(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098020
(43) 공개일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0019794
(22) 출원일자 2012년02월27일
심사청구일자 2012년02월27일

(71) 출원인
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121 (내동)
(72) 발명자
송기창
대전광역시 유성구 전민로 18
홍민기
서울특별시 강북구 오현로31길 89 (현대홈타운아파트 101동 205호)
(74) 대리인
이희명

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **알칼리 금속염으로부터 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조**

(57) 요 약

본 발명은 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명에서는 폴리카르보네이트 디올과 이소포론 디이소시아네이트 그리고 디메틸올 프로피온산로부터 NCO/OH 몰비를 0.8 내지 1.3으로 각각 조절하여 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD) 분산액을 제조하였다. 그 후 이 용액에 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$를 첨가하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조하였다.

대 표 도 - 도1

재료	약어	분자 구조식	화학식	분자량
이소포론 디이소시아네이트	IPDI		$C_{12}H_{18}N_2O_2$	222.28g/mol
폴리카보네이트 디올	PCDL		-	1000g/mole
디메틸올 프로피온산	DMPA		$C_5H_{10}O_4$	134.13g/mole
노말 메틸 -2- 피롤리돈	NMP		C_5H_9NO	99.13g/mol
디부틸틴 디라울 레이트	DBTL		$C_{32}H_{64}O_4Sn$	631.56g/mol
트리 에틸아민	TEA		$C_6H_{15}N$	101.19g/mol
과염소산 리튬	$LiClO_4$		$LiClO_4.3H_2O$	160.44g/mol
과염소산 나트륨	$NaClO_4$		$NaClO_4.H_2O$	122.44g/mol
과염소산 칼륨	$KClO_4$		$KClO_4$	138.55g/mol

특허청구의 범위

청구항 1

대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물 로서,

수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 20 내지 23중량%의 폴리카르보네이트 디올(polycarbonate diol: PCD), 6 내지 11중량%의 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate: IPDI), 7 내지 9중량%의 용매 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrolidinone: NMP)에 용해된 1 내지 3중량%의 디메틸올 프로피온산(dimethylol propionic acid: DMPA) 및 촉매로서 0.004중량%의 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate: DBTDL)를 혼합한 후 75℃에서 1차 반응시켜 NCO 말단 프레폴리머(NCO terminated prepolymer)를 제조하고; 생성된 NCO 말단 프레폴리머의 구조 내의 COOH기를, 수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 2중량%의 트리에틸아민(triethylamine: TEA)으로 중화시켜 NCO 말단 프레폴리머를 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시키고; 수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 55 내지 60중량%의 증류수를 천천히 첨가하여 수분산시켜서 수분산 폴리우레탄 분산액(waterborne polyurethane dispersion: PUD)을 제조하는 단계; 및

대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 중량을 기준으로 하여, 알칼리 금속염인 2.5 내지 10중량%의 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$와 9 내지 12중량%의 멜라민계 가교제인 Cymel 327을 상기 제조된 수분산 폴리우레탄 분산액에 첨가하는 단계;에 의해서 제조된 하기 구조식의 폴리우레탄을 포함하는 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물 :

$$[-O(CH_2)_l OCONH(CH_2)_m NHCO-]_n$$

상기 식에서, l은 10 내지 20이고, m은 10 내지 20이며, n은 100 내지 700이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수분산 폴리우레탄 분산액내의 폴리우레탄의 NCO/OH 몰비가 0.8 내지 1.3인 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물 .

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0002] 더욱 구체적으로는, 본 발명은 폴리올인 폴리카르보네이트 디올, 디이소시아네이트인 이소포론 디이소시아네이트와 이오노머형의 제조를 위한 음이온기인 디메틸올 프로피온산을 출발물질로 사용하여 음이온성 PUD를 합성하고, 이 용액에 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$를 첨가함으로써 제조된 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 플라스틱은 가볍고 성형이 비교적 자유로우나 소수성이며 전기적으로 절연성에 가깝다. 따라서 플라스틱에 발생된 전기는 이동하기 어렵고 축적되어서 정전기를 띄게 되는데 이 정전기는 플라스틱 제품의 제조과정이나 사용중에 여러 가지 장애를 일으킨다. 즉 가공 성형 중에 생산능률을 떨어뜨리며 성형품은 공기 중에서 먼지를 흡수하여 외관을 더럽히거나 정전기의 방전으로 계측기의 고장을 일으키고 통신기기에 잡음을 일으키며 비디오, 오디오 장애 등의 많은 문제를 야기시킨다[Ha, J. W. and Whang, K. H., "Formation of a Thermally Curable Coating Composition with Antistatic Function", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(1), 27-33(2001)]. 이와 같은 정전기를 완전히 제거하는 것은 매우 어려우나 어느 정도의 사용범위에서 장애가 덜 발생하기 위해 대전방지제가 사용된다. 대전방지제는 사용법에 따라 외부용 대전방지제와 내부용 대전방지제로 분류된다. 외부용 대전방지제는 대전방지제를 플라스틱 표면에 얇게 도포함으로써 플라스틱 표면의 흡습성이나 이온성을 높여 전하의

누설이 쉽게 되도록 하여 대전방지 효과를 나타내는 것으로 대전방지 성능이 오래가지 못하는 단점이 있다. 내부용 대전방지제는 플라스틱을 성형하기 전에 대전방지제를 플라스틱 수지 내부에 첨가하여 사용되는데, 대전방지제가 플라스틱의 표면뿐만 아니라 내부에 존재하므로 세정과 마찰에 의해 표면의 대전방지제가 제거되어도 내부의 대전방지제가 표면으로 이동하여 효과를 복원시킴으로써 영구적인 효과를 얻을 수 있다는 장점이 있다[Hwang, Y. H., Sung, K. C. and Park, H. S., "Antistatic Agents for Plastics", *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, 19(1), 1-9(2002); 및 Lee, J., K., Choi, H., O., Kim, E., B., Kim, S., Y., and Ju, C., D., "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Antistatic Agents", *Korean Chem. Eng. Res.*, 48(5), 638-642(2010)].

[0004] 고분자 소재 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 2개 이상의 하이드록실 기(-OH)을 지닌 폴리올과 디이소시아네이트 기(-NCO)의 관능기간의 반응에 의해 생성된 우레탄 결합(-NHCOO-)의 구조를 반복적으로 갖는 고분자로 연질 부분와 경질 부분 함유량에 따라 다양한 물성제어가 가능하며 이에 따라서 도료, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 방면에 널리 활용되고 있다[Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane", *Korean Chem. Eng. Res.*., 48(4), 434-439(2010); Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica", *Korean Chem. Eng. Res.*., 48(5), 561-567(2010); 및 Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane", *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(4), 411-416(2011)]. 최근에는 VOC (volatile organic compound) 규제가 확대됨에 따라 BTX 등의 유기용제들의 사용을 제한하기 위해 PU 합성 중 카르복실레이트 혹은 설포네이트형의 극성 이온기를 도입하여 이오노머(ionomer)형으로 유도 후 소수성인 PU를 안정적으로 수분산시키는 친환경적인 수분산 폴리우레탄 분산액(waterborne polyurethane dispersion, PUD) 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[Shin, Y. T., Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion", *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(5), 548-553(2011); 및 Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate", *Korean Chem. Eng. Res.*, 48(4), 428-433(2010)].

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서는 대전방지용의 친환경적인 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제공하는데 목적이 있다.

[0006] 본 발명에서는, 폴리올인 폴리카르보네이트 디올, 디이소시아네이트인 이소포론 디이소시아네이트와 이오너머형 제조를 위해 음이온기인 디메틸올 프로피온산을 출발물질로 사용하여 음이온성 PUD를 합성하고, 이 용액에 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$를 첨가하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조한다.

이와 같은 방법에 의해서 얻어진 본 발명의 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물은 제조 과정에서 첨가되는 알칼리 금속염의 첨가량 및 종류와 PUD 합성 중의 NCO/OH 비율을 적절한 범위로 선택함으로써 폴리카르보네이트(PC) 기재 위에 코팅되어진 코팅 도막의 표면저항, 연필경도 및 부착력이 본 기술분야에서 요구되는 요건에 부합되었다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에서는 폴리올인 폴리카르보네이트 디올과 이소포론 디이소시아네이트 그리고 이오노머형의 폴리우레탄의 제조를 위한 음이온기인 디메틸올 프로피온산을 출발물질로 사용하여 NCO/OH 몰비가 일정한 수준, 바람직하게는 0.8 내지 1.3인 음이온성 폴리우레탄을 제조하고, 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$를 첨가하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조하고 있다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 폴리카르보네이트 디올과 이소포론 디이소시아네이트 그리고 디메틸올 프로피온산을 출발물

질로 사용하여 폴리우레탄내의 NCO/OH 몰비를 일정한 수준, 바람직하게는 0.8 내지 1.3으로 조절하고, 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$를 첨가함으로써, 이온 전도도가 우수한 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조하고 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물에 함유되는 폴리우레탄의 제조에 사용된 화합물의 구조 및 분자량을 나타내는 도면이다.

도 2는 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조하기 위한 전체 반응도식을 나타내는 도면이다.

도 3은 상이한 시간, 즉 0 시간, 1 시간 및 2 시간 반응 후에 얻은 폴리우레탄 프리폴리머(prepolymer)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4는 각각 0.8, 1.1 및 1.3의 NCO/OH 몰비를 지니는 폴리우레탄 분산액(PUD)의 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.

도 5는 각각 0.8, 1.1 및 1.3의 NCO/OH 몰비를 지니는 폴리우레탄 분산액의 고형물 함량을 나타내는 도면이다.

도 6은 알칼리 금속염이 첨가된 대전방지용 PUD의 표면저항을 나타내는 도면이다.

도 7은 상이한 몰비의 NCO/OH를 지닌 대전방지용 PUD의 표면저항을 나타내는 도면이다.

도 8은 알칼리 금속이 첨가된 대전방지용 PUD의 UV-가시광선 투과율을 나타내는 도면이다.

도 9는 테이버 마모 시험(Taber abrasion test) 후의 500g의 로딩(loding) 코팅 필름의 투과손실율(%)을 나타내는 도면으로, a)는 상이한 양의 $LiClO_4$가 첨가된 대전방지용 PUD에 대한 시험이며, b)는 상이한 유형의 알칼리 금속이 첨가된 대전방지용 PUD에 대한 시험이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명은 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물로서, 이하 생성되는 수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 20 내지 23중량%의 폴리카르보네이트 디올(polycarbonate diol: PCD), 6 내지 11중량%의 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate: IPDI), 7 내지 9중량%의 용매 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrolidinone: NMP)에 용해된 1 내지 3중량%의 디메틸올 프로피온산(dimethylol propionic acid: DMPA) 및 촉매로서 0.004중량%의 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate: DBTDL)를 혼합한 후 75℃에서 1차 반응시켜 NCO 말단 프레폴리머(NCO terminated prepolymer)를 제조하고, 생성된 NCO 말단 프레폴리머의 구조 내의 COOH기를, 수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 2중량%의 트리에틸아민(triethylamine: TEA)으로 중화시켜 NCO 말단 프레폴리머를 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시키고, 수분산 폴리우레탄 분산액의 중량을 기준으로 하여, 55 내지 60중량%의 증류수를 천천히 첨가하여 수분산시켜서 수분산 폴리우레탄 분산액(waterborne polyurethane dispersion: PUD)을 제조하는 단계; 및 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 중량을 기준으로 하여, 알칼리 금속염인 2.5 내지 10중량%의 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$와 9 내지 12중량%의 멜라민계 가교제인 Cymel 327을 상기 제조된 수분산 폴리우레탄 분산액에 첨가하는 단계;에 의해서 제조된 하기 구조식의 폴리우레탄을 포함하는 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제공하고 있다:

[0011] $[-O(CH_2)_l\,OCONH(CH_2)_m\,NHCO-]_n$

[0012] 상기 식에서, l은 10 내지 20이고, m은 10 내지 20이며, n은 100 내지 700이다.

[0013] 바람직하게는, 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물은 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물내의 폴리우레탄의 NCO/OH 몰비가 0.8 내지 1.3이다.

[0014] 바람직하게는, 본 연구에서 합성된 수분산 폴리우레탄의 분자량은 약 80,000 내지 300,000이다.

[0015] 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조시에, 폴리카르보네이트 디올의 양은 수분산 폴리우레탄 코팅 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 20 내지 23중량%의 범위로 사용되는데, 폴리카르보네이트 디올의 양이 20중량% 미만이면, 부착성이 좋지 못한 문제가 야기되며, 23중량%를 초과하면, 경화가 되지 않는 문

제가 발생되기 때문이다.

[0016] 또한, 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조시에, 이소포론 디이소시아네이트의 양은 수분산 폴리우레탄 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 6 내지 11중량%의 범위로 사용되는데, 이소포론 디이소시아네이트의 양이 6중량% 미만이면, 연필경도 등의 기계적 강도가 떨어지는 문제가 야기되며, 11중량%를 초과하면, 코팅도막의 상태가 좋지 못한 문제가 발생되기 때문이다.

[0017] 또한, 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조시에, 수분산 폴리우레탄 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 7 내지 9중량%의 용매 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrolidinone: NMP)에 용해된 디메틸올 프로피온산의 양은 1 내지 3중량%의 범위로 사용되는데, 디메틸올 프로피온산의 양이 1중량% 미만이면, 입자 사이의 응집이 발생하여 겔화되는 문제가 야기되며, 3중량%를 초과하면, 내수성이 좋지 못한 문제가 발생되기 때문이다.

[0018] 또한, 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조시에, 알칼리 금속염의 양은 수분산 폴리우레탄 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 2.5 내지 10중량%의 범위로 사용되는데, 알칼리 금속염의 양이 2.5중량% 미만이면, 도막의 전도도가 좋지 못한 문제가 야기되며, 10중량%를 초과하면, PUD 분산액과 금속염 사이의 심한 응집현상이 발생되기 때문이다.

[0019] 본 발명에서는, 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조를 위해서, 폴리에스테르 계열인 폴리카르보네이트 디올(PCD, Mw:1000, Asahi Kasei, Japan)과 디이소시아네이트로 지방족 계열인 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 첨가되는 음이온기로서 디메틸올 프로피온산(DMPA, 98%, Aldrich)과 촉매로는 디부틸틴 디라우레이트(DBTL, 95%, Aldrich)를 사용할 수 있다. 또한 중화제로는 트리에틸아민(TEA, 99.5%, Aldrich)과 DMPA를 용해시키기 위한 용매로서 1-메틸-2-피롤리디논(NMP, 99%, Aldrich)를 사용할 수 있다. 제조된 PUD와 혼합할 알칼리 금속염으로는 주기율표 제1족의 알칼리 금속염인 리튬 퍼클로레이트 트리하이드레이트($LiClO_4.3H_2O$, 99.99%, Aldrich), 소듐 퍼클로레이트 하이드레이트($NaClO_4.H_2O$, 99.99%, Aldrich), 포타슘 퍼클로레이트($KClO_4$, 99.0%, Junsei)를 사용할 수 있으며, 코팅 도막의 경화속도 및 표면경도를 향상시키기 위한 첨가제로서 멜라민 계통의 경화제인 Cymel 327(CYTEC industries INC, USA)를 사용할 수 있다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용 하였으며, 본 발명에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 분자량을 도 1에 나타내었다.

[0020] 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물의 제조하는 구체적인 공정은 다음과 같다.

[0021] 먼저, PCD, IPDI와 NMP에 용해된 DMPA를 첨가한 후, 1차 반응시켜 NCO 말단 프리폴리머(prepolymer)를 제조한다. 이후 DMPA의 첨가로 생성된 프리폴리머 구조 내의 COOH기를 TEA로 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시킨다. 이후 증류수를 천천히 첨가하여 수분산시켜 수분산 폴리우레탄 분산액(waterborne polyurethane dispersion: PUD)을 제조한다. 그 후 알칼리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, 또는 $KClO_4$와 멜라민계 가교제(Cymel 327)를 혼합하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조한다.

[0022] 본 발명의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 조성물은 일정 두께의 도막을 형성시키고, 건조 오븐 내에서 열경화시킴으로써 코팅 도막을 형성한다.

[0023] 이하, 본 발명을 실시예를 참조로 하여 설명하지만, 이로써 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명은 본원에 첨부된 특허청구범위에 의해서 그 범위가 결정되어야 한다.

[0024] **실시예**

[0025] *이하 기재된 설명에 따르면서, 표 1에 기재된 바와 같은 성분 및 그 양을 이용하여 표 2에 기재된 바와 같은 최종 폴리우레탄 코팅 조성물을 제조하였다.*

[0026] 먼저, 온도계, 응축기 및 교반기가 연결된 합성 반응 조에 PCD, IPDI와 NMP에 용해된 DMPA를 첨가한 후 75℃에서 500rpm으로 1차 반응시켜 NCO 말단 프리폴리머를 제조하였다. 이후 DMPA의 첨가로 생성된 프리폴리머 구조 내의 COOH기를 TEA로 50℃조건에서 30min 동안 중화 시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰다. 이후 증류수를 천천히 첨가하여 1,000rpm으로 20min 동안 수분산시켜 수분산 폴리우레탄 분산액(PUD)을 제조하였다. 본 발명의 실시예에서 사용된 시료들의 화학적 조성을 표 3로 나타내었으며, 제조 과정 중 NCO/OH 몰 비율을 각각 0.8, 1.1, 및 1.3으로 조절하였고 이상의 합성공정을 도2로 나타내었다. 그 후 알카리 금속염인 $LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$와 멜라민계 가교제(Cymel 327)를 표 4와 같이 각각 혼합하여 대전방지용 수분산 폴리우레

탄 코팅 조성물을 제조하였다. 제조된 코팅 조성물들의 도막을 형성하기 위해 두께 2㎜의 폴리카르보네이트(PC) 기판 위에 바코팅(bar-coating)을 실시하여 9 -18㎛두께의 도막을 형성하고 건조오븐 내에서 120℃에서 1hr 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성시켜 이하 실험에 사용하였다.

[0027] 수분산 폴리우레탄 분산액(PUD) 합성 시 각 성분의 함유량

표 1

수분산 폴리우레탄 분산액(PUD) 합성 시 각 성분의 함유량

1) NCO/OH 몰비 0.8

재료	PCD	IPDI	DMPA	TEA	NMP	DBTDL	증류수
(g)	104	32.6	10.4	7.73	40	0.02	280
(%)	21.9%	6.8%	2.19%	1.62%	8.4%	0.004%	58.9%

2) NCO/OH 몰비 1.1

재료	PCD	IPDI	DMPA	TEA	NMP	DBTDL	증류수
(g)	104	44.9	10.4	7.73	40	0.02	280
(%)	21.4%	9.2%	2.13%	1.58%	8.2%	0.004%	57.5%

3) NCO/OH 몰비 1.3

재료	PCD	IPDI	DMPA	TEA	NMP	DBTDL	증류수
(g)	104	53	10.4	7.73	40	0.02	280
(%)	21%	10.7%	2.1%	1.56%	8%	0.004%	56.5%

[0028]

표 2

최종 코팅용액 조성

시료명	PUD(%)	금속염(%)	가교제(%)
PU08 PU11 PU13	90	-	10
PU08-L3 PU08-N3 PU08-K3	88.5	2.7	8.8
PU08-L5 PU08-N5 PU08-K5	87	4.3	8.7
PU08-L7 PU08-N7 PU08-K7 PU11-L7 PU11-N7 PU11-K7 PU13-L7 PU13-N7 PU13-K7	85.5	6	8.5
PU08-L9 PU08-N9 PU08-K9	84	7.6	8.4

[0029]

표 3

상이한 몰 비율의 NCO/OH로 제조된 PUD를 위한 레시피

NCO/OH 몰비	연질 부분	경질 부분		촉매	중화제
	PCD	IPDI	DMPA	DBTL	TEA
	mol	mol	mol	mol	mol
0.8		0.144			
1.1	0.104	0.198	0.076	0.000045	0.076
1.3		0.234			

[0030]

표 4

상이한 양의 알칼리 금속 염이 첨가된 대전방지 코팅 분산액으로부터의 코팅 필름의 성질

시료명	NCO/OH 몰비	PUD (g)	$LiClO_4$ (g)	$NaClO_4$ (g)	$KClO_4$ (g)	경화제 (g)	두께 (㎛)	연필 경도	접착력
PU08			0	0	0		11	2B	5B
PU08-L3			0.3	0	0		10	2B	5B
PU08-L5			0.5	0	0		9	2B	5B
PU08-L7			0.7	0	0		12	2B	5B
PU08-L9			0.9	0	0		10	3B	5B
PU08-N3			0	0.3	0		13	2B	5B
PU08-N5	0.8	10	0	0.5	0	1	12	2B	5B
PU08-N7			0	0.7	0		18	2B	5B
PU08-N9			0	0.9	0		11	3B	5B
PU08-K3			0	0	0.3		14	2B	5B
PU08-K5			0	0	0.5		13	2B	5B
PU08-K7			0	0	0.7		14	2B	5B
PU08-K9			0	0	0.9		12	3B	5B
PU11			0	0	0		10	2B	5B
PU11-L7			0.7	0	0		14	2B	5B
PU11-N7	1.1	10	0	0.7	0	1	14	2B	5B
PU11-K7			0	0	0.7		13	3B	5B
PU13			0	0	0		10	2B	5B
PU13-L7			0.7	0	0		12	2B	5B
PU13-N7	1.3	10	0	0.7	0	1	15	3B	5B
PU13-K7			0	0	0.7		13	3B	5B

[0031]

[0032] **<수분산 폴리우레탄 코팅 조성물에 대한 실험>**

[0033] **1. FT-IR 분석**

[0034] PUD의 구조분석을 위해 시료를 KBr 판에 얇게 도포한 후 FT-IR(FTIR-8400S. Shimadzu)을 사용하여 주요 관능기와 NCO기의 반응 진행여부를 측정 하였다.

[0035] **2. 입도 분석**

[0036] 제조된 PUD의 입도를 동적 광 산란을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0037] **3. 고형물 함유량**

[0038] 제조된 PUD 내의 고형물 함유량을 측정하기 위해 105에서 적외선 습윤계(FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

[0039] **4. 투과율과 내마모도**

[0040] 가시광선 영역에서의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 도막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 분산액들을 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 막으로 제조한 뒤, UV-가시광성 분광분석기(UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200-800nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다. 또한 기재인 PC 시트 위에 코팅된 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 테이버 어브레이서(Taber abraser)(QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-가시광선 분광분석기(UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 600nm의 파장에서 투과율을 측정하였다.

[0041] **5. 연필경도**

[0042] 연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[0043] **6. 접착력**

[0044] ASTM D 3359 [ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test", ASTM International, 927-929(1997)]에 근거하여 경화된 코팅 층에 커터(cutter)로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프 (3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

[0045] **7. 도막 두께**

[0046] 코팅 도막의 두께를 측정하기 위해 도막 두께 측정기(Model-S112, Japan)를 사용하여 코팅되기 전의 PC 기재의 두께를 기본으로 하여 경화된 도막의 두께를 측정하였다.

[0047] **8. 표면저항**

[0048] PC 기재 위에 코팅된 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 도막의 표면저항을 측정하기 위해 항온, 항습이 유지된 조건에서 표면저항 측정기 (SIMCO, ST-3, Japan)를 사용하였다.

[0049] **<수분산 폴리우레탄 코팅 조성물 또는 그로부터의 코팅 필름에 대한 실험 결과>**

[0050] **1. 폴리우레탄 프리폴리머의 구조분석**

[0051] 도 3은 NCO/OH 몰비를 1.3으로 고정한 조건에서 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 혼합하여 폴리우레탄 프리폴리머 합성 시 합성시간 변화에 따라 생성된 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼 측정 결과이다. 도 3(a-c)는 폴리우레탄 프리폴리머 합성 후 각각 0, 1, 2 hr 경과 후의 스펙트럼 결과로 반응시간이 길어짐에 따라 2,260 cm^{-1} 부근에서의 -NCO 피크와 3,400 cm^{-1} 부근에서 -OH 피크의 강도가 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 반응이 진행됨에 따라 첨가된 IPDI의 NCO기와 PCD의 OH기 사이에 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되고 있음을 의미한다[Shin, Y.

T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane", *Korean Chem. Eng. Res*, 49(4), 411-416(2011); Shin, Y. T., Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion", *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(5), 548-553(2011); 및 Shin, Y. T., Hwang, J. H., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane", *Korean Chem. Eng. Res*, 49(3), 285-291(2011)].

[0052] **2. 순수 PUD의 입도 및 고형분 함량**

[0053] NCO/OH 몰비를 변화시켜 제조된 순수 PUD의 평균 입도를 조사하기 위해 동적 광 산란(dynamic light scattering)을 이용한 입도분석기를 사용하여 입도분석을 수행하였다. 도 4에서 알 수 있듯이 NCO/OH 몰비가 0.8, 1.1, 및 1.3일 때의 PUD의 평균 입경은 각각 12.6, 17.2, 및 27nm로 NCO/OH 몰비 증가에 따라 평균 입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PUD 합성 시 NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 폴리우레탄 프리폴리머 내의 미 반응된 -NCO기의 양이 증가하게 된다. 따라서 수분산 과정 중에 아래 (1-2) 식에 의해 나타나는 것과 같이 프리폴리머 내의 미 반응된 -NCO기가 물과 접촉되면서 생성되는 우레아결합(-NHCONH-)이 많아지므로 PUD 입자가 성장하여 PUD의 평균 입경이 증가하기 때문이라고 판단된다.

[0054] $R\text{-}NCO + H_2O \rightarrow R\text{-}NH_2 + CO_2$ (1)

[0055] $R\text{-}NH_2 + R'\text{-}NCO \rightarrow R\text{-}NHCONH\text{-}R'$ (2)

[0056] 도 5는 NCO/OH 몰비를 달리하여 제조된 PUD의 고형분 측정 결과이며 NCO/OH 몰비가 0.8, 1.1, 1.3으로 제조된 PUD 분산액은 고형분 함유량이 각각 28.5, 29.2, 29.4%를 보여 NCO/OH 몰비가 증가할수록 PUD 분산액의 고형분 함유량도 약간 증가하는 경향을 보였다.

[0057] **3. 코팅 도막의 표면저항**

[0058] PUD에 알칼리 금속염을 첨가하여 얻은 전도성 분산액을 두께 2mm의 PC 기재 위에 바코팅(bar-coating) 한 후 120°C에서 1hr 동안 열 경화함에 의해 9-18㎛ 두께의(표 4 참조) 코팅 도막을 형성하였다. 도 6은 표 4의 NCO/OH 몰비 0.8의 조건으로 제조된 PUD에 다양한 종류의 알칼리 금속염의 첨가량 변화에 따라 얻어진 코팅 도막의 표면저항 결과이다. $LiClO_4$가 첨가된 분산액으로 코팅 도막을 형성했을 시 금속염의 첨가량이 0.3g에서 0.9g으로 증가될수록$5.01\times10^{10}\Omega/cm^2$에서 $3.16\times10^{8}\Omega/cm^2$로 표면저항이 크게 감소하였다. 그러나 $LiClO_4$첨가량이 0.9g으로 가장 많았던 PU08-L9 시료(표 4 참조)의 경우 표면저항이 $3.16\times10^{8}\Omega/cm^2$으로 가장 우수한 이온 전도도를 보였지만 전도성 코팅분산액 제조 시 PUD분산액과 금속염 사이의 심한 응집현상을 보였다.

[0059] $NaClO_4$와 $KClO_4$가 첨가된 분산액으로 제조된 코팅 도막들도 도 6에서 알 수 있듯이 금속염 첨가량 증가에 따라 표면저항이 감소해 코팅 도막의 이온 전도도가 증가하는 경향을 보였다. 한편 같은 양의 금속염이 첨가될 경우에는 $LiClO_4$>$NaClO_4$>$KClO_4$의 순서로 코팅 도막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다. 이는 금속 이온의 반경이 작을수록 코팅 도막 내에서 금속염 이온의 이동이 자유로워지므로 코팅 도막의 이온 전도도가 증가한다고 판단되어진다. 한편 전도성 분산액 제조 시 $NaClO_4$와 $KClO_4$를 첨가했을 경우 $LiClO_4$에 비해 PUD 분산액에 대한 용해도가 낮았으며 특히 $KClO_4$가 첨가된 코팅 분산액들의 경우, 제조 후 약 24hr 후에 침전현상이 발생하였다.

[0060] 도 7은 PUD 합성 시 NCO/OH 몰비를 각각 0.8, 1.1, 1.3으로 변화시켜 얻어진 PUD에 금속염의 첨가량을 0.7g으로 고정하고 금속염의 종류를 $LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$로 변화시켜 얻어진 코팅 도막의 표면저항 측정 결과이다. $LiClO_4$가 첨가된 도막은 $2.5\times10^{9}\Omega/cm^2$ - $6.3\times10^{10}\Omega/cm^2$의 표면저항을 보여 다른 시료들에 비해 가장 우수한 이온 전도도를 보였으나 $KClO_4$가 첨가된 도막의 경우 $1.25\times10^{12}\Omega/cm^2$ - $1.00\times10^{13}\Omega/cm^2$의 표면저항을 보여 가장 좋지 못한 이온 전도도를 보여 도 6의 결과와 일치하는 경향을 보였다.

[0061] 모든 코팅 도막들은 도 7에서 PUD 내의 NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 표면저항이 증가하여 이온 전도도가 좋지 못한 경향을 보였다. 이는 NCO/OH 몰비가 커질수록 PUD 내의 OH기의 수가 적어지므로 알칼리 금속염을 PUD 분산

액에 첨가하여 코팅 도막을 형성 시 금속 이온이 도막의 표면에서 자유로이 이동되지 못하기 때문으로 판단된다.

[0062] **4. 코팅 도막의 연필 경도, 부착력, 투과율**

[0063] 표 4는 여러 조건으로 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력 및 코팅 두께를 나타낸 표이다. NCO/OH 몰비가 다른 순수한 PUD로부터 제조된 도막들(PU08, PU11, PU13)과 적당량의 금속염이 첨가된 도막들은 2B의 비교적 우수한 연필경도를 나타냈으나 PU08-L9, PU08-N9, PU08-K9와 같이 비교적 과량의 알칼리 금속염이 첨가된 경우와 PU11-K7, PU13-N7, PU13-K7과 같이 PUD와 금속염의 혼합시 응집현상을 보였던 분산액들로부터 얻어진 도막들의 경우는 연필경도가 3B로 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 측정된 도막들의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다. 또한 코팅 도막의 두께는 9-18㎛로 거의 비슷한 두께를 보였다.

[0064] 도 8은 UV-가시광성 분광분석기를 사용해 200-800nm의 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정한 결과이다. 표 4에서 NCO/OH 몰비 0.8의 순수한 PUD(PU08)로 제조된 경우와 이 분산액에 $LiClO_4$가 0.7 g 첨가된 경우(PU08-L7)의 코팅 도막의 투과율은 평균 90%로 높은 수치를 나타내었다. 그러나 순수한 PUD(PU08)에 $NaClO_4$와 $KClO_4$가 각각 0.7 g씩 첨가된 경우(PU08-N7, PU08-K7)에는 코팅 도막의 투과율이 크게 감소하는 경향을 보였으며, 특히 $KClO_4$가 첨가된 경우에는 전체적으로 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 이는 3-3절에서 언급한 바와 같이 순수한 PUD와 $NaClO_4$ 또는 $KClO_4$와의 원활한 혼합이 이루어지지 않아 분산액을 기재에 코팅 시 코팅 도막이 불균일하게 형성된 결과라 판단된다.

[0065] **5. 내마모성**

[0066] 도 9(a)는 표 4에서 NCO/OH 몰비 0.8의 조건으로 제조된 순수한 PUD에 $LiClO_4$의 첨가량을 0.3-0.9 g으로 달리하여 제조된 전도성 코팅 도막의 내마모도를 측정한 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위하여 70rpm, 100회전의 조건에서 500g 중량의 내마모 휠로 코팅 막을 마모시킨 후 마모 정도를 UV-가시광선 분광분석기를 사용해 600nm 파장에서의 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 다음과 같이 투과율 손실 %(Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실 %가 클수록 도막의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다[Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preperation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers", *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(3), 277-284(2011)].

[0067] 투과손실율(Transmittance Loss) % = 100(B-A) / B

A = 시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율 (%)

B = 시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율 (%)

[0068] 먼저 도9(a)에서 순수한 PUD로 제조된 경우에는 코팅 도막의 투과율 손실 %는 12%였으나, $LiClO_4$의 첨가량이 0.3, 0.5, 및 0.7g인 경우에는 각각 11, 8.5, 7.3%로 투과율 손실 %가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 $LiClO_4$가 0.9g으로 과량으로 첨가된 경우에는 투과율 손실 %가 49%로 다른 시료들에 비해 높은 수치를 보였는데 이를 통해 과량의 리튬염의 첨가는 이온 전도도를 향상시키지만 코팅 도막의 내마모성에 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있었다.

[0069] 한편 도9(b)는 표 4에서 알칼리 금속염의 양을 0.7g으로 고정한 후 알칼리 금속염의 종류를 변화시켜 제조된 코팅 도막의 내마모도를 나타낸 그림이다. 순수한 PUD 또는 PUD에 $LiClO_4$가 첨가된 코팅 도막들은 각각 12, 7.3%의 투과율 손실 %를 보였으나, PUD에 $NaClO_4$ 또는 $KClO_4$가 첨가된 도막들은 각각 35.8%, 72%의 투과율 손실 %를 보여 순수한 PUD 또는 $LiClO_4$가 첨가된 도막보다 좋지 못한 내마모도를 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 PUD와 $NaClO_4$ 또는 $KClO_4$와의 원활한 혼합이 이루어지지 않아 생성된 코팅분산액 자체가 불균일했던 결과라 판단된다.

[0070] 본 발명에 따르면, PUD 합성 시 NCO/OH 몰비가 0.8, 1.1, 및 1.3일 때 PUD의 평균 입경은 각각 12.6, 17.2, 및

27nm로 NCO/OH 몰비 증가에 따라 평균 입경이 증가하는 경향을 보인다. 이는 PUD 합성 시 NCO/OH 비율이 증가함에 따라 폴리우레탄 프리폴리머 내의 미 반응된 NCO기의 양이 또한 증가되며, 이것이 수분산 과정 중에 물과 접촉되면서 생성되는 우레아 결합(-NHCONH-)이 많아지므로 입자가 성장해 PUD의 평균 입경이 증가된다고 사료된다.

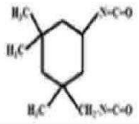
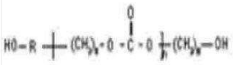
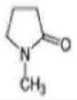
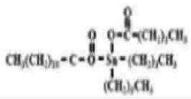
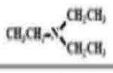
[0071] 또한, 본 발명에 따르면, PUD에 같은 양의 알칼리 금속염이 첨가될 경우에는 $LiClO_4$>$NaClO_4$>$KClO_4$의 순서로 코팅 도막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다. 이는 금속이온의 반경이 작을수록 코팅 도막 내에서 금속염 이온의 이동이 자유로워지므로 코팅 도막의 이온 전도도가 증가된다고 판단되어진다. 한편 PUD에 $LiClO_4$의 첨가량이 증가될수록 표면저항 수치가 낮아져 이온 전도도가 향상되었지만 $LiClO_4$이 과량으로 첨가된 경우에는 연필경도와 내마모성 등의 기계적 물성이 저하되는 결과를 보인다.

[0072] 또한, 본 발명에 따르면, 코팅 도막들은 PUD 내의 NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 표면저항이 증가하여 이온 전도도가 좋지 못한 경향을 보인다. 이는 NCO/OH 비율이 커질수록 PUD 내의 OH기의 수가 적어지므로 금속염을 PUD 분산액에 첨가하여 코팅 도막을 형성 시 금속 이온이 도막의 표면에서 자유로이 이동되지 못하기 때문으로 판단된다.

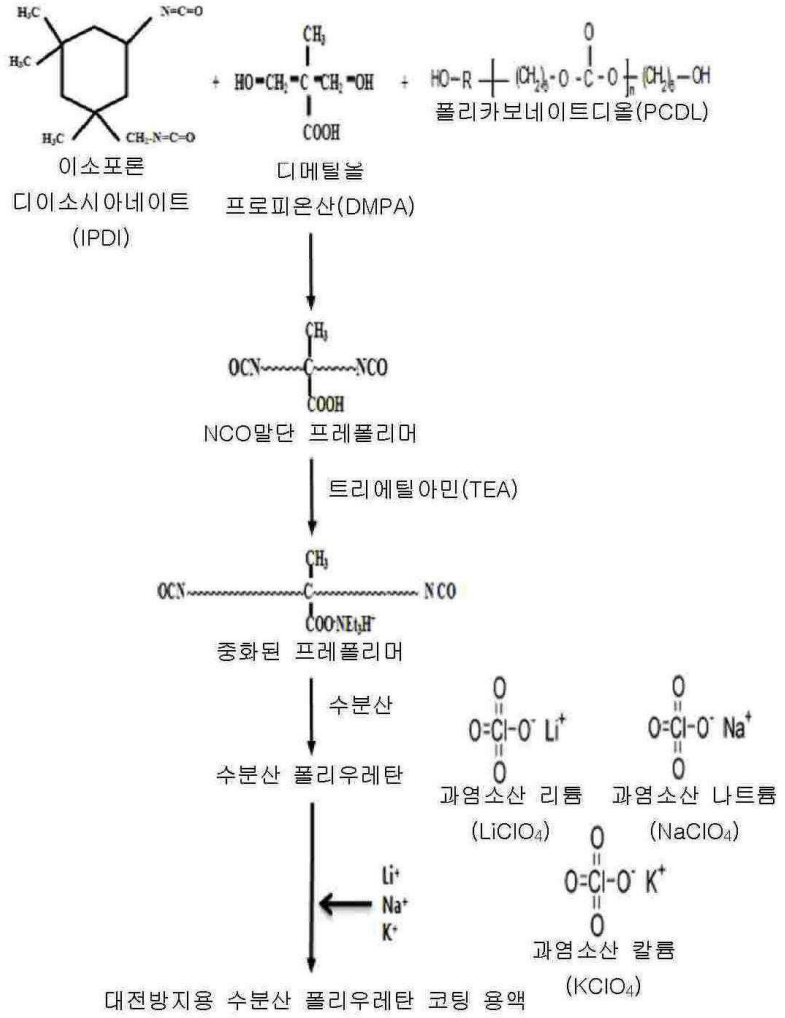
[0073] 또한, 본 발명에 따르면, 순수한 PUD로 제조된 경우에는 코팅 도막의 투과율 손실%는 12%였으나, $LiClO_4$의 첨가량이 0.3, 0.5, 및 0.7g인 경우에는 각각 11, 8.5, 및 7.3%로 투과율 손실%가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 $LiClO_4$가 0.9 g으로 과량으로 첨가된 경우에는 투과율 손실 %가 49%로 다른 시료들에 비해 높은 수치를 보이는데 이를 통해 과량의 리튬염의 첨가는 이온 전도도를 향상시키지만 코팅 도막의 내마모성에 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있다.

도면

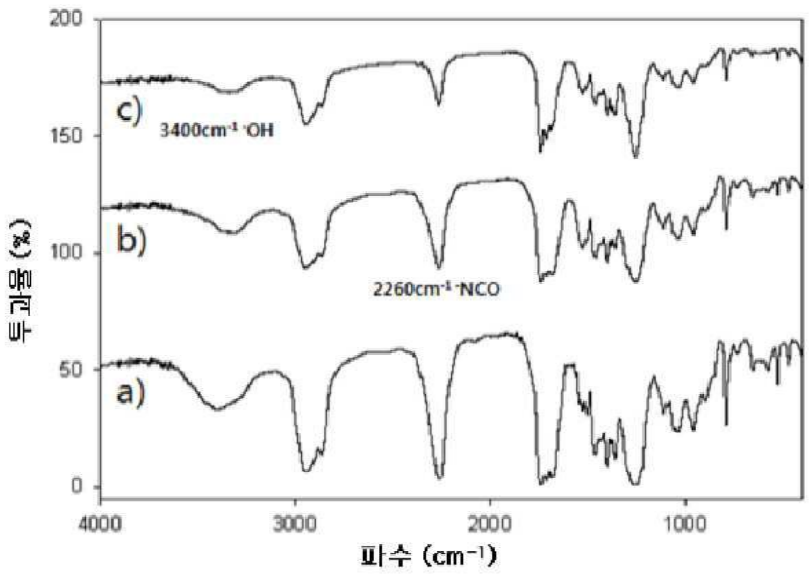
도면1

재료	약어	분자 구조식	화학식	분자량
이소포론 디이소시아네이트	IPDI		$C_{12}H_{18}N_2O_2$	222.29g/mol
폴리 카보네이트 디올	PCDL		-	1000g/mole
디메틸올 프로피온산	DMPA		$C_5H_{10}O_4$	134.13g/mole
노말 메틸 -2- 피롤리돈	NMP		C_5H_9NO	99.13g/mol
디부틸틴 디라울 레이트	DBTL		$C_{32}H_{64}O_4Sn$	631.56g/mol
트리 에틸아민	TEA		$C_6H_{15}N$	101.19g/mol
과염소산 리튬	$LiClO_4$		$LiClO_4.3H_2O$	160.44g/mol
과염소산 나트륨	$NaClO_4$		$NaClO_4.H_2O$	122.44g/mol
과염소산 칼륨	$KClO_4$		$KClO_4$	138.55g/mol

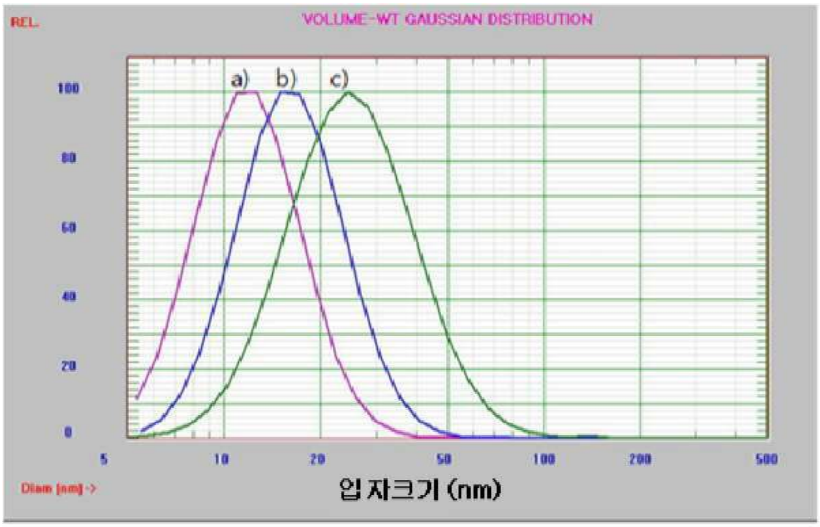
도면2


이소포론
디이소시아네이트
(IPDI)
디메틸올
프로피온산(DMPA)
폴리카보네이트디올(PCDL)
NCO말단 프레폴리머
트리에틸아민(TEA)
중화된 프레폴리머
수분산
수분산 폴리우레탄
과염소산 리튬
(LiClO4)
과염소산 나트륨
(NaClO4)
과염소산 칼륨
(KClO4)
대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 용액

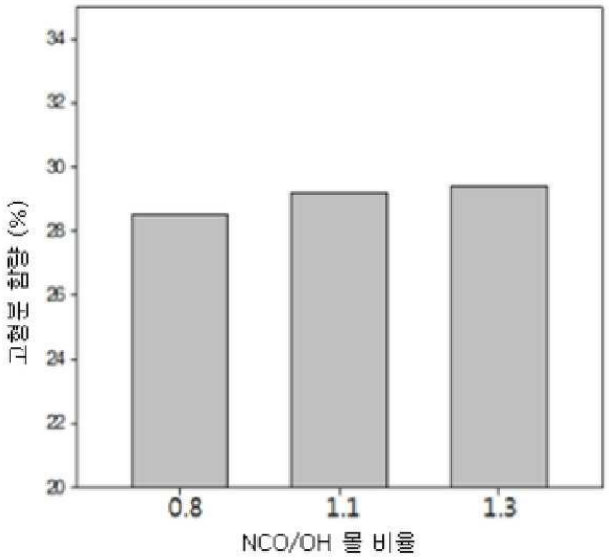
도면3


c)
3400cm-1 OH
b)
2260cm-1 NCO
a)
투과율 (%)
파수 (cm-1)

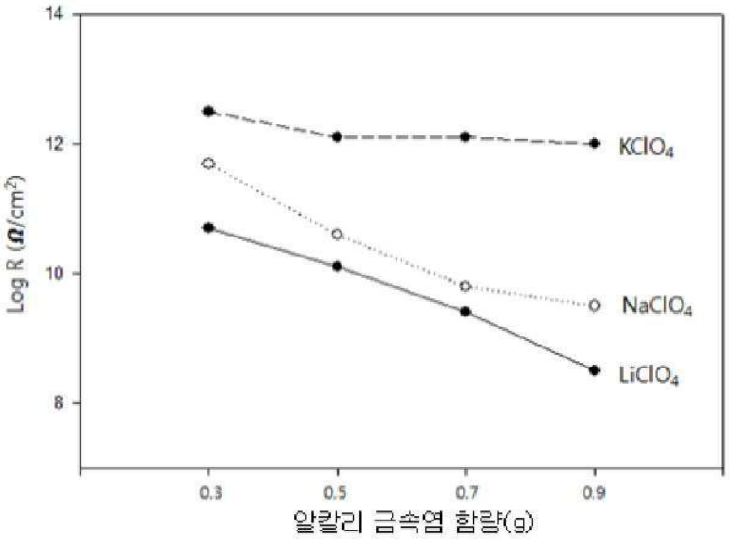
도면4


REL
VOLUME-WT GAUSSIAN DISTRIBUTION
a)
b)
c)
100
80
60
40
20
0
5
10
20
50
100
200
500
Diam [nm] ->
입자크기 (nm)

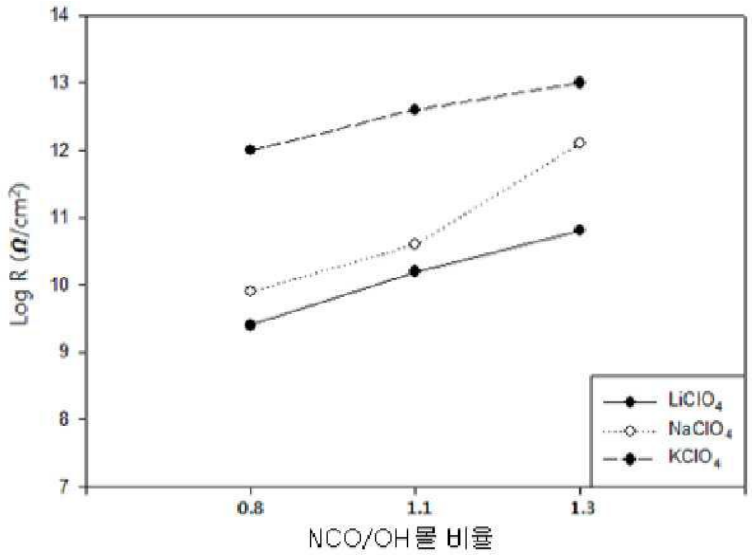
도면5


34
32
30
28
26
24
22
20
고형분 함량 (%)
0.8
1.1
1.3
NCO/OH 몰 비율

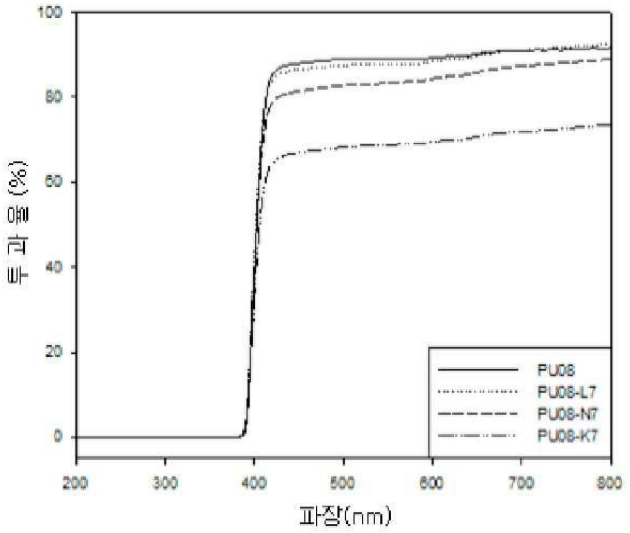
도면6


14
12
10
8
Log R (Ω/cm²)
KClO4
NaClO4
LiClO4
0.3
0.5
0.7
0.9
알칼리 금속염 함량(g)

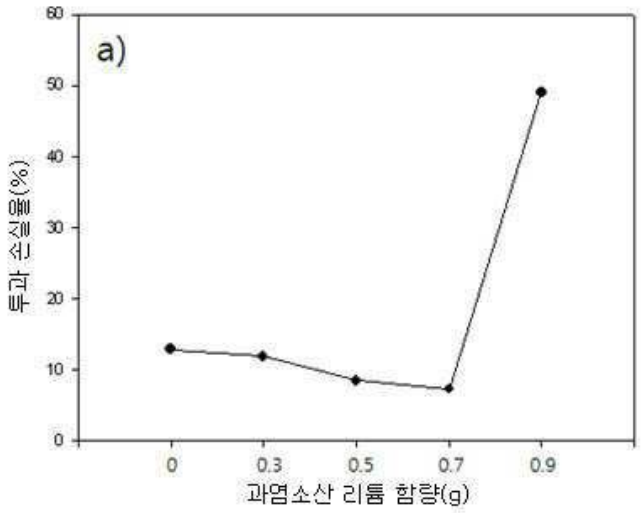
도면7

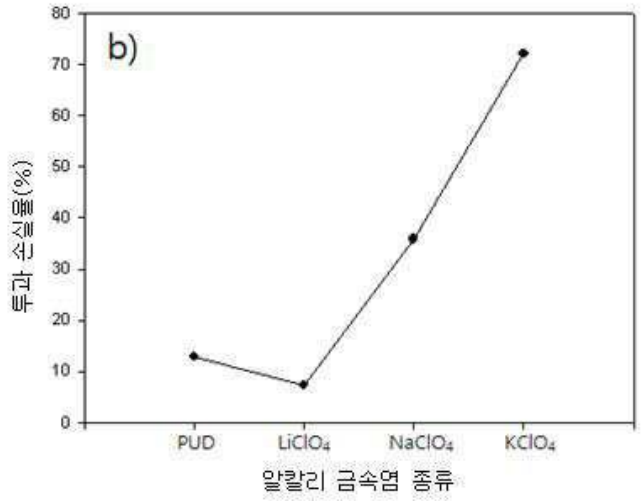

14
13
12
11
10
9
8
7
Log R (Ω/cm²)
LiClO4
NaClO4
KClO4
0.8
1.1
1.3
NCO/OH몰 비율

도면8


투과율(%)
파장(nm)
PU08
PU08-L7
PU08-N7
PU08-K7

도면9


a)
투과 손실율(%)
과염소산 리튬 함량(g)


b)
투과 손실율(%)
PUD
LiClO4
NaClO4
KClO4
알칼리 금속염 종류