것을 특징으로 하는 코팅조성물의 제조방법을 제공한다:

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0027] R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으

로 이루어진 군에서 선택되며, 적어도 2개 이상은 하이드록시기 또는 알콕시기며;

[0028] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0029] 또한 본 발명은 상기 코팅 조성물의 제조방법에 의하여 제조된 코팅 조성물을 제공한다.

[0030] 또한 본 발명은 상기 코팅 조성물에 유기계 기능성 물질을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 기능성 코팅 조성물을 제공한다.

[0031] 본 발명은 또한 상기 코팅조성물 또는 기능성 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하고 경화시켜 제조된 코팅막을 제공한다.

[0032] 본 발명은 또한 상기 코팅막을 포함하는 물품을 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 코팅 조성물은 용액공정이 가능하며, 보관안정성이 뛰어나며, 경화시 고투과 및 고강도 특성을 나타낸다. 뿐만 아니라, 유기 기능성 물질 등과 혼용할 경우 높은 상용성을 보이고 뛰어난 물리적 특성이 구현된다. 또한 본 발명의 기능성 코팅 조성물이 산업전반에 적용될 경우 내열성 광감성 소재, 고굴절 특성을 이용한 유연기판 소재, 특수 필름 제조용 소재 등 다양한 분야에서 널리 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 코팅 조성물의 TGA 열분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 코팅 조성물을 경화한 후 표면을 현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

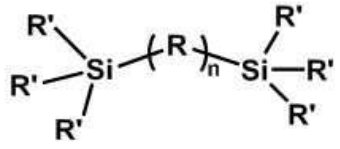
[0035] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0036] 본 발명의 코팅 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 비스-타입(Bis-type) 실란(silane)화합물; 및

[0037] 산성 또는 염기성 수용액;과 알코올의 혼합용매를 포함하며,

[0038] 화학식 1의 Si-OH 비율이 전체 실란잔기 Si-R'의 50% 이상인 것을 특징으로 한다:

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0043] R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내

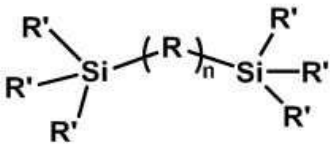
지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;

[0044] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0045] 바람직하기로는 화학식 1의 Si-OH 비율이 전체 Si-R'의 95% 이상인 것이 좋으며, 더욱 바람직하기로는 98% 이상인 것이 좋다. 이 경우 고강도의 코팅막 형성에 더욱 유리하다.

[0046] 상기 코팅 조성물은 하기 화학식 2의 비스-타입 실란 단량체를 산성 또는 염기성 수용액 내에서 용매로서 알코올과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0047] [화학식 2]



[0048]

[0049] 상기 식에서,

[0050] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0051] R'은 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 싸이올기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 적어도 2개 이상은 하이드록시기 또는 알콕시기며;

[0052] n은 1 내지 20의 정수이다.

[0053] 본 발명에 있어서, 안정한 코팅 조성물을 얻기 위해, 상기 산성 또는 염기성 수용액의 pH는 상기 단량체 1몰을 사용하였을 때, 100 g pH가 6.5 이하 또는 7.5 이상이고, 상기 수용액의 pH와 용매로 사용된 알코올이 하기 계산식 1에 따라 계산된 값이 0.001 내지 5의 범위를 만족하는 상관관계를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0054] [계산식 1]

[0055] (100 g 수용액의 pH/알코올 사용량(g))× 100

[0056] 본 발명에 있어서, 상기 계산식 1에 따라 계산된 값은 0.001 내지 5, 바람직하게는 0.05 내지 2의 범위를 만족하는 것이 좋다. 만약 상기 수용액의 pH가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 상기 계산식을 적용할 수 없다.

[0057] 또한 상기 산, 염기 및 알코올의 종류에는 제한이 없으며, 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이라도 사용될 수 있다.

[0058] 본 발명의 코팅 조성물에서 상기 단량체는 유-무기 혼성화 형태로 구성되어 있으며, 상기 R'로 표시된 알콕시기 또는 하이드록시기는 전구체 반응에 참여하고, 상기 R은 제조된 전구체의 경화과정에서 유기 브릿지로 작용하여 수축현상을 최소화시킴으로써 표면 물성을 개선시키는 역할을 한다. 뿐만 아니라 경화공정 후 코팅막으로 제조된 후에도 유기 브릿지와 실리콘의 전자 환경이 기존 TEOS나 실라잔에 비해 크게 안정되므로, 공정 이후에도 높은 안정성을 기대할 수 있는 구조이다.

[0059] 따라서 코팅 조성물 내에 Si-OH의 잔존율이 높은 본 발명에 따른 전구체는 비스-타입 실란의 Si-OH가 축합되지 않고, 안정한 상태로 존재하며, 이후 열에 의한 축합 경화과정에서 동시에 빠른 속도로 축합됨으로써 고밀도 및 고강도의 막을 제조할 수 있다.

[0060] 또한 본 발명은 상기 코팅 조성물에 유기계 기능성 물질을 더욱 포함하는 기능성 코팅 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 코팅 조성물은 다양한 유기계 기능성 물질과 우수한 상용성을 나타내므로, 본 발명의 기능성 코팅 조성물은 상기 비스-타입 실란 단량체를 주상(matrix) 바인더로서 포함하고, 기능성 물질로 유기계 기능성 물질을 더욱 포함하는 조성물일 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 유기계 기능성 물질은 당분야에서 통상적으로 사용하는 기능성 물질일 수 있으며, 바람직하게는 친수성 물질, 더욱 바람직하게는 그래핀, 전도성 고분자 또는 유기염료일 수 있다. 본 발명에서, 상기 유기계 기능성 물질은 본 발명에 따른 코팅 조성물에 0.005 내지 90 중량%의 양으로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 60 중량%의 양으로 혼합될 수 있다.

[0062] 본 발명은 또한 상기 코팅조성물 또는 기능성 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하고 경화시켜 제조된 코팅막을 제공한다.

[0063] 본 발명에 있어서, 상기 코팅막은 당분야에서 통상적으로 사용되는 방법에 따라 제조될 수 있으며, 예를 들어, 상기 코팅 조성물 또는 기능성 코팅 조성물을 사용 목적에 따라 선택된 기재 상에 도포하고, 건조 및 열경화시켜 제조될 수 있다.

[0064] 본 발명에서 있어서, 상기 코팅막은 당분야에서 통상적으로 사용하는 다양한 코팅 방법, 특히 용액 공정을 이용한 방법을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스핀코트법, 침지법, 바코팅법, 롤코트법, 스프레이법 등을 이용하여 통상적으로 사용되는 투명 기판, 예를 들어, 유리 기판, 폴리이미드(PI) 기판, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리카보네이트(PC) 기판, 싸이클로올레핀폴리머(COP) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판 등에 인쇄될 수 있다. 또한, 코팅 두께는 용도에 따라 적절히 조절되는 것이 바람직하다.

[0065] 또한 상기 코팅막은 통상적인 경화방법, 바람직하게는 열경화방법에 따라 경화될 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 500 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[0066] 본 발명에 따라 제조된 코팅막은 Si-OH의 잔존율이 높은 전구체 코팅용액을 사용함으로써 경화시 상기 남아있는 Si-OH들이 동시에 빠른 속도로 축합함으로써 밀도 및 강도 등의 표면 물성이 우수하며, 바람직하게는 경도가 8H 이상이고, 투과도가 92% 이상이며, 면저항이 8.0 ohm/sq 이하일 수 있다.

[0067] 또한 유기계 기능성 물질을 더욱 포함하는 기능성 코팅 조성물로 제조된 기능성 코팅막은 고투과 및 고강도 및 우수한 면저항을 나타낼 뿐 아니라 유기계 기능성 소재들과 혼용하여도 물리적 특성의 변화폭이 적은 안정된 성능을 보이므로, 내열성 광감성 소재, 고굴절 특성을 이용한 유연기판 소재, 특수 필름 제조용 소재 등과 같은 다양한 분야에 제한 없이 활용될 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] **실시예 1: 비스-타입 실란 단량체를 이용한 안정된 코팅 조성물의 제조**

[0070] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 0.01 M 농도의 염산 수용액 100 g을 적하하고, 10분간 교반한 다음, 에탄올 1000 g을 첨가하여 하기 계산식(1)의 값이 0.2가 되도록 조절하였다. 이렇게 제조된 혼합용매에 1.2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1.2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTSE) 1 몰(354.59 g)을 적가 하고, 상온에서 24 시간동안 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[0071] <계산식 1>

[0072] (100 g 수용액의 pH/알코올 사용량(g))× 100

[0073] **비교예 1: TEOS를 단량체로 이용한 코팅 조성물의 제조**

[0074] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 0.01 M 농도의 염산 수용액 100 g을 적하하고, 10분간 교반한 다음, TEOS 1몰 및 에탄올 1000 g을 첨가하고, 상온에서 24 시간동안 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[0075] **시험예 1: 코팅 조성물의 안정성 시험**

[0076] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코팅 조성물들의 가수분해 정도와 축합되지 않고 안정하게 잔존하는 Si-OH의 양을 알기 위해, ^{1}H-NMR과 ^{29}Si-NMR을 10일마다 60일간 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0077]

	가수분해율(%)[a]					Si-OH 잔존율(%)[b]				
	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후
실시예 1	100	100	100	100	100	98.4	98.2	98.2	98.0	97.9
비교예 1	100	100	겔화	-	-	80.4	71.2	겔화	-	-

[0078] a: ^{1}H-NMR을 이용한 알콕시 그룹 잔존량 계산

[0079] b: ^{29}Si-NMR을 이용한 실록산 생성량 계산

[0080] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 코팅 조성물의 경우에는 20일 내에 겔화 현상이 발생되며, 반응안정성이 현저히 떨어지는 반면, 실시예 1의 코팅 조성물의 경우에는 60일 동안 0.5% 정도의 축합도 변화만이 발생하였으며, Si-OH 잔존율이 98% 이상으로 안정한 상태를 유지하였다.

[0081] **시험예 2: 코팅 조성물의 안정성 시험**

[0082] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코팅 조성물들에 대해 TGA 측정을 수행하여 열에 의한 경화구간을 확립하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0083] 도 1에 나타낸 바와 같이, 열에 의한 1차 축합 및 경화의 시작점은 80 ℃임을 확인하였다.

[0084] 또한, 상기 코팅 조성물들을 유리기판 위에 코팅한 다음, 80 ℃에서 1 시간 동안 경화 후 제조된 표면을 상기 시험예 1과 동일하게 60일 동안 관찰하였으며, 그 표면경도의 변화를 하기 표 2에 나타내었으며, 표면 사진을 도 2에 나타내었다.

표 2

[0085]

	연필경도 변화(H)[a]				
	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후
실시예 1	9H	9H	9H	9H	9H
비교예 1	8H	6H	5H	3H	-

[0086] a : 미쯔비시 연필, 1 kgf, 5회 실험 2회 이상 스크레치 발생 시 탈락.

[0087] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 TEOS 기반의 코팅막은 높은 막 수축량과 잔존 Si-OH의 영향으로 경도가 감소하는 현상을 보였다. 반면, 실시예 1의 경우, 장시간 동안 높은 경도를 유지하며, 안정된 결과를 얻어 낼 수 있었다. 이는 유기관능기와 실리콘의 전자적 안정성에서 기인된 현상이며, 생성된 실록산의 재편성 반응이 진행되지 않기 때문으로 여겨진다. 뿐만 아니라, 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 코팅막은 갈라짐 없이 매우 평탄한 특성을 보였지만, TEOS 기반의 비교예 1의 코팅막은 60일 후, 모두 부서지는 현상을 확인할 수 있었다.

[0088] **실시예 2: 그래핀을 이용한 기능성 코팅 조성물의 제조**

[0089] 유기계 기능성 소재로서 대한민국특허출원 제2011-0119354호의 허머스(Hummers)법에 의해 제조된 상용화 그래핀을 실시예 1에서 제조한 코팅 조성물에 0.1 중량%로 혼합하고 1일 동안 교반하여 기능성 코팅 조성물을 제조하였다.

[0090] **비교예 2: 비교예 1의 코팅 조성물과 그래핀의 혼합 조성물의 제조**

[0091] 실시예 1에서 제조된 코팅 조성물 대신 비교예 1에서 얻어진 코팅 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 혼합 조성물을 제조하였다.

[0092] **시험예 3: 혼합 조성물의 특성 분석**

[0093] 상기 실시예 2 및 비교예 2의 혼합 조성물들의 특성 분석을 위하여, 상기 조성물들을 유리기판 위에 코팅하였다. 상기 코팅막을 상기 시험예 2와 동일한 경화조건으로 경화시킨 다음, 60일간 투과도 및 면저항을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0094]

	투과도(%)[a]					면저항 (ohm/sq)[b]				
	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후
실시예 2	95	94	95	95	94	6.8	6.8	6.7	6.8	6.8
비교예 2	91	92	90	89	89	6.4	7.0	7.5	8.1	8.3

[0095] a : 측정 장비는 UV/가시광 500 nm를 기준으로 하고, 유리 기판을 기준선으로함

[0096] b: $1X10^{x}$에서 지수 값을 뜻함

[0097] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 코팅막은 투과도와 전기적특성의 변화수치인 면저항이 일정한 값을 도출하는데 반해, 비교예 2의 혼합물의 코팅막은 실록산의 재편성 반응, 불안한 표면안정성 등의 영향으로 투과도 및 면저항 지수의 변화가 큰 폭으로 변화됨을 확인할 수 있었다.

[0098] **실시예 3: 전도성 고분자를 이용한 기능성 코팅 조성물의 제조**

[0099] 상용화 전도성 고분자로서 도프된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포네이트)(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))를 전구체 용액으로서 휴브글로브 사의 HG-KL15 1 중량% 수용액에 용해시킨 다음, 상기 실시예 1에서 얻어진 코팅 조성물에 준비된 전도성 고분자 용액을 40 중량%로 혼합하고 1일 동안 교반하여 혼합 조성물을 제조하였다.

[0100] **비교예 3: 비교예 1의 코팅 조성물과 전도성 고분자의 혼합 조성물의 제조**

[0101] 실시예 1의 코팅 조성물 대신 비교예 1의 코팅 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 혼합 조성물을 제조하였다.

[0102] **시험예 4: 혼합 조성물의 특성 분석**

[0103] 상기 실시예 3 및 비교예 3의 혼합 조성물들의 특성 분석을 위하여, 상기 조성물들을 유리기판 위에 코팅하였다. 상기 코팅막을 상기 시험예 2와 동일한 경화조건으로 경화시킨 다음, 60일간 투과도 및 면저항을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0104]

	투과도(%)[a]					면저항 (ohm/sq)[b]				
	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후	초기	10일 후	20일 후	40일 후	60일 후
실시예 3	92	92	92	92	92	7.5	7.5	7.6	7.6	7.6
비교예 3	91	92	92	90	90	6.4	7.6	7.9	8.4	9.2

[0105] a : 측정 장비는 UV/가시광 500 nm를 기준으로 하고, 유리 기판을 기준선으로함

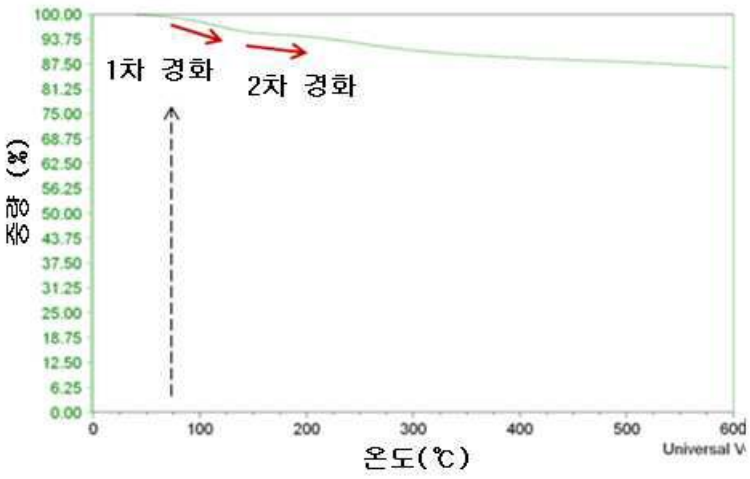
[0106] b: $1X10^{x}$에서 지수 값을 뜻함

[0107] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 혼합물의 코팅막은 투과도와 전기적특성의 변화수치인 면저항이 일정한 값을 도출하는데 반해, 비교예 3의 혼합물의 코팅막은 실록산의 재편성 반응, 불안한 표면안정성 등의 영향으로 투과도 및 면저항 지수의 변화가 큰 폭으로 변화됨을 확인할 수 있었다.

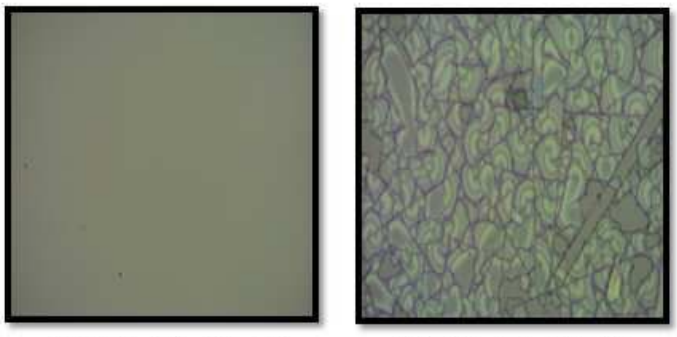
[0108] 상기 결과들을 종합해 볼 때, 본 발명의 비스-타입 전구체는 고투과 및 고강도 특성을 가지며, 유기계 기능성 소재들과 혼용하여도 물리적 특성의 변화폭이 적은 안정된 성능을 보이므로, 다양한 분야에 제한 없이 활용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



실시예 1의 전구체 비교예 1의 전구체