

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 7월 9일 (09.07.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/141830 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 183/04 (2006.01) C08G 77/00 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C08L 83/04 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/018707

(22) 국제출원일: 2019년 12월 30일 (30.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0174049 2018년 12월 31일 (31.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 22824 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(72) 발명자: 남동진 (NAM, Dong Jin); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 오성연 (OH, Seong Yeon); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 임해량 (IM, Hae Ryang); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 유현석 (YOO, Hyun Seok); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 김영모 (KIM, Young Mo); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do

(KR). 최승석 (CHOI, Seung Sock); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 신규순 (SHIN, Kyu Soon); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255번길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR).

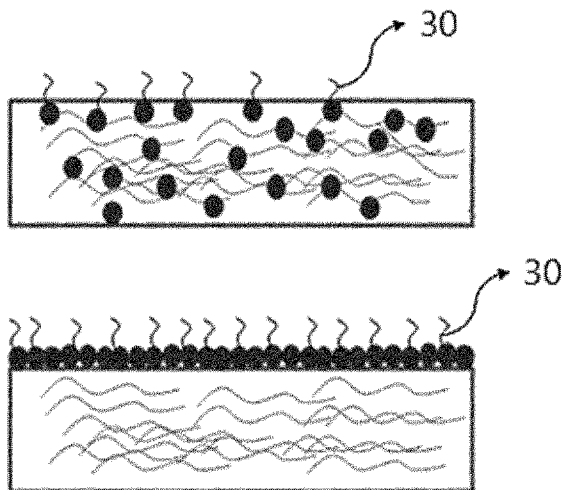
(74) 대리인: 특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM); 06132 서울시 강남구 테헤란로21길 8, 6층, Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: SYNTHETIC RESIN COATING COMPOSITION AND SYNTHETIC RESIN SUBSTRATE PRODUCTION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법



(57) Abstract: Disclosed are: a synthetic resin coating composition which can impart hydrophilic properties to a synthetic resin used in scientific and industrial fields; and a synthetic resin substrate production method using same. Provided is a synthetic resin coating composition comprising: a silsesquioxane polymer bearing repeat units represented by chemical formula 1 and chemical formula 2 set forth in the specification; and a solvent.

(57) 요약서: 과학, 산업 분야에서 사용되는 합성 수지에 친수화 특성을 부여할 수 있는 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재제조 방법이 개시된다. 상기 명세서에 기재되어 있는 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 제공한다.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 과학, 산업 분야에서 사용되는 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 과학, 산업분야에서 유리 대체용 플라스틱 필름 및 시트 개발의 필요성이 점차 대두되고 있다. 플라스틱 소재는 다음과 같은 특성을 이용하고자 하는 소비자들의 대체 개발요구에서 기인한다.
- [3] 상기 플라스틱을 형성하는 합성 수지는 제조방법에 따라 유리에 준하는 수준으로 투명할 수 있으며, 유리에 비해 매우 가볍고 충격에 견디는 강도특성 또한 뛰어나며, 색상의 구현이 자유로워 단순 유리 대체용부터 인테리어용 소재까지 다양한 응용분야로의 확장성을 가질 수 있다. 이와 같은 장점을 적절히 이용하면, 플라스틱은 점진적으로 유리를 대체할 수 있는 수단재료로 적극 활용될 수 있을 것이다.
- [4] 그러나, 플라스틱을 형성하는 합성 수지의 투명 소재들은 유리에 비해 표면의 친수화가 힘들어, 표면에너지를 높은 수준으로 유도하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점으로 인해 플라스틱 소재들은 제품의 가치를 결정하는 표면(외부) 처리에 아래와 같은 제한을 가지게 된다.
- [5] 상기 플라스틱을 형성하는 합성 수지는 유리에 비해 표면 친수화가 힘들어 코팅액의 퍼짐 특성에 한계가 있으므로, 내지문, 지문저감화, 슬립성 향상 등의 표면특성 부여를 위해 이용되는 화학제품의 적용이 매우 복잡하고 제한적이며, 저굴절, 난반사, 고/저반사 등의 광학적 특성을 결정짓는 코팅소재들과 계면에서 강한 접착력을 유도할 수 없어 유리처럼 외관의 고급화를 달성하기 어렵다. 또한, 경도, 스크래치 등 물리적 특성을 강화하는 표면 코팅제의 적용이 제한적이다.
- [6]
- [7] 이로 인해, 플라스틱을 형성하는 합성 수지는 우수한 장점을 가지고 있으면서도, 유리가 적용되는 여러 분야에서 아직 대체제로 적극 활용되지 못하고 있다. 따라서, 이러한 플라스틱을 형성하는 합성 수지 기재의 단점을 극복하기 위해 많은 과학적/기술적 접근이 진행되고 있다.
- [8]
- [9] 공개특허 제10-2018-0100985호에 의하면 상기의 문제점을 해결하기 위해 플라스틱 기재에 플라즈마 처리 후, 친수성을 가지는 프라이머 코팅제를

도포하여 친수 특성을 길게 유지할 수 있도록 하였고, 그 상부에 불소계 코팅제를 코팅하여 내지문 특성 및 슬립 특성의 향상을 발현할 수 있도록 하였다. 또한, 공개특허 제10-2007-0034517호에 따르면 광촉매 물질 및 가수분해된 유기실리케이트를 포함하는 친수성 결합제를 포함하는 코팅액으로 친수 특성을 유도할 수 있는 코팅액을 제조하여 표면특성이 친수인 기판을 제작할 수 있음을 보여주었다.

[10]

[11] 그러나, 상기 방법들을 통해 문제점을 극복하기에는 몇 가지 문제점이 있다.

[12] 상기 프라이머를 이용한 친수 코팅층 도입은 플라스틱 기재에 특정 가스(gas) 종류로 선택된 플라즈마 방법을 적용하여 순간적으로 표면 친수화처리 후, 프라이머 코팅을 진행하고 즉시 목적한 기능성 코팅제를 다시 코팅하는 복잡한 공정을 제시하고 있다. 상기 공정에서 플라스틱 기재에 순간적 플라즈마 처리로 만들어진 친수 표면은 유지 시간이 매우 짧아 수분에서 수시간 내에 원래의 표면 에너지 값으로 원상 복구되는 단점이 있다. 그러므로, 매우 빠른 시간에 혹은 연속적으로 프라이머 코팅을 처리해야 하며, 처리 시간이 변화되면 프라이머 층과 기재의 접착력이 확보되지 않을 수 있다.

[13] 또한, 광촉매 및 실리케이트를 포함한 친수코팅제는 사용하는 바인더와 확실한 화학결합을 유도할 수 없어, 유리와 같은 특성들(예를 들면, 높은 표면경도, 스크래치 저항성 등)을 확보하기 어려우므로 실제 적용에 있어서 많은 문제가 예상된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 따라서, 본 발명의 목적은 별도의 프라이머나 번거로운 연속공정 없이도 통상의 플라스틱 소재들의 표면에 친수 특성을 장기간 구현할 수 있는 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법을 제공하는 것이다.

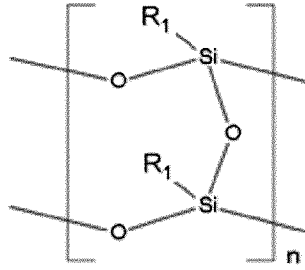
[15] 본 발명의 다른 목적은 기존 유리의 표면에 행하던 기능성 코팅층을 동일한 수준으로 구현할 수 있고, 유리를 대체하고자 하는 여러 응용분야에 활용될 수 있는 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 제공한다.

[17] [화학식 1]

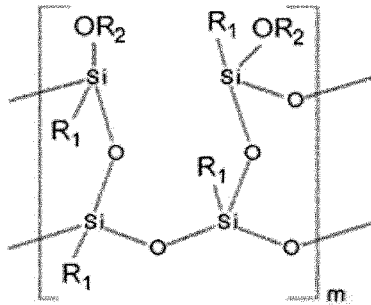
[18]



[19]

[화학식 2]

[20]



[21] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 또는 탄소수 3 내지 40의 아릴사이올기이고, R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n/m 은 0.1 내지 10이다.

[22] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자, 합성 수지 및 용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 제공한다.

[23] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 합성 수지를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 포함하는 합성 수지 기재를 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 합성 수지 기판 및 상기 합성 수지 기판의 일면 이상에 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매; 또는 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자, 합성수지 및 용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물이 경화된 코팅층을 포함하는 합성 수지 기재를 제공한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 합성 수지 코팅 조성물 및 이를 이용한 합성 수지 기재 제조 방법은 별도의 프라이머나 번거로운 연속공정 없이도 통상의 플라스틱 소재들의 표면에 친수 특성을 장기간 구현할 수 있으며, 기존 유리의 표면에 행하던 기능성 코팅층을 동일한 수준으로 구현할 수 있다.

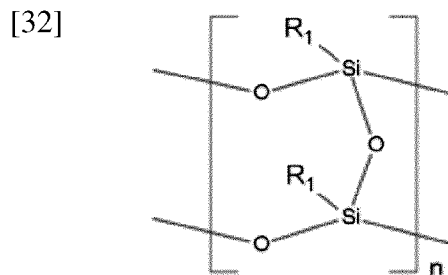
도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성 수지 기재의 단면도.
 [27] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성 수지 기재의 단면도.
 [28] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 친수성을 가지는 합성 수지 기재의 단면도.

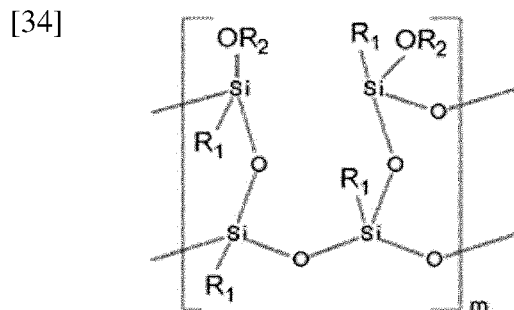
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [30] 본 발명에 따른 합성 수지 코팅 조성물의 일 실시예로서, 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매를 포함한다.

[31] [화학식 1]



[33] [화학식 2]



- [35] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40, 구체적으로 7 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40, 구체적으로 6 내지 40의 아릴옥시기 또는 탄소수 3 내지 40, 구체적으로 6 내지 40의 아릴사이올기이고, R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의

알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40, 구체적으로 7 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며, n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n/m 은 0.1 내지 10 이다. 상기 n/m 의 값이 0.1 미만이면 오일리하여 기재(예를 들면, 플라스틱 기재)와 박리되며, 10을 초과하면 브리틀(brittle)하여 사용하는데 어려움이 있다.

[36]

[37] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, 탄소수 1 내지 40의 알킬기는 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등일 수 있고, 아릴기는 페닐기 등일 수 있다. 상기 화학식 2에 있어서, R_2 는 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기일 수 있고, $-OR_2$ 기는 산소를 포함함으로써, 실세스퀴옥산 고분자의 용해도, 분산성, 상용성을 조절한다.

[38]

[39] 필요에 따라, 상기 R_1 및 R_2 는 중수소, 할로젠, 아미노기, 비닐기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기 등의 치환기로 치환될 수 있다. 구체적으로, R_1 은 아미노기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기 등의 반응성 치환기 또는 비닐기, 에폭시기 등의 반응성 작용기를 가질 수 있으며, 예를 들면, 상기 반응성 치환기 또는 작용기를 가지는 알킬기일 수 있고, 이와 같은 반응성 치환기 또는 작용기에 의해, 본 발명의 실세스퀴옥산 고분자가 가교 결합될 수 있다. 상기 반응성 치환기 또는 작용기를 가지는 R_1 으로는, (메타)아크릴옥시프로필기, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기 등을 예시할 수 있다.

[40] 본 발명의 실세스퀴옥산 고분자가 반응성 치환기 또는 반응성 작용기를 가지는 경우, 전체 R_1 에 대하여, 반응성 치환기 또는 반응성 작용기를 가지는 R_1 의 비율은 예를 들면, 10 내지 100%, 구체적으로는 50 내지 100%이다. 상기 반응성 치환기 또는 작용기의 함량이 너무 작으면, 실세스퀴옥산 고분자의 가교 결합력이 낮아, 최종 형성되는 코팅막의 경도가 저하되거나, 실세스퀴옥산 고분자의 가교 결합에 장시간 소요되는 문제가 있다.

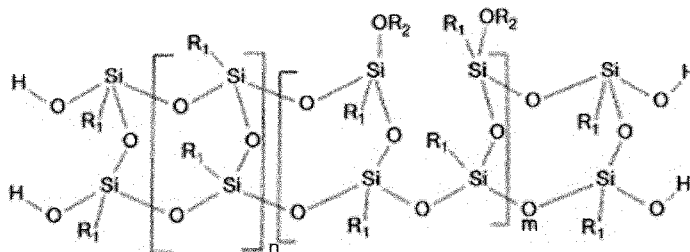
[41]

[42] 상기 실세스퀴옥산 고분자는 하기 화학식 3의 고분자를 포함할 수 있다.

[43]

[화학식 3]

[44]



- [45] 상기 화학식 3에 있어서, R_1 , R_2 , n 및 m 은 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.
- [46]
- [47] 상기 화학식 3의 실세스퀴옥산 고분자는 랜덤 구조를 가지고 있으며, 상기 R_1 과 $-OR_2$ 는 모두 동일한 유기관능기일 수 있고, 경우에 따라, 모두 다른 종류로 치환될 수 있으며, 상기 실세스퀴옥산 고분자의 중량평균 분자량은 2,000 내지 100,000이다.
- [48] 상기 화학식 3에서 OR_2 그룹의 도입량 조절로 합성 수지의 상용성을 조절할 수 있다. 상기 화학식 3에 포함된 Si-O-Si group은 플라즈마, 코로나, 강염기 또는 강산에서 처리할 시, Si-OH 또는 Si-O·로 유도되며, 상기 OR_2 그룹은 C-OH 및 carboxyl group(예를 들면, C-C=O 등) 등의 친수성 작용기로 유도되므로, 유리와 동일하게 장기간 친수 특성을 유지할 수 있다. 따라서, 유리와 동일하게 장기간 친수성을 가지는 플라스틱 시트 및/또는 필름을 제조할 수 있다.
- [49]
- [50] 상기 용매는 유기용매로, 합성 수지와 본 발명에 따른 실세스퀴옥산 고분자의 균일한 혼합을 도와주며, 예를 들면, 물(증류수), 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜 등의 알코올류, 아세톤, 메틸(아이소부틸)에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 테트라하이드로퓨란 등의 퓨란계, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성용매 뿐 아니라, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 자일렌, 크레졸, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크로니트릴, 메틸렌클로라이드, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 벤질알콜 등의 다양한용매를 이용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 용매의 함량은 실리콘계 조성물의 함량을 제외한 나머지를 포함한다.
- [51]
- [52] 상기 화학식 3의 실세스퀴옥산 고분자는 증류수와 알코올 용매를 혼합한 용매와 클로로실란 단량체를 합성하여 전구체를 제조하고, 반복단위 n 과 m 구조를 도입하기 위하여 축합한 후, 정제하여 얻을 수 있다.
- [53]
- [54] 본 발명에 따른 합성 수지 코팅 조성물은 다른 실시예로서, 실세스퀴옥산 고분자, 합성 수지 및 용매를 포함한다. 상기 실세스퀴옥산 고분자 및 용매는 앞서 기술한 바와 동일하다.
- [55]
- [56] 상기 합성 수지는 플라스틱을 형성하는 수지로서, 상용화된 유기계 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스타이렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene

terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 고경도 폴리카보네이트(고경도 PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK) 및 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 포함할 수 있으며, 상기 합성 수지는 칩(펠렛) 형태의 것을 사용할 수 있다.

[57]

[58] 상기 합성 수지와 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자, 구체적으로, 상기 화학식 3의 실세스퀴옥산 고분자는 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 중량비를 만족하였을 때, 형성된 합성 수지 기재의 표면 친수성이 오래 지속되는 특성이 있다.

[59]

[60] 본 발명은 장기간 친수성이 유지되는 합성 수지 기재를 포함한다. 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성 수지 기재(예를 들면, 플라스틱 필름 및 수지)의 단면도이다. 상기 도 1에 따른 합성 수지 기재는 구체적으로, 합성 수지(20)와 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자(10) 및 필요에 따라, 상기 합성 수지(20)와 실세스퀴옥산 고분자(10)를 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 경화하여 합성 수지 기재를 형성할 수 있으며, 더욱 구체적으로, 합성 수지(20)와 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자(10)를 혼합한 후 압출 성형하여 형성할 수 있다.

[61]

도 2는 다른 실시예에 따른 합성 수지 기재(예를 들면, 플라스틱 필름 및 수지)의 단면도이다. 상기 도 2에 따른 합성 수지 기재는, 구체적으로, 합성 수지(20) 기관의 일면 이상에 합성 수지 코팅 조성물(10)로 코팅층을 형성하여 합성 수지 기재를 형성할 수 있으며, 더욱 구체적으로, 합성 수지(20) 기관 및 상기 합성 수지 기관의 일면 이상에 상기 실세스퀴옥산 고분자, 또는 상기 합성 수지 및 실세스퀴옥산 고분자를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물(10)을 사용한 코팅층을 포함하여 합성 수지 기재를 형성할 수 있다.

[62]

[63] 상기 합성 수지는 공지된 플라스틱 소재를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리카보네이트계(PC) 수지, 폴리(메타)아크릴계 수지(예를 들면, 폴리(메틸메타아크릴)수지(PMMA) 등), 에틸렌초산비닐계(EVA) 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리아릴프탈레이트계 수지, 실리콘계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리우레탄계 수지, 아세탈계 수지, 셀룰로오스계 수지(예를 들면,

트리아세틸셀룰로오스(TAC 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리염화비닐계 수지 등을 포함할 수 있다.

[64]

[65] 상기 코팅층은 본 발명에 따른 합성 수지 코팅 조성물이 경화되어 형성된다. 상기 합성 수지 코팅 조성물은 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매; 또는 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자, 합성 수지 및 용매를 포함할 수 있다.

[66] 본 발명에 따라 형성된 합성 수지 기재에 플라즈마 또는 코로나를 처리하거나, 습식으로 강산, 강염기 처리하여 표면 에너지를 높임으로써 합성 수지와 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자의 접착력을 강화시킬 수 있고, 상기 실세스퀴옥산 고분자의 Si-O-Si 구조가 Si-OH 또는 Si-O-로 유도되거나, 상기 OR₂ 그룹이 C-OH, carboxyl group(예를 들면, C-C=O 등) 등의 친수성 작용기로 유도되므로, 유리와 동일한 친수성을 가질 수 있다. 이로 인해, 기존 유리의 표면에 행하던 기능성 코팅층을 동일한 수준으로 구현할 수 있고, 유리를 대체하고자 하는 여러 응용분야에 활용될 수 있다.

[67]

[68] 상기 합성 수지 기재는 필요에 따라, 불소계 코팅층을 더 포함할 수 있다. 불소계 코팅층을 형성함으로써, 발수성을 더욱 장기간 유지시킬 수 있으며, 상기 불소계 코팅층은 트리플루오르메틸트리메톡시실란, 트리플루오르메틸트리에톡시실란, 트리플루오르프로필트리메톡시실란, 트리플루오르프로필트리에톡시실란, 노나플루오르부틸에틸트리메톡시실란, 노나플루오르부틸에틸트리에톡시실란, 노나플루오르헥실트리메톡시실란, 노나플루오르헥실트리에톡시실란, 헵타데카플루오르데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오르데실트리에톡시실란, 헵타데카플루오르데실트리아이소프로필실란, 3-트리메톡시실릴프로필펜타데카플루오르옥테이트, 3-트리에톡시실릴프로필펜타데카플루오르옥테이트, 3-트리메톡시실릴프로필펜타데카플루오르옥타아미드, 3-트리에톡시실릴프로필펜타데카플루오르옥타아미드, 2-트리메톡시실릴에틸펜타데카플루오르데실술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸펜타데카플루오르데실술퍼드, 펜타플루오르페닐트리메톡시실란, 펜타플루오르페닐트리에톡시실란, 4-(퍼플루오르토릴)트리메톡시실란, 4-(퍼플루오르토릴)트리에톡시실란, 디메톡시비스(펜타플루오르페닐)실란, 디에톡시비스(4-펜타플루오르토릴)실란 등의 화합물을 사용하여 형성할 수 있다.

[69]

- [70] 본 발명은 장기간 친수성이 유지되는 합성 수지 기재의 제조방법을 포함한다. 상기 합성 수지 기재의 제조 방법은 별도의 프라이머나 번거로운 연속공정 없이도 통상의 플라스틱 소재들의 표면에 친수성을 장기간 구현할 수 있으며, 상기 합성 수지 기재는 플라스틱 시트, 플라스틱 필름, 플라스틱 기관, 압출 또는 사출 성형 등의 다양한 방법으로 제조된 플라스틱 성형품을 포함할 수 있다.
- [71]
- [72] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 친수성을 가지는 합성 수지 기재의 단면도이며, 구체적으로, 하기 도 1 또는 도 2에 따른 합성 수지 기재에 플라즈마 또는 코로나 처리를 하거나, 강염기 또는 강산에서 습식으로 표면을 처리하여 형성된, 친수성(30)을 가지는 합성 수지 기재의 단면도이다.
- [73] 구체적으로, 상기 합성 수지 기재(성형체)의 기초 소재인 유기계 고분자에 내열성이 확보된 실세스퀴옥산을 첨가하여 기재(성형체)를 제작하고, 상기 기재(성형체)에 간단한 플라즈마, 코로나 또는 습식처리를 통해 유리화 같이 장기간 친수성이 유지되는 합성 수지 기재의 제조방법을 포함한다. 더욱 구체적으로, 합성 수지와 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자(10)를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 형성한 후, 압출 성형하고 경화시켜 합성 수지 기재를 제조하는 단계; 및 상기 합성 수지 기재의 표면에 플라즈마 또는 코로나를 조사하거나, 습식으로 강산 또는 강염기를 처리하여 친수성을 가지는 합성 수지 기재를 제조하는 단계를 포함한다.
- [74] 상기 형성된 합성 수지 기재(예를 들면, 플라스틱 시트 또는 필름)의 두께는 가공법에 따라 변할 수 있고 특별히 두께에 따라 성능이 제한되지 않는다. 상기 합성 수지 기재의 제조방법은 코팅 공정없이, 상기 합성 수지 코팅 조성물을 혼합하여 압출 성형함으로써, 합성 수지 기재(성형품)의 자체 표면에 친수성을 부여할 수 있다.
- [75]
- [76] 본 발명에 따른 장기간 친수성이 유지되는 합성 수지 기재 제조방법의 다른 실시예는 합성 수지 기관에 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자를 포함하는 상기 합성 수지 코팅 조성물로 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 합성 수지 기관에 플라즈마 또는 코로나를 처리하거나 습식으로 강산 또는 강염기를 처리하여 친수성을 가지는 합성 수지 기재를 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 합성 수지 기관에 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자와 유기 용매를 포함한 합성 수지 코팅 조성물을 분사하거나 도포하여 코팅층을 형성할 수 있으며, 상기 코팅층에 고온의 열처리를 하여 유기 용매를 제거하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [77] 또한, 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자는 통상적인 코팅제와 혼합하여 코팅 조성물로 사용할 수 있으며, 필요에 따라, 광 개시제를 더욱 포함할 수 있다.
- [78]

[79] 상기 코팅은 1회만으로도 충분히 플라스틱 표면에 고경도, 내스크래치 및 친수성을 부여할 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 50nm 내지 100um이다. 상기 코팅층의 두께가 50nm 미만의 박막에서는 코팅 후 공정인 플라즈마 또는 코로나 처리 시 기관과 코팅면의 접착 계면의 약화가 발생될 수 있으며, 100um 이상의 두꺼운 코팅에서는 코팅면의 깨짐 현상이 발생될 수 있다.

[80]

[81] 상기 합성 수지 기재에 친수성을 부여하는 방법에 있어서, 상기 합성 수지 성형품에 플라즈마 또는 코로나를 처리하거나, 습식으로 강산 또는 강염기를 처리하면, 표면 에너지를 높임으로써 합성 수지와 상기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자의 접착력을 강화시킬 수 있고, 상기 실세스퀴옥산 고분자의 Si-O-Si 구조가 Si-OH 또는 Si-O·로 유도되거나, 상기 OR₂ 그룹이 C-OH, carboxyl group(예를 들면, C-C=O 등) 등의 친수성 작용기로 유도되므로, 유리와 동일한 친수성을 가질 수 있다. 이로 인해, 기존 유리의 표면에 행하던 기능성 코팅층을 동일한 수준으로 구현할 수 있고, 유리를 대체하고자 하는 여러 응용분야에 활용될 수 있다. 필요에 따라, 상기 친수성을 가지는 합성 수지 기재에 불소계 코팅제를 도포함으로써, 발수성을 더욱 장기간 유지시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[82] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[83]

[84] [합성예 1] 실세스퀴옥산 고분자 제조

[85] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 12g과 메탄올 50g을 혼합하여 준비하고, 3-(Trichlorosilyl)propyl methacrylate 200g을 10분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 이때, 온도는 -4°C의 온도를 유지하도록 하였다. 이후 20분간 교반한 후, 톨루엔 500g을 추가로 적가하고, 온도를 상온으로 올려 10분간 더 교반을 진행하였다. 상기 반응이 준비되는 동안, Na₂CO₃ 20중량% 수용액을 별도로 제조하였고, 제조한 Na₂CO₃ 20중량% 수용액 5g을 위 반응기에 한번에 적가하였다. 이후, 온도를 50°C로 올려 1일간 축합 반응을 진행하였다.

[86] 상기 축합 반응을 통해 얻어진 화학식 3의 구조체와 용매 혼합물은, 물과 톨루엔의 층분리 정제를 2차례 진행하고, pH가 중성임을 확인한 후, 톨루엔층을 얻어내어 진공 감압으로 톨루엔을 모두 제거한 후 수득하였다.

[87] 분자량을 측정한 결과, 화학식 3의 구조와 같은 선형구조의 실세스퀴옥산이 3,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었으며, 미 반응상태의 단량체는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[88] TGA 분석을 통한 분해온도 측정법으로 알콕시의 잔존율은 1wt%였으며, 1H-NMR을 통해 측정한 결과, n/m의 비율은 0.5의 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

[89]

[90] [합성예 2] 실세스퀴옥산 고분자 제조

[91] 상기 합성예 1에서 얻어진 물질 50g을 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에 넣고 질소 분위기로 1시간 동안 치환 후, 톨루엔 100g을 천천히 넣어주었다. 이후 염산 수용액 50g을 넣고 온도를 50°C로 올린 후 매우 강하게 3일간 교반 하였다.

[92] 이후, 물과 톨루엔의 층분리 정제를 5차례 진행하고, pH가 중성임을 확인한 후, 톨루엔층을 얻어내어 진공감압으로 톨루엔을 모두 제거한 수 실세스퀴옥산 고분자를 수득할 수 있었다. 분자량을 측정한 결과, 상기 화학식 3의 구조에서 알콕시(alkoxy) 부분이 제거된 선형구조의 실세스퀴옥산이 2,500 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었으며, TGA 분석을 통한 분해온도 측정법으로 알콕시가 존재하지 않으며, Si-O-Si 구조가 Si-OH로 변화되었음을 확인할 수 있었다, ¹H-NMR을 통해 측정한 결과, n/m의 비율은 0.5의 비율로 변화가 없음을 확인할 수 있었다

[93]

[94] [합성예 3] 실세스퀴옥산 고분자 제조

[95] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5g과 메탄올 100g을 혼합하여 준비하고, 3-(Trichlorosilyl)propyl methacrylate 261.61g을 10분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 이때, 온도는 -4°C의 온도를 유지하도록 하였다. 이후 50분간 교반한 후, 톨루엔 500g을 추가로 적가한 후, 온도를 상온으로 올려 10분간 더 교반을 진행하였다. 상기 반응이 준비되는 동안, KOH 20중량% 수용액을 별도로 제조하였고, 제조된 KOH 20중량% 수용액 5g을 상기 반응기에 한번에 적가하였다. 이후, 상온에서 7일간 축합 반응을 천천히 진행하였다.

[96] 상기 얻어진 화학식 3의 구조체와 용매 혼합물은, 물과 톨루엔의 층분리 정제를 2차례 진행하고, pH가 중성임을 확인한 후, 톨루엔층을 얻어내어 진공감압으로 톨루엔을 모두 제거한 수 수득할 수 있었다.

[97] 분자량을 측정한 결과, 20,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었으며, 미 반응상태의 단량체는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[98] TGA 분석을 통한 분해온도 측정법으로 알콕시 부분이 존재하지 않는 것을 확인하였으며, ¹H-NMR 및 ²⁹Si-NMR 분석을 통해 n/m의 비율은 15인 것을 확인할 수 있었다.

[99]

[100] [합성예 4] 실세스퀴옥산 고분자 제조

[101] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 0.1g과 메탄올 100g을 혼합하여 준비하고, 3-(Trichlorosilyl)propyl methacrylate 261.61g을 10분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 이때, 온도는 -4°C의 온도를 유지하도록 하였다. 이후 50분간 교반한 후, 톨루엔 500g을 추가로 적가한 후, 온도를 상온으로 올려 10분간 더 교반을 진행하였다. 상기 반응이 준비되는 동안, KOH 20중량% 수용액을 별도로

제조하였고, 제조된 KOH 20중량% 수용액 10g을 상기 반응기에 한번에 적가하였다. 이후, 상온에서 3일간 축합 반응을 천천히 진행하였다.

[102] 상기 얻어진 화학식 3의 구조체와 용매 혼합물은, 물과 톨루엔의 층분리 정제를 2차례 진행하고, pH가 중성임을 확인한 후, 톨루엔층을 얻어내어 진공감압으로 톨루엔을 모두 제거한 후 수득할 수 있었다.

[103] 분자량을 측정한 결과, 30,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었으며, 미 반응상태의 단량체는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[104] TGA 분석을 통한 분해온도 측정법으로 확인한 알콕시의 잔존율은 10wt%였으며, ¹H-NMR을 통해 측정한 결과, n/m의 비율은 0.05의 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

[105]

[106] [실시에 1 및 비교예 1 내지 3] 친수성 플라스틱 필름 제조

[107] 상기 합성에 1과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA, polymethyl methacrylate) 수지를 혼합하여 플라스틱 필름을 제조하였으며(실시에 1), 상기 합성에 1 대신에, 합성에 2 내지 4를 폴리메틸메타아크릴레이트 수지와 혼합하여 플라스틱 필름을 제조하였다(비교예 1 내지 3).

[108] 상기 PMMA는 LG IH830이며, 톨루엔에 50wt%로 녹여 준비하였다. 준비된 PMMA 톨루엔 혼합용액과 상기 합성에 1 내지 4에서 얻은 물질을 각각 50wt%로 혼합하여 교반하였다. 3시간 교반 이후 혼합용액을 평면유리에 붓고, 닥터블레이드 코팅 후 50um, 500um, 2mm 두께의 시편을 제작하였다. 상기 제조한 플라스틱 필름 표면에 코로나 처리를 진행하였다(3DT社 multidyne, DC24V).

[109] 이때, 상기 합성에 3을 사용한 비교예 2는 부스러져 필름을 형성하지 못하였고, 합성에 2 및 4를 사용한 비교예 1 및 3은 고정되지 못하고, 흐르는 특성을 가지므로, 필름을 형성하지 못하였다.

[110]

[111] [실시에 2 및 비교예 4 내지 6] 친수성 플라스틱 필름 제조

[112] 상기 합성에 1과 폴리카보네이트(PC, polycarbonate) 수지를 혼합하여 플라스틱 필름을 제조하였으며(실시에 2), 상기 합성에 1 대신에, 합성에 2 내지 4를 사용하여 플라스틱 필름을 제조하였다(비교예 4 내지 6). 상기 PC는 롯데케미칼사의 PC-1220이며, 톨루엔에 50wt%로 녹여 준비하였다. 준비된 PC 톨루엔 혼합용액과 상기 합성에 1 내지 4에서 얻은 물질을 각각 50wt%로 혼합하여 교반하였다. 3시간 교반 이후 혼합용액을 평면유리에 붓고, 닥터블레이드 코팅 후 50um, 500um, 2mm 두께의 시편을 제작하였다. 상기 제조한 플라스틱 필름 표면에 코로나 처리를 진행하였다(3DT社 multidyne, DC24V).

[113] 이때, 합성에 3을 사용한 비교예 5는 부스러져 필름을 형성하지 못하였고, 합성에 2 및 4를 사용한 비교예 4 및 6은 고정되지 못하고, 흐르는 특성을

가지므로, 필름을 형성하지 못하였다.

[114]

[115] [실시예 3 내지 4] 친수성 플라스틱 필름 제조

[116] 상기 합성에 1에서 얻어진 상기 화학식 3의 구조체 50g을 메틸아이소부틸케톤에 50 wt%로 녹여 100g의 조성물을 제조하였다. 이후, 준비된 조성물 100g에 UV 개시제 irgacure-250(BAST社) 5g을 첨가하고 10분간 교반하여 광경화형 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 광경화형 수지 조성물을 2mm 두께의 PMMA(에스폴리텍社) 시트(실시예 3)와 PC(에스폴리텍社) 시트(실시예 4)에 도포하고 85°C의 건조오븐에서 용매를 증발시킨 후 UV 장비를 이용하여 1 J/cm²의 UV를 조사하여 코팅막을 형성하였다. 이때 코팅 두께는 20 um였다. 상기 제조한 플라스틱 필름 표면에 코로나 처리를 진행하였다(3DT社 multidyne, DC24V).

[117]

[118] [실시예 5 내지 8] 친수성 플라스틱 필름 제조

[119] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 시트 및 필름을 코로나 처리 전에 각각 취하여 KOH 1kg, 에틸알콜 1kg, 증류수 1kg이 혼합된 알코올 수용액에 넣고 20분간 표면 처리 후, 증류수로 3회 수세하고 100°C 오븐에 10분간 건조하는 것으로 실시예 5 내지 8을 제조하였다.

[120]

[121] [실험예 1] 수접촉각의 변화(친수성 비교)

[122] 상기 코로나 처리된 실시예 1 내지 8의 수접촉각의 변화를 60일간 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 일반 유리인 소다라임글라스와 순수한 PC 및 PMMA 수지의 변화도 함께 측정하였다.

[123] [표1]

샘플명	코로나 처리 후 수 접촉각(°)								
	처리 전	처리 직후	5일 후	10일 후	20일 후	30일 후	40일 후	50일 후	60일 후
실시예 1(화학식1/PMMA혼합 필름)+코로나	90도	10도 이하	35	35	35	35	35	35	35
실시예 2(화학식1/PC혼합 필름)+코로나	85도	10도 이하	35	35	35	35	35	35	35
실시예 3(화학식1/PMMA코팅 필름)+코로나	100도	10도 이하	35	35	35	35	35	35	35
실시예 4(화학식1/PC코팅 필름)+코로나	105도	10도 이하	35	35	35	35	35	35	35
실시예 5(화학식1/PMMA혼합 필름)+KOH 알코올 수용액	90도	10도 이하	30	33	35	35	38	38	38
실시예 6(화학식1/PC혼합 필름)+KOH 알코올 수용액	85도	10도 이하	30	33	35	35	38	38	38
실시예 7(화학식1/PMMA코팅 필름)+KOH 알코올 수용액	100도	10도 이하	30	33	35	35	38	38	38
실시예 8(화학식1/PC코팅 필름)+KOH 알코올 수용액	105도	10도 이하	30	33	35	35	38	38	38
PMMA	75도	10도 이하	67	70	75	75	75	75	75
PC	70도	10도	65	70	70	70	70	70	70

		이하							
유리	50도	10도 이하	30	35	35	35	35	35	35

[124] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명에서 따른 실시예 1 내지 8은 유리와 동일한 표면 친수화를 가지는 것을 확인하였다.

[125]

[126] [실험 평가] 실세스퀴옥산 고분자의 n/m 비율에 대한 물리적 특성 비교

[127] 상기 실세스퀴옥산 고분자의 n/m의 비율에 따른 투명도, 부착력, 코팅 후 강도, 유연한 정도 등의 물리적 특성을 비교 평가하여, 하기 표 2에 기재하였다.

[128] [표2]

형태	n/m	투명도	부착력	표면경도	유연성
PMMA/SSQ 단독코팅	0.1	○	○	8H	○
PMMA/SSQ 단독코팅	1	○	○	8H	○
PMMA/SSQ 단독코팅	5	○	○	9H	○
PMMA/SSQ 단독코팅	10	○	○	9H	△
PC/SSQ단독 코팅	0.1	○	○	4H	○
PC/SSQ단독 코팅	1	○	○	4G	○
PC/SSQ단독 코팅	5	○	○	6	○
PC/SSQ단독 코팅	10	○	○	7	△
PMMA/합성 코팅	0.1	○	○	6	○
PMMA/합성 코팅	1	○	○	6	○
PMMA/합성 코팅	5	○	○	7	○
PMMA/합성 코팅	10	○	○	8	○
PC/합성코팅	0.1	○	○	4	○
PC/합성코팅	1	○	○	5	○
PC/합성코팅	5	○	○	5	○
PC/합성코팅	10	○	○	6	○
PMMA/SSQ 단독코팅	0.01	○	X	-(측정불가)	○
PMMA/SSQ	n만	△	X	-(깨짐)	X

단독코팅					
PMMA/SSQ 단독코팅	11	△	X	-(깨짐)	X
PC/SSQ단독 코팅	0.01	○	X	-(측정불가)	○
PC/SSQ단독 코팅	n만	△	X	-(깨짐)	X
PC/SSQ단독 코팅	11	△	X	-(깨짐)	X
PMMA/합성 코팅	m만	○	X	-(측정불가)	○
PMMA/합성 코팅	n만	△	X	-(깨짐)	X
PMMA/합성 코팅	11	△	X	-(깨짐)	X
PC/합성코팅	m만	○	X	-(측정불가)	○
PC/합성코팅	n만	△	X	-(깨짐)	X
PC/합성코팅	11	△	X	-(깨짐)	X

[129] 상기 표 2를 참고하면, 상기 실세스퀴옥산 고분자의 n/m의 비율이 0.1 내지 10을 만족하는 실험이 투명도, 부착력, 코팅 후 강도, 유연한 정도 등의 물리적 특성이 좋은 것을 알 수 있다.

[130]

[131] [실험 평가] 실세스퀴옥산 고분자와 PMMA 또는 PC의 혼합 비율에 따른 친수화 비교

[132] 상기 실세스퀴옥산 고분자와 PMMA 또는 PC의 혼합 비율을 하기 표 3에 기재된 혼합비로 혼합하여 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 코로나 처리를 통해 친수화를 유도한 친수화 정도를 비교 평가하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[133] [표3]

샘플		코로나 처리 후 수 접촉각(°)								
혼합 비율(총합=10)		처리 전	처리 직후	5일 후	10일 후	20일 후	30일 후	40일 후	50일 후	60일 후
SSQ	합성수지									
1	PMMA (9)	85도	10도이하	38	38	38	38	38	38	38
2	PMMA (8)	85도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
3	PMMA (7)	90도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
4	PMMA (6)	90도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
6	PMMA (4)	100도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
7	PMMA (3)	95도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
8	PMMA (2)	100도	10도이하	37	35	35	35	38	38	38
9	PMMA (1)	105도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
1	PC (9)	80도	10도이하	30	35	35	35	35	35	35
2	PC (8)	85도	10도이하	30	30	30	30	30	35	35
3	PC (7)	75도	10도이하	30	35	35	35	35	35	35
4	PC (6)	80	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
6	PC (4)	80	10도이하	38	38	38	38	38	38	38
7	PC (3)	75	10도이하	35	35	35	35	35	35	35

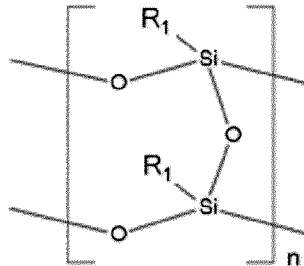
8	PC (2)	80	10도이하	33	33	33	33	33	33	33
9	PC (1)	85	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
0	PMMA(10)	75도	10도이하	67	70	75	75	75	75	75
0.5	PMMA(9.5)	80도	10도이하	35	45	45	45	45	45	45
9.5	PMMA(0.5)	105도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
0	PC(10)	70도	10도이하	65	70	70	70	70	70	70
0.5	PC(9.5)	70도	10도이하	35	35	40	40	45	45	50
9.5	PC(0.5)	85도	10도이하	35	35	35	35	35	35	35
10	0	105도	10도이하	33	33	35	35	35	35	35

- [134] 상기 표 3을 참고하면, 상기 실세스퀴옥산 고분자와 PMMA 또는 PC의 혼합 비율이 1:9 내지 9:1을 만족하는 실험이 친수화 정도가 좋고, 표면 친수성의 지속력이 오래가는 것을 알 수 있으며, 상기 표 1을 참고하면, 유리와 동일한 친수화 정도를 가지는 것을 알 수 있다.

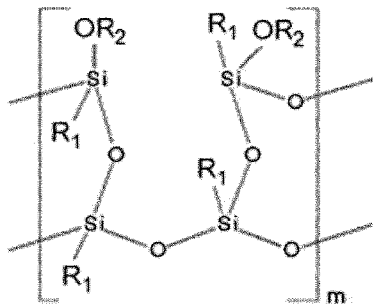
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자;
및
용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



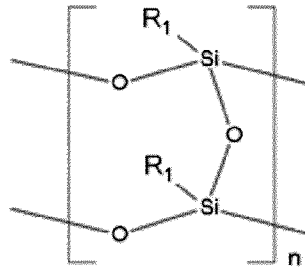
상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서,

R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 또는 탄소수 3 내지 40의 아릴사이올기이고;
 R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며;
 n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고, n/m 은 0.1 내지 10이다.

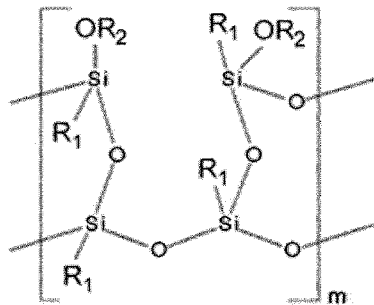
- [청구항 2] 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자;
합성 수지; 및

용매를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서,

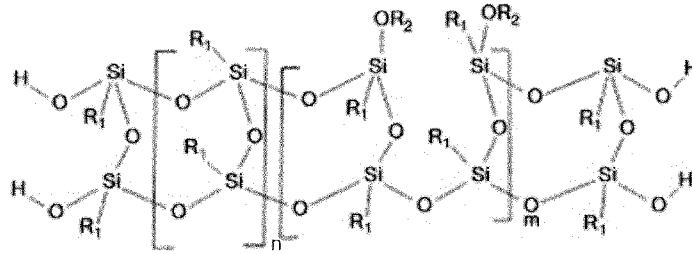
R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 또는 탄소수 3 내지 40의 아릴사이올기이고;

R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며;

n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n/m 은 0.1 내지 10이다.

[청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산 고분자는 하기 화학식 3의 고분자를 포함하는 것인 합성 수지 코팅 조성물:

[화학식 3]



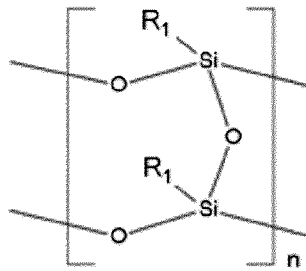
상기 화학식 3에 있어서, R_1 , R_2 , n 및 m 은 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 합성 수지는 유기계 고분자를 포함하는 것인 합성 수지 코팅 조성물.

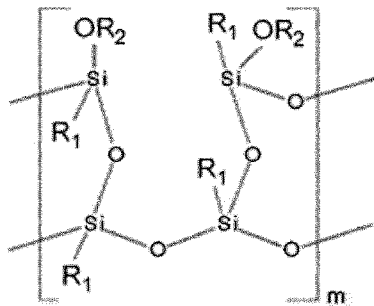
[청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 합성 수지와 실세스퀴옥산 고분자는 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 것인 합성 수지 코팅 조성물.

[청구항 6] 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 합성 수지를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물을 포함하는 합성 수지 기재:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

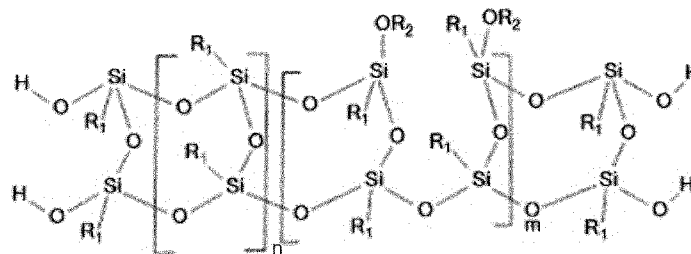
R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 또는 탄소수 3

내지 40의 아릴사이올기이고;

R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며;
 n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n/m 은 0.1 내지 10이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산 고분자는 하기 화학식 3의 고분자를 포함하는 합성 수지 기재:

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서, R_1 , R_2 , n 및 m 은 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

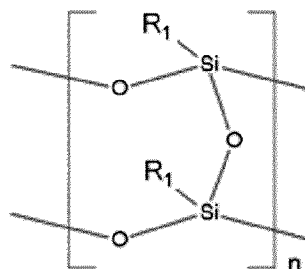
[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 합성 수지는 유기계 고분자를 포함하는 것인 합성 수지 기재.

[청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 합성 수지와 실세스퀴옥산 고분자는 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 합성 수지 기재.

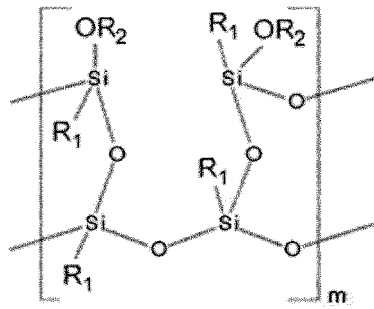
[청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 합성 수지 기재의 상부에 불소계 코팅층을 더 포함하는 합성 수지 기재.

[청구항 11] 합성 수지 기판; 및
 상기 합성 수지 기판의 일면 이상에 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자 및 용매; 또는 하기 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 실세스퀴옥산 고분자, 합성수지 및 용매;를 포함하는 합성 수지 코팅 조성물이 경화된 코팅층을 포함하는 합성 수지 기재:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

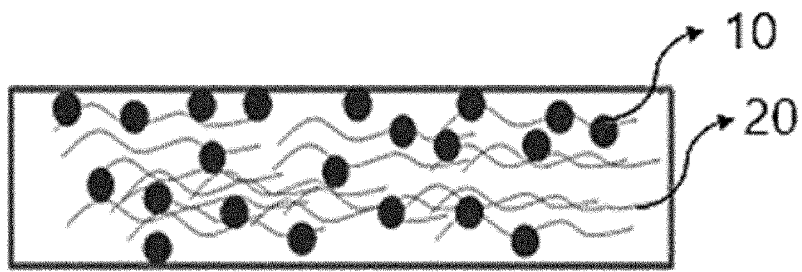
R_1 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실에폭시기, (메타)아크릴기, 히드록시기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 또는 탄소수 3 내지 40의 아릴사이올기이고;

R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 이소시아네이트기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아르알킬기 또는 탄소수 2 내지 40의 에폭시기이며;

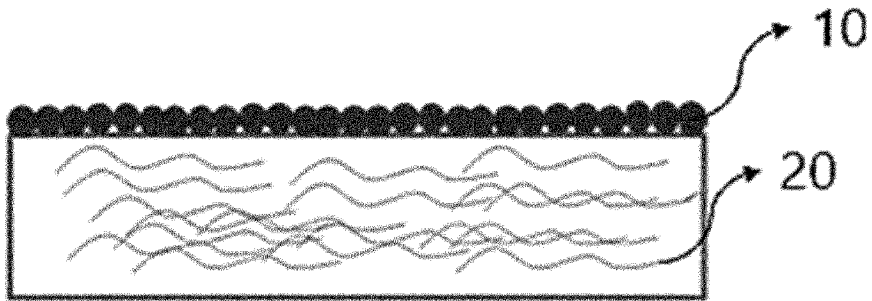
n 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n/m 은 0.1 내지 10이다.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 합성 수지 기재의 상부에 불소계 코팅층을 더 포함하는 합성 수지 기재.

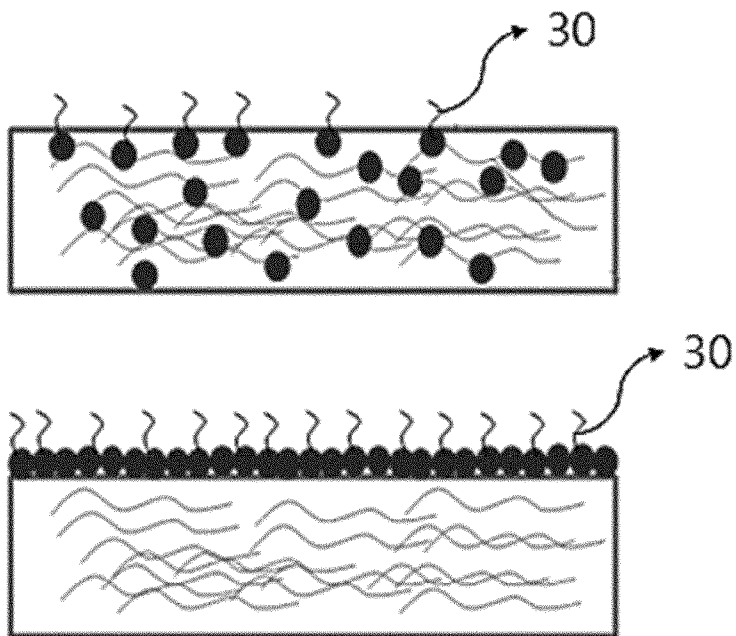
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 183/04(2006.01)i, C09D 7/20(2018.01)i, C09D 127/12(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/00(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 183/04; B05D 3/00; C07F 7/08; C07F 7/18; C08F 2/44; C08G 77/04; C08G 77/44; C08L 33/12; C08L 83/04; C09D 183/02; C09D 7/20; C09D 127/12; C08G 77/00; C08L 101/00; C08J 7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silsesquioxane, sythetic resin, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0102862 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 08 September 2015 See paragraphs [0032], [0114] and claims 1-5, 13, 15.	1,3,11
Y		2,4-10,12
Y	JP 2005-146154 A (UNIV NIHON) 09 June 2005 See paragraph [0014] and claim 1.	2,4-10
Y	KR 10-2017-0108423 A (LG CHEM, LTD.) 27 September 2017 See paragraph [0071] and claims 1, 2, 16.	10,12
X	KR 10-2015-0102861 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 08 September 2015 See paragraphs [0060]-[0088] and claims 1-3, 13-17.	1,3,11
Y		2,6,7
X	KR 10-2015-0105611 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 17 September 2015 See claims 1-2, 4, 9-12.	1,3,11
Y		2,6,7
PX	WO 2019-098622 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. et al.) 23 May 2019 See claims 1-6.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2020 (21.04.2020)

Date of mailing of the international search report

21 APRIL 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0102862 A	08/09/2015	CN 106062042 A	26/10/2016
		CN 106062042 B	29/10/2019
		EP 3115397 A1	11/01/2017
		EP 3115397 B1	19/12/2018
		JP 2017-512231 A	18/05/2017
		TW 201546126 A	16/12/2015
		TW 1657103 B	21/04/2019
		WO 2015-130145 A1	03/09/2015
JP 2005-146154 A	09/06/2005	None	
KR 10-2017-0108423 A	27/09/2017	CN 108473515 A	31/08/2018
		JP 2019-501148 A	17/01/2019
		KR 10-2035831 B1	18/11/2019
		TW 201736385 A	16/10/2017
		TW 1622594 B	01/05/2018
		US 2019-0023728 A1	24/01/2019
		WO 2017-160023 A1	21/09/2017
KR 10-2015-0102861 A	08/09/2015	CN 106062041 A	26/10/2016
		CN 106062041 B	30/08/2019
		TW 201540749 A	01/11/2015
		WO 2015-130144 A1	03/09/2015
KR 10-2015-0105611 A	17/09/2015	TW 201542719 A	16/11/2015
		TW 1669351 B	21/08/2019
		WO 2015-133873 A1	11/09/2015
WO 2019-098622 A1	23/05/2019	KR 10-2019-0056307 A	24/05/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 183/04(2006.01)i, C09D 7/20(2018.01)i, C09D 127/12(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/00(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 183/04; B05D 3/00; C07F 7/08; C07F 7/18; C08F 2/44; C08G 77/04; C08G 77/44; C08L 33/12; C08L 83/04; C09D 183/02; C09D 7/20; C09D 127/12; C08G 77/00; C08L 101/00; C08J 7/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실세스퀴옥산(silsesquioxane), 합성수지(synthetic resin), 코팅(coating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0102862 A (주식회사 동진세미켐) 2015.09.08 단락 [0032], [0114] 및 청구항 1-5, 13, 15 참조.	1,3,11
Y		2,4-10,12
Y	JP 2005-146154 A (UNIV NIHON) 2005.06.09 단락 [0014] 및 청구항 1 참조.	2,4-10
Y	KR 10-2017-0108423 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.27 단락 [0071] 및 청구항 1, 2, 16 참조.	10,12
X	KR 10-2015-0102861 A (주식회사 동진세미켐) 2015.09.08 단락 [0060]-[0088] 및 청구항 1-3, 13-17 참조.	1,3,11
Y		2,6,7
X	KR 10-2015-0105611 A (주식회사 동진세미켐) 2015.09.17 청구항 1-2, 4, 9-12 참조.	1,3,11
Y		2,6,7
PX	WO 2019-098622 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. 등) 2019.05.23 청구항 1-6 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

- “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
- “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 21일 (21.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 21일 (21.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



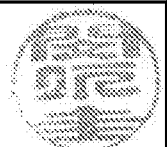
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0102862 A	2015/09/08	CN 106062042 A CN 106062042 B EP 3115397 A1 EP 3115397 B1 JP 2017-512231 A TW 201546126 A TW I657103 B WO 2015-130145 A1	2016/10/26 2019/10/29 2017/01/11 2018/12/19 2017/05/18 2015/12/16 2019/04/21 2015/09/03
JP 2005-146154 A	2005/06/09	없음	
KR 10-2017-0108423 A	2017/09/27	CN 108473515 A JP 2019-501148 A KR 10-2035831 B1 TW 201736385 A TW I622594 B US 2019-0023728 A1 WO 2017-160023 A1	2018/08/31 2019/01/17 2019/11/18 2017/10/16 2018/05/01 2019/01/24 2017/09/21
KR 10-2015-0102861 A	2015/09/08	CN 106062041 A CN 106062041 B TW 201540749 A WO 2015-130144 A1	2016/10/26 2019/08/30 2015/11/01 2015/09/03
KR 10-2015-0105611 A	2015/09/17	TW 201542719 A TW I669351 B WO 2015-133873 A1	2015/11/16 2019/08/21 2015/09/11
WO 2019-098622 A1	2019/05/23	KR 10-2019-0056307 A	2019/05/24