



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085064
(43) 공개일자 2020년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/08 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01) C09K 3/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/08 (2013.01)
C09D 5/1681 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0001130
(22) 출원일자 2019년01월04일
심사청구일자 2019년01월04일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
배재영
대구광역시 달서구 와룡로 169 102동 602호 (감삼
동, 월드마크웨스트엔드)
이종탁
대구광역시 북구 구암로 17, 216동 605호 (관
음동, 한양수정아파트)
문한준
부산광역시 북구 모분재로 62, 502호 (구포동, 신
생빌라)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 10 항

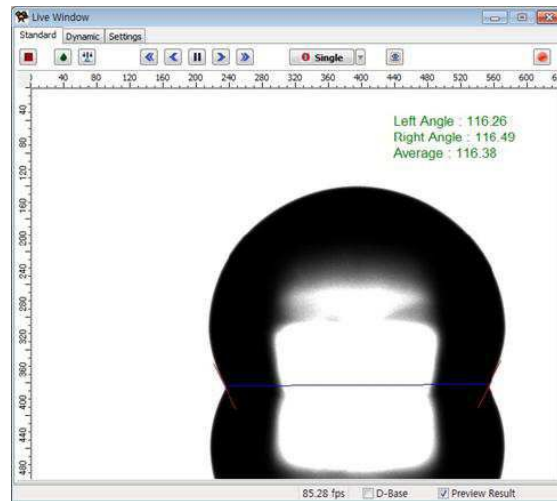
(54) 발명의 명칭 실리카 졸을 이용한 저가형 초발수 코팅액 제조방법

(57) 요약

본 발명을 실리카 졸을 이용하여 가격이 저렴한 초발수 코팅액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

이를 위해, 본 발명은, (a) 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매를 혼합하여 혼합 유기 용매를 제조하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 혼합 유기 용매에 PFPE계 고분자 화합물과, PFPE계 저분자 화합물과, 실리카 졸을 소정 범위에서 혼합하여 발수 코팅액을 제조하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 발수 코팅액을 기재에 코팅하는 단계를 포함하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 7/20 (2018.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09K 3/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매를 혼합하여 혼합 유기 용매를 제조하는 단계와,
- (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 혼합 유기 용매에 PFPE계 고분자 화합물과, P FPE계 저분자 화합물과, 실리카 졸을 소정 범위에서 혼합하여 발수 코팅액을 제조하는 단계와,
- (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 발수 코팅액을 기재에 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매의 혼합비는 10 ~15% : 85~90%인 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 플루오린계 용매는 Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether 화합물인 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 유기 용매는 PGME와 MEK와 IPA를 질량비 5:2:3로 혼합한 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 PFPE계 고분자 화합물과 PFPE계 저분자 화합물과 실리카 졸의 혼합비는 4~5 중량% : 75~81 중량% : 15~20 중량% 인 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 PFPE계 고분자 화합물은 분자량이 4,000 이상 ~ 5,000 이하의 범위를 갖는 PFPE계 불소실란 화합물이고, 상기 PFPE계 저분자 화합물은 분자량이 1,000 이상 ~ 1,500 이하의 범위를 갖는 PFPE계 불소실란 화합물인 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 PFPE계 불소실란 화합물은 Perfluoropolyether trialkoxysilane인 것을 특징으로 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 실리카 졸은 IPA 용매에 40 중량%의 실리카를 첨가한 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 기재는 유리 재질이며,

상기 코팅은 스핀 코팅 방법을 통해 이루어지며,

초음파 수세척 및 IPA 세척 과정 이후에 상기 스핀 코팅을 행하는 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법.

청구항 10

제1항의 코팅액 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 저가형 초발수 코팅액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명을 초발수 코팅액 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리카졸 을 이용하여 가격이 저렴한 초발수 코팅액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 AF(Anti-finger) 코팅액의 주성분인 초발수 코팅액은 터치형 전자제품인 스마트폰에 적용되면서부터 선풍적인 인기를 끌며 현재 가전제품, 자동차 및 태양전지 외벽에까지 범용적으로 쓰이고 있다.

[0004] 이러한 초발수 코팅액은 불소계 물질의 특성상 젖음성(wetting)이 우수하여 균일한 코팅이 쉽고, 열경화 혹은 상온 경화 형태로 구현이 가능한 장점을 가지고 있다. 특히, 수 접촉각이 110도 이상이 되면 기재(substrate) 상의 오염물질도 발유되는 효과를 보여, 오염물 제거가 쉬운 내오염성(Anti-smudge)이 뛰어난 장점이 있다.

[0005] 이에 초발수 코팅액의 경우에는 발수, 발유 효과로 인한 우수한 내오염성 특성으로 인해 다양한 분야에 사용되 고자 하지만, 초발수 성능을 구현하기 위해서는 반드시 과불소 폴리에테르(PFPE, perfluoropolyether)의 분자량 이 5000 이상의 화합물이어야 한다.

[0006] 그러나, 굳이 PFPE계 화합물이 아니더라도 과불소 화합물이고 분자량이 크다면 충분한 발수, 발유 효과를 나타 낼 수 있다. 또한, 대부분의 기재(substrate)가 유리(glass)이기 때문에 과불소 화합물의 말단은 실록산(siloxane) 그룹이 있는 실란(silane)이다.

[0007] 하지만, 고분자의 과불소 실란의 경우 제조가 어려워 국내에서 합성하여 판매되는 회사가 드물고, 대부분 국외에서 수입하여 들어오지만, 그 가격이 너무 비싸 초발수 코팅액이 사용된 제품은 꽤 비싼 가격을 주고 소비자가 구매해야 하는 형편이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1425897호(2014.03.02. 등록)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2018-0003717호(2018.01.10. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 과불소 화합물을 사용하지 않고, 가격이

상대적으로 저렴한 저분자 불소 실란을 활용하고 실리카 졸을 첨가하여 초발수 성능을 구현하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이를 위해, 본 발명은, (a) 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매를 혼합하여 혼합 유기 용매를 제조하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 혼합 유기 용매에 PFPE계 고분자 화합물과, PFPE계 저분자 화합물과, 실리카 졸을 소정 범위에서 혼합하여 발수 코팅액을 제조하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 발수 코팅액을 기재에 코팅하는 단계를 포함하는 저가형 초발수 코팅액 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 상기 (a) 단계에서 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매의 혼합비는 10~15% : 85~90% 인 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 (a) 단계에서 상기 플루오린계 용매는 Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether 화합물인 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 상기 (a) 단계에서 상기 유기 용매는 PGME와 MEK와 IPA를 질량비 5:2:3로 혼합한 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 상기 (b) 단계에서 PFPE계 고분자 화합물과 PFPE계 저분자 화합물과 실리카 졸의 혼합비는 4~5 중량%: 75~81 중량%: 15~20 중량% 인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 상기 PFPE계 고분자 화합물은 분자량이 4,000 이상 ~ 5,000 이하의 범위를 갖는 PFPE계 불소실란 화합물이고, 상기 PFPE계 저분자 화합물은 분자량이 1,000 이상 ~ 1,500 이하의 범위를 갖는 PFPE계 불소실란 화합물인 것이 바람직하다.
- [0016] 또한, 상기 PFPE계 불소실란 화합물은 Perfluoropolyether trialkoxysilane인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 실리카 졸은 IPA 용매에 40 중량%의 실리카를 첨가한 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 기재는 유리 재질이며, 상기 코팅은 스핀 코팅 방법을 통해 이루어지며, 초음파 수세척 및 IPA 세척 과정 이후에 상기 스핀 코팅을 행하는 것이 바람직하다.
- [0019] 게다가, 전술한 코팅액 제조방법에 의해 제조된 저가형 초발수 코팅액을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은, 과불소 화합물을 사용하지 않고, 가격이 상대적으로 저렴한 저분자 불소실란을 활용하고 실리카 졸을 첨가하여 초발수 성능을 구현할 수 있다.
- [0021] 이를 통해, 기존의 고가 대비 가격이 저렴한 코팅액을 제공할 수 있다.
- [0022] 게다가, 실리카 졸을 통해 생성되는 유리표면의 조도를 통해 연잎효과(lotus-effect)를 유발하여 저분자 불소실란의 발수성을 초발수성으로 업그레이드시키고, 무기성분의 첨가를 통해 신뢰성을 확보할 수 있게 한다.
- [0023]

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저가형 초발수 코팅액 제조방법에 따른 초기 접촉각 사진을 나타낸 이미지,
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저가형 초발수 코팅액 제조방법에 따른 1500회 내마모후 접촉각 사진을 나타낸 이미지,
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저가형 초발수 코팅액 제조방법에 따른 72시간 내염수후 접촉각 사진을 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 가격이 저렴한 코팅액을 개발하였으며, 특히, 과불소 화합물을 사용하지 않고, 가격이 상대적으로 아주 저렴한 저분자 불소실란을 활용하고 실리카졸을 첨가하여 초발수 성능을 구현하였다. 또한, 실리카 졸을 통해 생성되는 유리표면의 조도를 통해 연잎효과(lotus-effect)를 유발하여 저분자 불소실란의 발수성을 초발수성으로 업그레이드하였으며, 무기성분의 첨가를 통해 신뢰성 확보도 가능하였다.

[0027] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0028] 먼저, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저가형 초발수 코팅액 제조 방법은, (a) 소정의 플루오린계 용매와 유기 용매를 혼합하여 혼합 유기 용매를 제조하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 혼합 유기 용매에 PFPE계 고분자 화합물과, PFPE계 저분자 화합물과, 실리카 졸을 소정 범위에서 혼합하여 발수 코팅액을 제조하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 발수 코팅액을 기재에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 표 1에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저가형 초발수 코팅액 제조방법에 의해 제조된 초발수 코팅액의 다양한 실시예를 비교예와 참고하여 나타낸 것이다.

표 1

구분	종류	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
주물질	PFPE계 고분자 화합물	0	0	0	100	0
	PFPE계 저분자 화합물	90	80	70	0	100
	실리카 졸	10	20	30	0	0
용매	플루오린계 용매	0	0	0	100	0
	유기 용매	100	100	100	0	100
전체 고형분(wt%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0033] 표 1을 참조하면, 주물질과 용매를 구분하여 질량 비율로 나눈 것이며, 주물질로는 PFPE계 고분자 불소실란과, PFPE계 저분자 불소실란과, 실리카졸이 필요하다. 여기서, PFPE계 불소실란은 perfluoropolyether trialkoxysilane을 사용하였으며, IPA(Isopropyl alcohol)에 실리카(SiO_2) 고형분을 40 중량% 첨가하여 잘 분산시켜 제조된 실리카 졸을 사용하였다. 이때, 실리카 졸의 크기는 20~30nm를 가지는 것이 바람직하며, 실리카 졸의 경우에는 시중에 판매되는 유기용매에 분산된 실리카졸을 사용해도 무방하다.

[0034] 이어, 용매로는 플루오린계 용매(Fluoro solvent)는 Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether 화합물을 사용하였고, 유기 용매(Organic solvent)의 경우는 PGME(polyglycolmonomethylether), MEK(Methylethylketone) 및 IPA(Isopropyl alcohol)를 질량비로 5:2:3으로 제조하였다.

[0035] 실시예 1, 2, 3에서는 저가형 저분자 불소실란 화합물과 실리카 졸 사이의 조합을 통해 발수 코팅을 구현하였고, 비교예 1에서는 고가형 고분자 불소실란 화합물을 통해 실험하였고, 비교예 2에서는 실리카졸을 첨가하지 않는 순수 저가형 저분자 불소실란 화합물을 사용하여 비교실험을 진행하였다. 예를 들어, 비교예2에서의 저분자 불소실란 화합물은 solvay사에 제조하는 Fluorolink S10을 사용하였고, 비교예1에서 고분자 불소실란 화합물은 Optool DSX과 플루오린 용매로 3M사의 HFE-7200 제품을 실제 사용하여 실험하였다.

[0036] 코팅 방법은 스핀 코팅(spin coating)을 통해 진행하였으며, spin 속도는 200 rpm/min으로 설정하였다. 기재는 고릴라 글래스(glass)를 사용하였으며, 초음파 수세척 및 IPA세척 후 코팅에 사용하였다. 코팅 후 건조는 130도 오븐에서 10분간 건조하였으며, 코팅된 기재는 아래의 테스트를 진행하였다.

[0037] 테스트 결과는 상기 표2 에 나타내었다.

표 2

구분	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
초기 접촉각	95.17	98.99	87.18	113.29	71.34
1500회 내마모후 접촉각	90.01	91.44	69.95	102.71	-
72시간 내염수후 접촉각	89.13	95.53	79.21	95.81	-

[0039] 표 2를 참조하며, 내마모 테스트의 경우, 1kg 하중을 준 지우개를 코팅된 고릴라 글래스 윗부분에 문질러주는 것으로, 지우개는 마나슬루 지우개(#0000)을 이용하였으며 문지르는 속도는 40 rpm/min 의 속도로 1500회를 실행

시한 후 문지른 부위의 접촉각을 측정한 것이다. 내염수 테스트의 경우는 5% 농도의 NaCl 수용액을 72시간동안 분사한 뒤 AF 코팅이 된 부분의 접촉각을 측정한 것이다.

[0040] 측정된 결과 현재 판매되고 있는 제품인 비교예1이 초기 접촉각 113.29로 가장 우수한 결과를 나타내었으며, 내마모 테스트의 경우에도 100도 이상의 수접촉각을 나타내었다.

[0041] 실시예 1, 2, 3의 테스트의 경우에는, 실리카 졸을 사용함으로써 초기접촉각을 상승시킨 효과를 확인할 수 있었으며, 무기물 사용을 통한 내마모, 내염수 테스트 결과도 초기접촉각에 비해 차이값이 크지 않았다. 특히, 실시예 3의 경우 실리카 졸의 양이 증가함에 따라 전체적인 불소 실란의 양이 줄어들었으므로 초기접촉각이 낮아지게 되고, 그로 인한 신뢰성 테스트 수치도 저하하는 결과를 나타내었다.

[0042] 하지만, 실시예 1, 2, 3의 경우는 전체적으로 아직 판매되는 고가형 고분자 불소실란 제품(비교예1)에 비해 부족한 수치를 나타내었으며, 실시예 4를 통해 추가 실험을 진행하였고, 표 3은 실시예 4의 조성물질 및 조성비율을 나타낸 것이다.

표 3

[0043]

구분	종류	실시예 4
주물질	PFPE계 고분자 화합물	5
	PFPE계 저분자 화합물	75
	실리카 졸	20
용매	플루오린계 용매	10
	유기 용매	90

[0045] 표 3을 참고하면, PFPE계 고분자 화합물(불소실란)을 소량 첨가하여 혼합함으로써, 성능을 업그레이드시키고, 첨가되는 양을 최소화하여 가격의 상승효과는 최대한 억제해 보았다. 경화조건은 이전 실험과 동일하게 진행하였고, 결과는 하기 표 4와 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

표 4

[0046]

구분	실시예4	비교예1	비교예2
초기 접촉각	116.38	113.29	71.34
1500회 내마모후 접촉각	112.04	102.71	-
72시간 내염수후 접촉각	110.73	95.81	-

[0047] 표 3 및 표 4를 참조하면, 실시예 4에서는 전술한 실시예1, 2, 3의 실험을 통해 실리카 졸의 첨가량을 20%로 고정하였으며, 고분자 불소실란을 5% 범위에서 소량 섞음으로써 표 4와 같은 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

[0048] 즉, 실시예 4에서는 실리카 졸 함량을 통해 표면에 미세한 요철 효과를 줌으로써 초기 접촉각이 비교예 1(113.29)과 비교하여, 표4 및 도 1에 도시된 바와 ㄱ가같이, 116.38로 더 높아지는 효과를 얻을 수 있었고, 전체 코팅액의 무기물 함량을 증가시킴으로써 내마모성에서도 비교예1(102.71)과 비교하여, 표 4 및 도 2에 도시된 바와 같이, 112.04로 보다 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 초기 접촉각이 상승됨으로써 전체적인 발수 효과가 우수해졌기 때문에 내염수 신뢰성도 비교예1(95.81)과 비교하여 표 4 및 도 3에 도시된 바와 같이, 110.73으로 우수한 결과를 확인할 수 있다.

[0049] 이를 통해, PFPE계 고분자 불소실란의 양이 실시예4에 비해 작을 경우 실시예1 내지 실시예3에서와 같이 초기 접촉각의 수치는 현저히 떨어지게 되나, 많아질 경우에는 초기 접촉각의 상향이 크게 이루어지지 않아 한계를 지니게 된다.

[0050] 따라서, 가격적인 경쟁력 확보하면서도 초기 접촉각의 우수한 성능을 위해서는 PFPE계 고분자 불소실란의 첨가량을 전체 중량 대비 3~6% 범위가 바람직하며, 최적으로는 4~ 5% 범위가 가장 바람직하다.

[0051] 또한, 실리카 졸의 경우 10 ~ 25% 수준으로 첨가할 경우 표면 미세요철 생성효과로 인해 초기 접촉각 상승효과

를 유발할 수 있으나, 그보다 적을 경우에는 요철 효과는 미비하며, 25% 이상이 되면 전체적인 불소계 함량 감소로 인한 초기 접촉각 하향효과를 유발하게 된다. 이에 따라, 실리카 졸의 함량은 10~ 25% 범위가 바람직하며, 최적 범위로는 15~20% 범위가 가장 바람직하다.

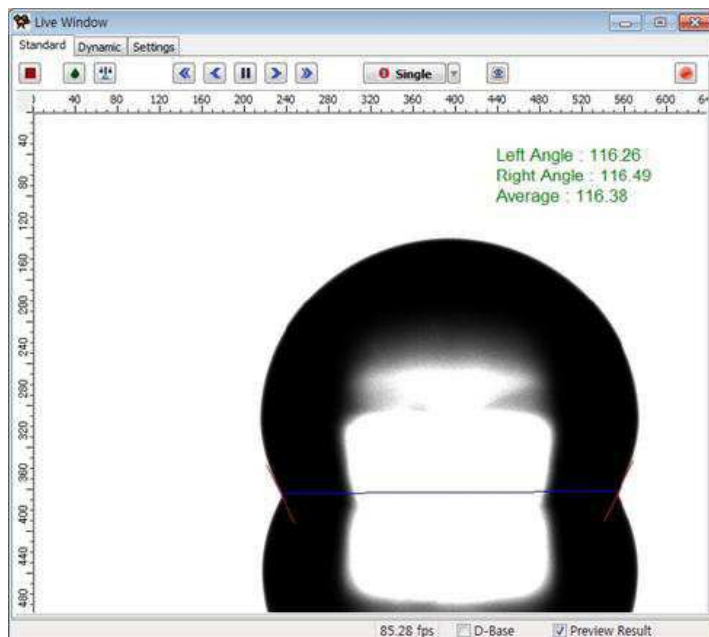
[0052] 또한, 불소계 용매(플루오린계 용매)의 경우 Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether 화합물이 바람직하며, Ethyl Nonafluoroisobutyl Ether 화합물의 경우에는 유기 용매에서 사용되는 IPA(isopropyl alcohol)과의 호환성이 좋은 장점이 있다.

[0053] 또한, 불소계 용매의 경우에는 유기 용매와의 전체 비중에서 10~30%가 바람직하며, 최적으로는 10~15%가 가장 바람직하다. 이때, 플루오린계 용매의 비중이 30%가 넘어가면 고가의 불소 용매의 양이 많아지면서 가격경쟁력이 떨어짐과 동시에 상대적으로 IPA의 양이 줄어들게 되어 유기용매와의 호환성도 떨어져 용액이 hazy해진다. 반면에 플루오린계 용매의 비중이 10%보다 낮게 되면 PFPE계 고분자 불소실란이 용해될 불소 용제의 양이 줄어들어서 균일한 용액이 형성되지 못하여, 코팅할 때마다 다른 성능을 나타내게 된다.

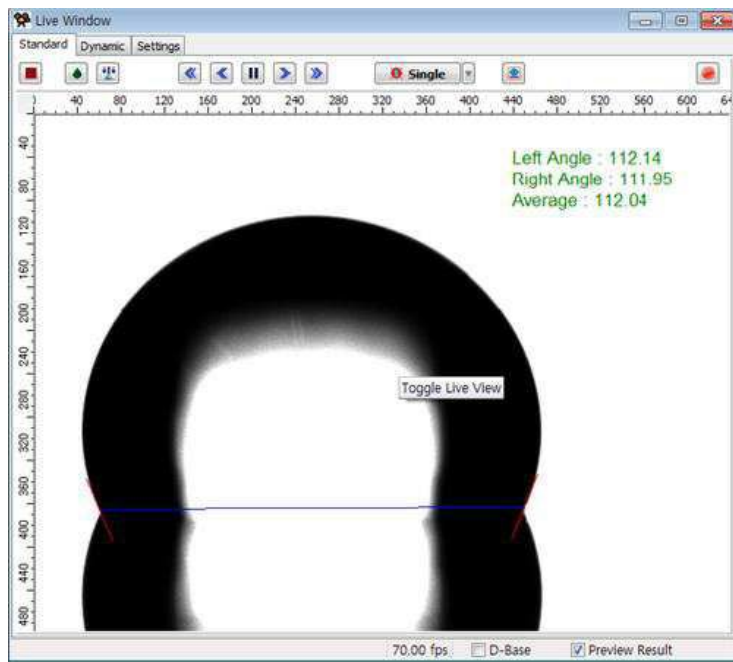
[0055] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

