

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/205002 A1

2024 년 10 월 3 일 (03.10.2024)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C09D 4/00 (2006.01) B05D 7/14 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) C08F 230/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08F 220/38 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) F28F 19/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001338

(22) 국제출원일: 2024 년 1 월 29 일 (29.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0038921 2023 년 3 월 24 일 (24.03.2023) KR

(71) 출원인: 삼성전자주식회사 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) [KR/KR]; 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정기훈 (JEONG, Kihun); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 고영덕 (KOH, Youngdeog); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 김용찬 (KIM, Yongchan); 01192 서울특별시 강북구 숭실로 174, 111-802, Seoul (KR). 서국정 (SEO, Kookjeong); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 서지훈 (SEO, Ji-hun); 02843 서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 107-1103, Seoul (KR). 임정수 (LIM, Jungsoo); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 한창호 (HAN, Changho); 18025 경기도 평택시 신촌5로

20, 313-304, Gyeonggi-do (KR). 김대원 (KIM, Daewon); 01804 서울특별시 노원구 화랑로 556, 111-303, Seoul (KR). 노경우 (ROH, Jeongwoo); 03370 서울특별시 은평구 통일로 660, 313-1504, Seoul (KR). 이은지 (LEE, Eunji); 02574 서울특별시 동대문구 무학로44길 47-7, 202, Seoul (KR). 이준범 (LEE, Joonbum); 02474 서울특별시 동대문구 제기로2길 12-8, Seoul (KR).

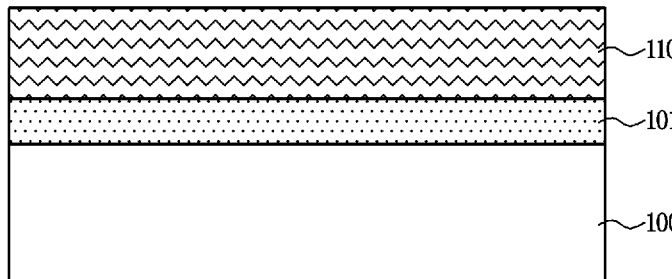
(74) 대리인: 특허법인 세림 (SELIM INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06729 서울특별시 서초구 강남대로 285 테우빌딩 10층,11층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ANTI-FROST HYDROGEL COATING COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEL COATING FILM USING SAME, AND HEAT EXCHANGER COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물, 이를 이용한 하이드로젤 코팅막 제조 방법 및 이를 포함하는 열교환기



(57) Abstract: The present invention relates to an anti-frost hydrogel coating composition using an ionic monomer, a method for manufacturing an anti-frost hydrogel coating film, and a heat exchanger comprising the anti-frost hydrogel. The anti-frost hydrogel coating composition comprises: an ionic monomer; a cross-linking agent including two or more acrylic groups; a polymerization initiator; and a solvent, wherein the ionic monomer comprises at least one monomer among Zwitterionic monomers, cationic monomers, and anionic monomers.

(57) 요약서: 이온성 단량체를 이용한 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법, 및 상기 성에 방지용 하이드로젤을 포함하는 열교환기에 관한 것으로서, 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체; 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제; 중합 개시제; 및 용매를 포함하며, 상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/205002 A1



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물, 이를 이용한 하이드로젤 코팅막 제조 방법 및 이를 포함하는 열교환기

기술분야

- [1] 본 개시는 이온성 단량체를 포함하는 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물, 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 이용한 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법, 및 상기 성에 방지용 하이드로젤을 포함하는 열교환기에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 저온 환경에서 구동되는 열교환기, 비행기, 및 풍력발전기 등의 기기는 표면에서 수분이 응축되면서 결빙 현상이 발생한다.
- [3] 대표적으로, 열교환기에 사용되는 알루미늄 핀은, 저온 환경에서 구동하면, 열교환기와 외부의 온도 차로 인해 핀재의 표면에서 수증기가 액화되고, 액화된 물이 다시 표면에서 얼게 되는 결빙 현상이 일어난다. 이러한 결빙 현상으로 인해 표면에 형성된 성에가 열저항으로 작용하여 열 전도율을 낮추고, 이에 따라 냉각 효율 및 에너지 효율을 저하시킬 뿐만 아니라 부식을 촉진시켜 열교환기의 수명을 단축시킨다.
- [4] 이러한 문제를 해결하기 위해, 일반적으로 히터를 이용해 열을 가하는 제상 과정을 통해 표면에 생성된 성에를 제거하는 방법을 주로 사용한다. 그러나 이러한 제상 방법은 전력을 추가적으로 소모하는 문제가 있다.
- [5] 이에, 열교환기에 발수 처리를 함으로써 표면에 형성되는 성에를 줄여 냉각 과정에서 에너지 효율을 높이고, 제상 과정에 필요한 전력 소모를 줄여 운전 과정에서 전력 소모를 감소시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.
- [6] 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2022-0021234호는, 부동액에 사용되는 에틸렌 글리콜 기반의 조성물을 이용하여 알루미늄 금속 표면에 친수성을 부여함으로써 결빙 온도를 저감시키고, 이를 통해 금속 표면의 결빙을 저감하는 구성을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 개시의 일 측면은, 기존에 성에 방지 목적으로 사용된 적 없는 초친수성의 이온성 단량체를 이용한 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 제공한다.
- [8] 본 개시의 일 측면은, 초친수성을 갖는 이온성 단량체를 포함하는 하이드로젤 코팅 조성물을 이용하여 기재 표면의 결빙 온도를 더 낮출 수 있는 초친수성 하이드로젤 코팅 방법을 제공한다.
- [9] 본 개시의 일 측면은, 저온 환경에서 구동되는 기기 표면의 결빙 온도를 낮추기 위해, 핀재 표면에 초친수성의 이온성 고분자 하이드로젤 코팅을 도입하여, 얼음

핵 형성 및 얼음 성장 방지 성능을 더욱 높이고, 얼음 접착 감소 효과를 갖는 열교환기를 제공한다.

- [10] 본 문서에서 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 개시의 사상에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함한다. 상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함하는 것이다.
- [12] 본 개시의 사상에 따른 상기 양쪽이온성 단량체는, 포스포릴콜린, 설포베타인, 및 카르복시베타인으로 중 적어도 하나 이상을 포함하는 양쪽이온성 작용기를 포함하는 아크릴계 단량체를 포함한다.
- [13] 본 개시의 사상에 따른 상기 양쪽이온성 단량체는, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-3-설포프로필)암모늄 하이드록사이드 중 적어도 하나 이상을 포함한다.
- [14] 본 개시의 사상에 따른 상기 양이온성 단량체는, 말단에 트리알킬암모늄 양이온기를 포함하는 아크릴계 단량체를 포함한다.
- [15] 본 개시의 사상에 따른 상기 양이온성 단량체는, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 및 트리메틸-3-[(1-옥소알릴)아미노]프로필암모늄 클로라이드 중 적어도 하나 이상을 포함한다.
- [16] 본 개시의 사상에 따른 상기 음이온성 단량체는, 말단에 설포네이트 음이온기를 포함하는 아크릴계 단량체를 포함한다.
- [17] 본 개시의 사상에 따른 상기 음이온성 단량체는, 3-프로프-2-에노일 옥시 프로판-1-설포산, 3-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)프로판-1-설포산, 및 아크릴산 중 적어도 하나 이상을 포함한다.
- [18] 본 개시의 사상에 따른 상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 포함한다.
- [19] 본 개시의 사상에 따른 상기 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 중 적어도 하나 이상을 포함한다.
- [20] 본 개시의 사상에 따른 상기 가교제의 농도는 0.1 w/v% 내지 5.0 w/v%을 포함한다.
- [21] 본 개시의 사상에 따른 상기 중합 개시제는 열중합 개시제 및 광중합 개시제 중 적어도 하나 이상을 포함한다.

- [22] 본 개시의 사상에 따른 상기 중합 개시제를 활성화하기 위한 반응 촉매를 더 포함한다.
- [23] 본 개시의 사상에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법은, 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하는 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하고; 및 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 가교-중합시켜 상기 기재 상에 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막을 형성하는 것을 포함한다. 상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함한다.
- [24] 본 개시의 사상에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법은 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하기 전, 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물로 상기 기재를 표면 처리하여 중간접착층을 형성하는 것을 더 포함한다.
- [25] 본 개시의 사상에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법은 상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 1:1의 당량비로 포함한다.
- [26] 본 개시의 사상에 따른 열교환기는, 적어도 하나 이상의 핀재 및 튜브의 표면 상에 결빙을 온도를 낮출 수 있는 성에 방지용 코팅 조성물을 포함하는 열교환기에 있어서, 상기 성에 방지용 코팅 조성물은 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하고, 상기 이온성 단량체는 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상을 포함한다.
- [27] 본 개시의 사상에 따른 열교환기는, 핀재를 구비하는 열교환기에 있어서, 상기 핀재 상에 코팅된 성에 방지용 하이드로젤 코팅막을 포함한다. 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅막은 이온성 고분자 공중합체를 포함하는 것이다.

발명의 효과

- [28] 본 개시의 일 측면은, 기존에 성에 방지 목적으로 사용된 적 없는 초친수성의 이온성 단량체를 이용한 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 제공한다.
- [29] 본 개시의 일 측면은, 초친수성을 갖는 이온성 단량체를 포함하는 하이드로젤 코팅 조성물을 이용하여 기재 표면의 결빙 온도를 더 낮출 수 있는 초친수성 하이드로젤 코팅 방법을 제공한다.
- [30] 본 개시의 일 측면은, 저온 환경에서 구동되는 기기 표면의 결빙 온도를 낮추기 위해, 핀재 표면에 초친수성의 이온성 고분자 하이드로젤 코팅을 도입하여, 얼음 핵 형성 및 얼음 성장 방지 성능을 더욱 높이고, 얼음 접착 감소 효과를 갖는 열교환기를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 일 실시예에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막이 형성된 기재의 단면도이다.
- [32] 도 2는 일 실시예에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 및 중간접착층이 형성된 기재의 단면도이다.
- [33] 도 3은 일 실시예에 따른 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막의 모식도이다.
- [34] 도 4은 일 실시예에서 기판 표면 처리에 따른 물 접촉각(Water contact angle)을 나타낸 것이다.
- [35] 도 5는 실험예 1에서 표면처리 전 기판 및 제조예 1 내지 5에 따른 표면처리된 기판 표면의 X-선 광전자분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 결과이다.
- [36] 도 6은 실험예 2에서 2 사이클로 측정된 하이드로젤 코팅막의 시차주사열량계(DSC) 측정 결과이다.
- [37] 도 7은 도 6의 DSC를 통해 분석한 이온성 고분자 하이드로젤의 결빙 온도이다.
- [38] 도 8은 실험예 3의 이온성 고분자들에 대한 자유수 및 결합수 푸리에변환-적외선분광기 (FT-IR) 분석 결과이다.
- [39] 도 9는 실험예 4에서 일반 알루미늄 기판과 하이드로젤로 코팅한 알루미늄 기판을 대상으로 -10°C에서 진행한 풍동 실험 결과이다.
- [40] 도 10은 실험예 4에서 일반 알루미늄 기판과 하이드로젤로 코팅한 알루미늄 기판을 대상으로 -30°C에서 진행한 풍동 실험 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 본 문서의 다양한 실시예들 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술적 특징들을 특정한 실시예들로 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [42] 도면의 설명과 관련하여, 유사한 또는 관련된 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.
- [43] 아이টে에 대응하는 명사의 단수 형은 관련된 문맥상 명백하게 다르게 지시하지 않는 한, 상기 아이টে 한 개 또는 복수 개를 포함할 수 있다.
- [44] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", "A 또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C", "A, B 및 C 중 적어도 하나", 및 "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 같은 문구들 각각은 그 문구들 중 해당하는 문구에 함께 나열된 항목들 중 어느 하나, 또는 그들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.
- [45] "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 구성요소들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 구성요소들 중의 어느 구성요소를 포함한다.
- [46] "제1", "제2", 또는 "첫째" 또는 "둘째"와 같은 용어들은 단순히 해당 구성요소를 다른 해당 구성요소와 구분하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 구성요소들을 다른 측면(예: 중요성 또는 순서)에서 한정하지 않는다.

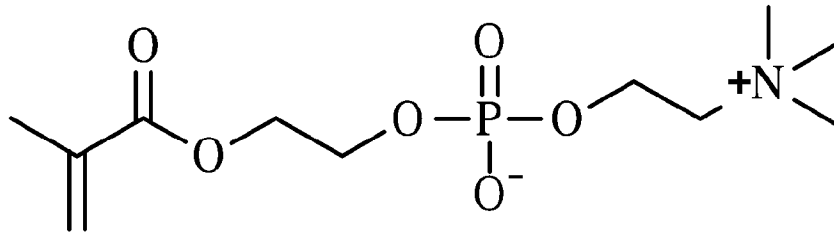
- [47] 또한, 본 개시에서 사용한 '전면', '후면', '상면', '하면', '측면', '좌측', '우측', '상부', '하부' 등의 용어는 도면을 기준으로 정의한 것이며, 이 용어에 의해 각 구성요소의 형상 및 위치가 제한되는 것은 아니다.
- [48] "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 본 문서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는다.
- [49] 어떤 구성요소가 다른 구성요소와 "연결", "결합", "지지" 또는 "접촉"되어 있다고 할 때, 이는 구성요소들이 직접적으로 연결, 결합, 지지 또는 접촉되는 경우뿐 아니라, 제3 구성요소를 통하여 간접적으로 연결, 결합, 지지 또는 접촉되는 경우를 포함한다.
- [50] 어떤 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 존재하는 경우도 포함한다.
- [51] "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [52] 이하에서는, 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법 및 이를 적용한 열교환기를 구체적으로 설명한다.
- [53] 본 발명은, 이온성 단량체, 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하는 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 제공한다.
- [54] 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물은 이온성 단량체를 포함함으로써 하이드로젤 코팅에 초친수성을 부여할 수 있다. 여기서, 이온성 단량체는, 분자의 주쇄 또는 측쇄에 이온성 관능기를 가진 고분자를 의미하는 것으로서, 양쪽이온성(+/-) 단량체, 양이온성(+) 단량체, 및 음이온성(-) 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 양쪽이온성(+/-) 단량체를 하나 이상 포함하거나, 양이온성(+) 단량체 및 음이온성(-) 단량체를 각각 하나 이상 포함하는 것이 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [55] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅 조성물은 이온성 단량체를 약 0.5 내지 3 mol/L의 몰 농도로 포함할 수 있다. 이온성 단량체의 몰 농도가 너무 낮으면, 단량체량의 부족으로 하이드로젤 생성이 되지 않을 수 있고, 이온성 단량체의 몰 농도가 너무 높으면, 취성이 높은 기계적인 물성을 갖게 되어 응용에 부적합할 수 있으므로, 상기 몰 농도를 만족하는 것이 바람직하다.
- [56] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅 조성물이 이온성 단량체로 양쪽이온성 단량체를 포함하는 경우, 양쪽이온성 단량체가 중합된 양쪽이온성 고분자 및/또는 이들의 공중합체를 포함하는 하이드로젤 코팅을 형성할 수 있다.

[57] 양쪽이온성 단량체는, 양전하 및 음전하 둘 모두를 갖는 중성 화학적 화합물로서, 분자의 주쇄 또는 측쇄에 적어도 하나의 양쪽이온성 기 및 적어도 하나의 반응성 기를 포함한다. 상기 양쪽이온성 기로는 포스포릴 콜린(phosphoryl choline), 설포베타인(sulfobetaine), 및 카르복시베타인(carboxybetaine) 등이 있을 수 있다.

[58] 예를 들어, 양쪽이온성 단량체로는, 하기 화학식 1-1로 표시되는 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 (2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine; MPC), 하기 화학식 1-2로 표시되는 3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트 (3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio]propionate; CBMA), 및 하기 화학식 1-3으로 표시되는 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-3-설포프로필)암모늄 하이드록사이드 ([2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide; SBMA) 등이 있을 수 있다.

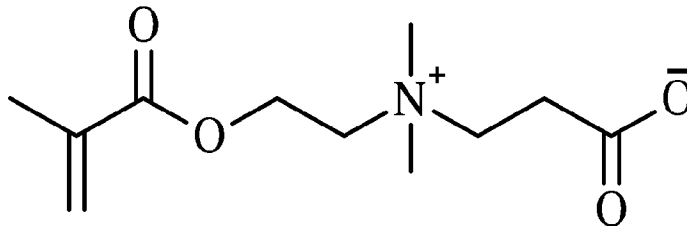
[59] [화학식 1-1]

[60]



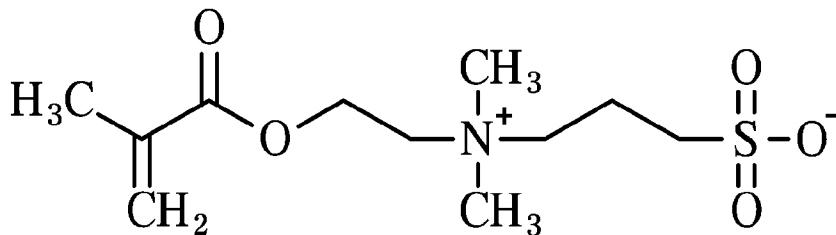
[61] [화학식 1-2]

[62]



[63] [화학식 1-3]

[64]



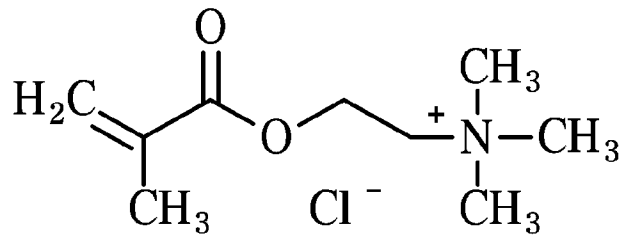
[65] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅 조성물이 이온성 단량체로 양이온성 단량체를 포함하는 경우, 양이온성 단량체가 중합된 양이온성 고분자 및/또는 이들의 공중합체를 포함하는 하이드로젤 코팅을 형성할 수 있다.

[66] 양이온성 단량체는, 양전하를 가지거나 양전하를 갖게 될 수 있는 단량체를 의미하는 것으로서, 분자의 주쇄 또는 측쇄에 적어도 하나의 양이온성 기를 포함한다. 구체적으로, 양이온성 단량체는, 말단에 트리알킬암모늄 양이온기를 포함하는 아크릴계 단량체일 수 있고, 또한, 할라이드(클로라이드) 염과 같은 음이온 염과 함께 용액 상태로 존재할 수 있다.

[67] 예를 들어, 양이온성 단량체로는, 하기 화학식 2-1로 표시되는 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 ([2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride; METAC) 및 하기 화학식 2-2로 표시되는 트리메틸-3-[(1-옥소알릴)아미노]프로필암모늄 클로라이드 (Trimethyl-3-[(1-oxoallyl)amino]propylammonium chloride) 등이 있을 수 있다.

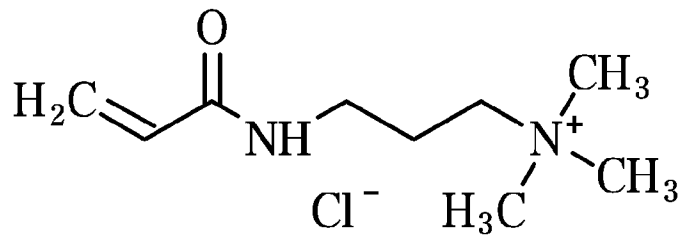
[68] [화학식 2-1]

[69]



[70] [화학식 2-2]

[71]



[72] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅 조성물이 이온성 단량체로 음이온성 단량체를 포함하는 경우, 음이온성 단량체가 중합된 음이온성 고분자 및/또는 이들의 공중합체를 포함하는 하이드로젤 코팅을 형성할 수 있다.

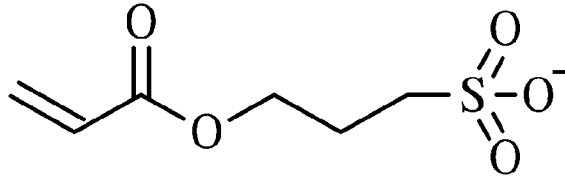
[73] 음이온성 단량체는, 음전하를 가지거나 음전하를 갖게 될 수 있는 단량체를 의미하는 것으로서, 분자의 주쇄 또는 측쇄에 적어도 하나의 음이온성 기를 포함한다. 구체적으로, 음이온성 단량체는, 말단에 설포네이트 음이온성 기를 포함하는 아크릴계 단량체일 수 있고, 또한, 포타슘 염과 같은 양이온 염과 함께 용액 상태로 존재할 수 있다.

[74] 예를 들어, 상기 음이온성 단량체로는, 하기 화학식 3-1로 표시되는 3-프로프-2-에노일옥시프로판-1-설포산 (3-prop-2-enoyloxypropane-1-sulfonic acid; 3-Sulfopropyl acrylate; SPA), 하기 화학식 3-2로 표시되는 3-(2-메틸프로프-2-에노

일옥시)프로판-1-설푼산 (3-(2-methylprop-2-enoyloxy)propane-1-sulfonic acid; 3-Sulfopropyl methacrylate; SPMA), 및 아크릴산 (acrylic acid, AAc) 등이 있을 수 있다.

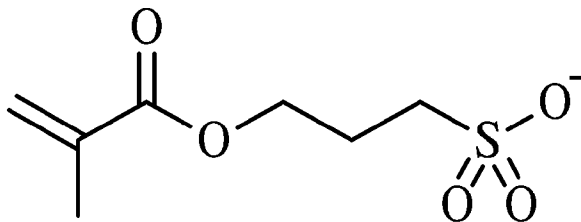
[75] [화학식 3-1]

[76]



[77] [화학식 3-2]

[78]



[79] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅 조성물은 이온성 단량체로 양이온성 단량체와 음이온성 단량체를 동시에 포함할 수 있다. 이 경우, 양이온성 단량체와 음이온성 단량체가 중합된 유사 양쪽이온성 고분자 및/또는 이들의 공중합체를 포함하는 하이드로젤 코팅을 형성할 수 있다. 이때, 음전하와 양전하의 균형을 위해, 양이온성 단량체와 음이온성 단량체는 약 1:1의 당량비로 포함하는 것이 바람직하다.

[80] 본 발명에 따른 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체와의 가교중합으로 겔화를 유도하기 위해 아크릴기를 포함하는 가교제를 포함한다. 상기 가교제로는 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 아크릴계 가교제로 공자된 것이라면, 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

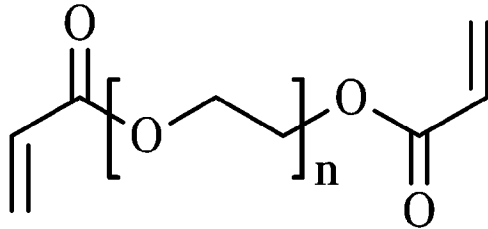
[81] 일 실시예에서, 가교제는 이온성 단량체를 기준으로 약 0.5 내지 5 mol%의 몰비로 포함될 수 있다. 또한, 하이드로젤 코팅 조성물 내 가교제의 농도는 0.1 w/v% 내지 5.0 w/v%인 것이 바람직하다. 가교제의 몰비나 농도 범위를 초과하는 경우, 취성이 강해져 하이드로젤 도막이 충격을 받을 시 결함이 형성되어 파괴될 수 있다. 반면, 가교제의 몰비나 농도 범위에 미달할 경우, 고분자 간의 가교가 충분히 형성되지 않아 고형의 하이드로젤 형태로 생성되지 않고 점성질의 액상 형태가 된다. 따라서, 상술한 몰비나 농도 범위 내로 가교제를 포함함으로써, 기관 상에 안정적으로 연신율과 강도가 우수한 하이드로젤을 형성할 수 있다.

[82] 예를 들어, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제로는, 하기 화학식 4-1로 표시되는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (polyethylene glycol diacrylate;

PEGDA), 하기 화학식 4-2로 표시되는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (polyethylene glycol dimethacrylate), 하기 화학식 4-3으로 표시되는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 (N,N'-methylenebisacrylamide), 및 하기 화학식 4-4로 표시되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (Trimethylolpropane triacrylate) 등이 있을 수 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[83] [화학식 4-1]

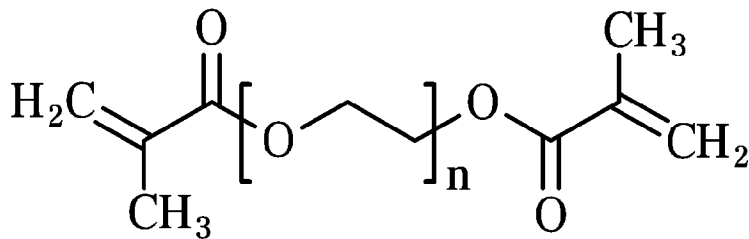
[84]



[85] 상기 화학식 4-1에서, n은 임의의 정수이다.

[86] [화학식 4-2]

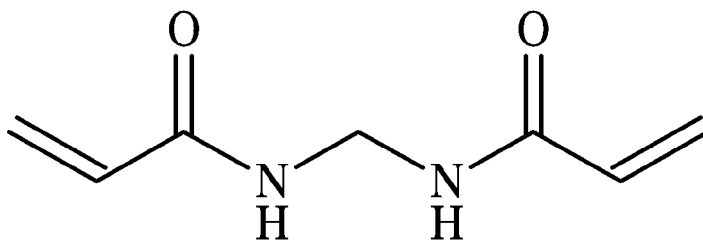
[87]



[88] 상기 화학식 4-2에서, n은 임의의 정수이다.

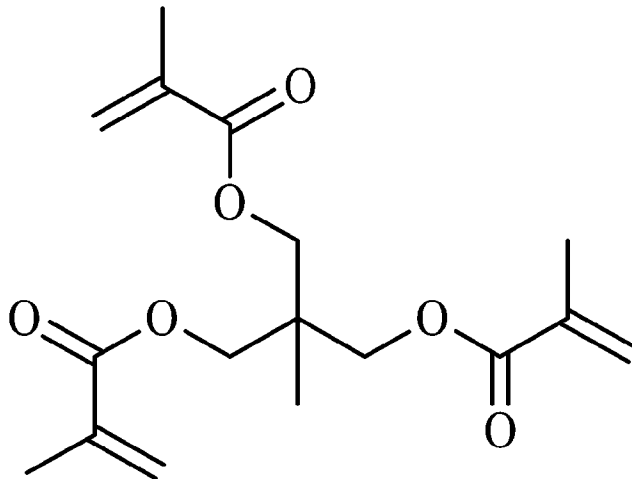
[89] [화학식 4-3]

[90]



[91] [화학식 4-4]

[92]



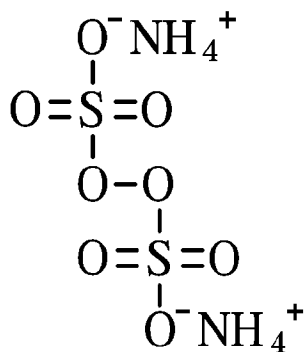
[93] 본 발명에 따른 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체에 라디칼을 형성시켜 이온성 단량체를 중합시키기 위한 중합 개시제를 포함한다. 중합 개시제는 고분자 사슬에 중합되지 않으나, 제조된 고분자 하이드로젤 내부에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다.

[94] 상기 중합 개시제는, 개시제는 열 및/또는 빛과 같은 외부 자극에 의해 라디칼을 형성하는 물질로서, 중합 방법에 따라 열중합 개시제 및 광중합 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함할 수 있다.

[95] 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제 및 아조계 개시제로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는, 하기 화학식 5-1로 표시되는 과황산암모늄 (Ammonium persulfate; APS), 과황산나트륨 (Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨 (Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는, 하기 화학식 5-2로 표시되는 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산) (4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)), 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염 (2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드 (2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-카바모일 아조이소부티로니트릴 (2-carbamoyl azoisobutyronitrile), 및 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드 (2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[96] [화학식 5-1]

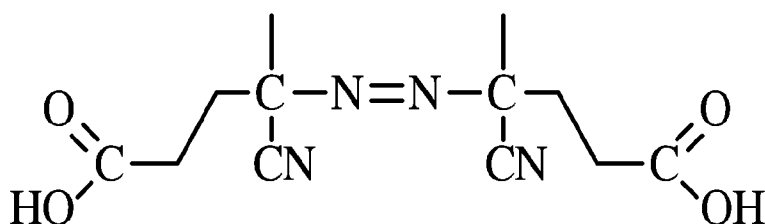
[97]



[98]

[화학식 5-2]

[99]



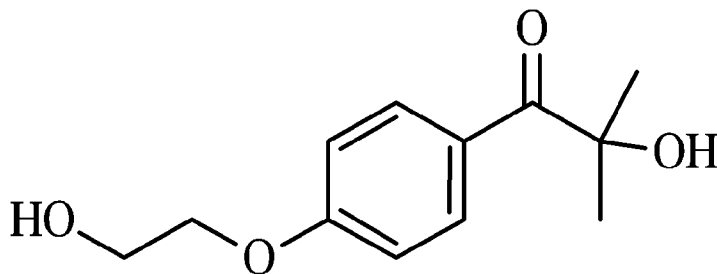
[100]

상기 광중합 개시제는 자외선(UV)과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 하기 화학식 6으로 표시되는 2-하이드록시-4'-(2-하이드록시에톡시)-2-메틸프로피오페논 (2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone; IRGACURE 2959), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one; DAROCUR 1173), IRGACURE 500, IRGACURE 754, IRGACURE OXE02 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[101]

[화학식 6]

[102]



[103]

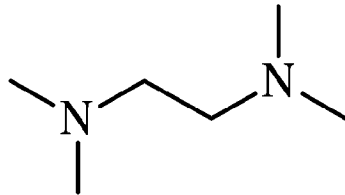
상기 중합 개시제는 이온성 단량체를 기준으로 0.5 내지 2.5 mol%의 몰비로 포함될 수 있다. 중합 개시제의 몰비가 너무 낮으면, 라디칼 생성 속도가 라디칼 소멸 속도보다 느리게 되어 라디칼에 의한 중합 개시가 되지 않을 수 있다. 그러나, 중합 개시제의 몰비가 너무 높으면, 하이드로젤의 기계적 물성 악화 우려가 있다.

[104] 또한, 본 발명에 따른 하이드로젤 코팅 조성물은 상기 중합 개시제를 활성화하기 위한 반응 촉매를 더 포함할 수 있다.

[105] 예를 들어, 중합 개시제로 과황산암모늄 (APS)을 사용하는 경우, 이의 반응을 촉진하기 위한 반응 촉매로서 하기 화학식 7로 표시되는 테트라메틸에틸렌디아민 (tetramethylethylenediamine; TEMED)이 더 포함될 수 있다.

[106] [화학식 7]

[107]



[108] 또한, 본 발명에 따른 하이드로젤 코팅 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 상기 용매는 예를 들어, 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 및 카르비톨 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 물이 가장 바람직하다.

[109] 상기 용매는 상기 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

[110] 이하에서는, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법을 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한다. 도 1 및 도 2는 성에 방지용 하이드로젤 코팅막이 형성된 기재의 단면도이다.

[111] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막은, 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재(100) 상에 도포한 후, 가교-중합시켜 하이드로젤 코팅막(110)을 형성하여 제조된다.

[112] 기재(100)는 일반적인 무기소재로서 금속재가 바람직하다. 기재(100)로는 예를 들어, 알루미늄, 알루미늄 합금, 실리카 (silica), 퀴츠 (quartz), 글라스 (glass), 클레이류(clays)와 같은 알루미늄-실리케이트류 (alumino-silicates), 실리콘 (silicon), 구리 (copper), 주석 (tin, SnO), 탈크 (talc), Fe₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃ 등과 같은 무기 산화물류 (inorganic oxides), 강 (steel), 철 (iron) 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

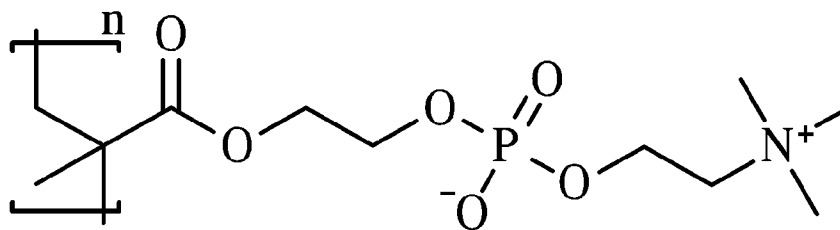
[113] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조방법은, 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재(100) 상에 도포하기 전, 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물로 상기 기재(100)를 표면 처리하여 중간접착층(101)을 형성하는 것을 더 포함할 수 있다.

- [114] 또한, 중간접착층(101)을 형성하기 전, 기재(100)의 표면을 세척하기 위해 UV 처리하고, 실란과의 결합이 용이하도록 기재(100) 표면에 하이드록시기를 형성하기 위해 오존 처리하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [115] 중간접착층(101)은 하이드로젤의 팽윤에 의해 기재(100)와 하이드로젤(110)가 서로 분리되는 것을 방지하기 위해 형성될 수 있다.
- [116] 일 실시예에서는, 실란 커플링제로서 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물을 이용하여 기재(100)를 표면 처리하여 중간접착층(101)을 형성함으로써, 기재(100) 표면에 아크릴기를 형성할 수 있다. 기재(100) 표면의 아크릴기는 하이드로젤 그래프팅을 가능하게 하며, 이는 하이드로젤 코팅막(110)과 기재(100) 표면 사이에 강한 화학 결합을 형성한다. 따라서, 기재 표면에 형성된 아크릴기를 통해 하이드로젤 코팅막(110)이 기재(100) 표면에서 안정적으로 유지되도록 할 수 있다.
- [117] 또한, 실란은 고분자와 무기, 유기, 금속, 유리 소재 등과의 복합계에서 양자 간의 접착성과 친화성을 증가시켜주며, 간단한 열처리로 기재 표면에 접착기를 형성할 수 있어 다양한 공정에서 범용성을 가진다. 아울러, 기재 표면에 하이드로젤이 얇게 형성되려면 습윤성(wettability)이 요구되는데, 실란을 이용하여 기재의 습윤성을 높여줄 수 있어, 기재 표면에 하이드로젤 코팅막(110) 형성을 용이하게 할 수 있다.
- [118] 예를 들어, 상기 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물로는, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (methacryloxypropyltrimethoxysilane; TMSPMA), (3-아크릴로옥시프로필)트리메톡시실란 ((3-acryloxypropyl)trimethoxysilane), 및 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 (methacryloxypropylmethyldimethoxysilane) 등이 있을 수 있다.
- [119] 일 예로, 중간접착층(101)은, 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물 및 용매를 포함하는 실란 용액을 준비하고, 상기 실란 용액에 기재(100)를 침지시킨 후 상온에서 반응시키거나 열처리하여 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 60 내지 100°C에서 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [120] 일 실시예에서, 중간접착층(101)이 형성되거나 형성되지 않은 기재(100) 상에 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 도포한다.
- [121] 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하며, 이에 대한 구체적인 설명은 전술한 내용과 동일하므로 생략한다.
- [122] 상기 하이드로젤 코팅 조성물의 도포는, 딥코팅, 캐스팅, 및 스프레이 코팅 등과 같은 방법에 의해 수행될 수 있다. 이때, 하이드로젤 코팅막의 두께를 필요에 따라 적절히 조절할 수 있다.
- [123] 이어서, 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 가교-중합시켜, 중간접착층(101)이 형성되거나 형성되지 않은 기재(100) 상에 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막(110)을 형성한다.

- [124] 일 실시예에서, 상기 하이드로젤 코팅 조성물을 가교-중합시키기 위해, 열처리 및/또는 광 조사를 수행함으로써 경화를 유도하여 하이드로젤 코팅막(110)을 형성할 수 있다.
- [125] 예를 들어, 상기 하이드로젤 코팅 조성물이 중합 개시제로 열중합 개시제를 포함하는 경우, 열처리를 통해 하이드로젤 코팅 조성물의 경화를 유도하여 하이드로젤 코팅막(110)을 형성할 수 있다. 이때, 열처리는 60 내지 100°C의 오븐에서 수행될 수 있다.
- [126] 예를 들어, 상기 하이드로젤 코팅 조성물이 중합 개시제로 광중합 개시제를 포함하는 경우, 광 조사를 통해 하이드로젤 코팅 조성물의 경화를 유도하여 하이드로젤 코팅막(110)을 형성할 수 있다. 이때, 광 조사는 UV 영역대의 광원을 조사하는 것일 수 있다.
- [127] 예를 들어, 상기 하이드로젤 코팅 조성물이 중합 개시제로 열중합 개시제와 광중합 개시제를 모두 포함하는 경우, 열처리 및 광 조사를 모두 수행하여 하이드로젤 코팅 조성물의 경화를 유도할 수 있다.
- [128] 도 3은 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막(110)의 모식도이다. 도 3을 참조하면, 하이드로젤 코팅막(110)은, 자유수(free water) 및 이온성 고분자를 둘러싸는 결합수(bound water)를 포함하며, 이온성 단량체가 가교제(crosslinker)에 의해 서로 결합되어 이온성 고분자로 중합된다. 중합 개시제는 이온성 고분자 사슬에 중합되지는 않지만, 하이드로젤 코팅막(110) 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다.
- [129] 일 실시예에 있어서, 이온성 고분자는, 양쪽이온성 고분자, 양이온성 고분자, 음이온성 고분자, 및 유사 양쪽이온성 고분자 중 적어도 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다. 여기서, 유사 양쪽이온성 고분자는 하이드로젤 코팅막(110)에 양이온성 고분자와 음이온성 고분자를 동시에 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [130] 예를 들어, 이온성 고분자로는, 하기 화학식 8-1로 표시되는 양쪽이온성 고분자, 하기 화학식 8-2로 표시되는 양이온성 고분자, 및 하기 화학식 8-3으로 표시되는 음이온성 고분자 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

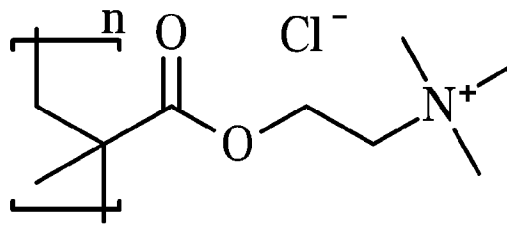
[131] [화학식 8-1]

[132]



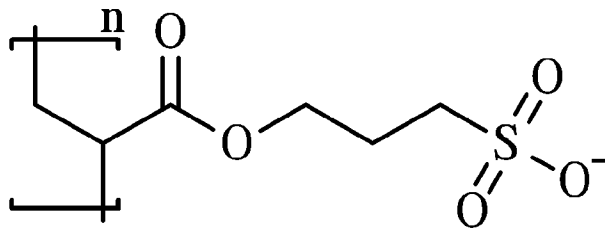
[133] [화학식 8-2]

[134]



[135] [화학식 8-3]

[136]



[137] 상기 화학식 8-1 내지 8-3에서, n 은 각각 독립적으로 임의의 정수이고, $+$ 는 전기적으로 양이온성, $-$ 는 전기적으로 음이온성을 가지고 있음을 의미한다.

[138] 또한, 상기 경화된 하이드로젤 코팅막(110)은 항온항습 조건에서의 적절한 수준의 건조를 통해, 물성 및 구조 유지를 위한 적정 수분 함량 (약 30 내지 50 wt%) 이 달성될 수 있다.

[139] 일 실시예에서, 하이드로젤 코팅막(110)은 10 nm 내지 1 mm, 바람직하게는 100 nm 내지 500 μ m의 두께로 형성될 수 있다. 상기 두께 범위를 만족하는 경우, 최적의 방빙 성능과 하이드로젤 코팅 안정성이 모두 우수할 수 있다.

[140] 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막은 결빙 온도를 낮추어 기재 상에 성에 생성 및 성장을 지연시킬 수 있다. 예를 들어, 하이드로젤 코팅막의 결빙 온도는 약 -18.5°C 이하, 바람직하게는 약 -25°C 이하, 더욱 바람직하게는 약 -27°C 이하인 것일 수 있다. 하이드로젤 코팅막의 결빙 온도가 낮을수록 우수한 방빙 성능을 가질 수 있다.

[141] 일 실시예에 따른 하이드로젤 코팅막은 방빙 성능이 요구되는 제품의 표면에 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 하이드로젤 코팅막은 예를 들어, 열교환기의 핀재; 파이프, 전력선 등과 같은 수송 통로; 및 항공기, 인공위성, 우주선 등과 같은 기체의 외부 표면에도 적용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[142] 이하에서는, 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막이 적용된 일 예로, 핀재를 구비하는 열교환기에 대해 설명하도록 한다.

[143] 열교환기는, 냉매가 유동하도록 내부에 채널이 형성되어 있는 튜브와 상기 튜브의 외주면에 결합되는 핀(Fin)이 구비되는 증발기를 포함한다.

- [144] 또한, 상기 튜브는, 튜브 내부에 유동하는 냉매와 외부공기 사이의 열교환 면적을 확대하기 위해 복수열의 지그재그로 연결되도록 마련될 수 있다.
- [145] 상기 핀은 복수개로 마련될 수 있으며, 핀재로는 알루미늄 합금이 사용될 수 있다. 또한, 열교환기의 방빙 성능을 향상시키기 위해, 상기 핀재 상에 본 발명에 따른 성에 방지용 하이드로젤이 코팅될 수 있다.
- [146] 상기 성에 방지용 하이드로젤에 대한 구체적인 설명은, 전술한 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물 및 이를 이용한 하이드로젤 코팅막 제조 방법에 대해 기재된 내용과 동일하므로 생략한다.
- [147]
- [148] 일 실시예에서, 상기 핀은, 상기 튜브 내부에 형성된 채널을 따라 유동하는 냉매와 외부 공기가 효율적으로 열을 교환할 수 있도록, 복수의 튜브 사이에 마련될 수 있다. 즉, 상기 핀은 열교환 공간에서 상기 튜브와 접촉되도록 배치될 수 있다.
- [149] 일 실시예에서, 상기 핀은, 상기 튜브의 길이방향으로, 상기 제1 튜브의 외주면을 따라 마련될 수 있다. 이때, 상기 핀의 형태가 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [150] 일 실시예에서, 상기 핀은 상기 튜브에 압입 방식으로 결합될 수 있다. 즉, 상기 튜브 및 상기 핀은, 상기 튜브의 외경보다 작은 홀이 뚫린 상기 핀을 밀어 넣어 결합될 수 있다.
- [151] 일 실시예에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물은, 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함한다. 상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함하는 것이다.
- [152] 상기 양쪽이온성 단량체는, 포스포릴콜린, 설포베타인, 및 카르복시베타인으로 이루어진 군에서 선택된 양쪽이온성 작용기를 포함하는 아크릴계 단량체일 수 있다.
- [153] 상기 양쪽이온성 단량체는, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 포스포릴콜린, 3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-3-설포프로필)암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [154] 상기 양이온성 단량체는, 말단에 트리알킬암모늄 양이온기를 포함하는 아크릴계 단량체일 수 있다.
- [155] 상기 양이온성 단량체는, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 및 트리메틸-3-[(1-옥소알릴)아미노]프로필암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [156] 상기 음이온성 단량체는, 말단에 설포네이트 음이온기를 포함하는 아크릴계 단량체일 수 있다.
- [157] 상기 음이온성 단량체는, 3-프로프-2-에노일 옥시 프로판-1-설포산, 3-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)프로판-1-설포산, 및 아크릴산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

- [158] 상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 포함할 수 있다.
- [159] 상기 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함할 수 있다.
- [160] 상기 가교제의 농도는 0.1 w/v% 내지 5.0 w/v%일 수 있다.
- [161] 상기 중합 개시제는, 열중합 개시제 및 광중합 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함할 수 있다.
- [162] 상기 중합 개시제를 활성화하기 위한 반응 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [163] 일 실시예에 따른 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법은, 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하는 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하고; 및 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 가교-중합시켜 상기 기재 상에 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막을 형성하는 것을 포함한다. 상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함한다.
- [164] 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하기 전, 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물로 상기 기재를 표면 처리하여 중간접착층을 형성하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [165] 상기 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물은, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, (3-아크릴로옥시프로필)트리메톡시실란, 및 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 하나 이상 포함하는 것일 수 있다.
- [166] 상기 이온성 고분자는, 양쪽이온성 고분자, 양이온성 고분자, 음이온성 고분자, 및 유사 양쪽이온성 고분자 중 적어도 하나 이상의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [167] 상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 1:1의 당량비로 포함할 수 있다.
- [168] 상기 양쪽이온성 단량체는, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-3-설포프로필)암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 양이온성 단량체는, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 및 트리메틸-3-[(1-옥소알릴)아미노]프로필암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 음이온성 단량체는, 3-프로프-2-에노일옥시프로판-1-설포산, 3-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)프로판-1-설포산, 및 아크릴산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

- [169] 일 실시예에 따른 열교환기는, 핀재를 구비하는 열교환기에 있어서, 상기 핀재 상에 코팅된 성에 방지용 하이드로젤 코팅막을 포함한다. 상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅막은 이온성 고분자 공중합체를 포함하는 것이다.
- [170] 상기 이온성 고분자 공중합체는, 양쪽이온성 작용기, 양이온성 작용기, 및 음이온성 작용기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것일 수 있다.
- [171] 본 개시의 사상에 따르면, 기존에 성에(결빙) 방지 목적으로 사용된 적 없는 이온성 기반의 초친수성 물질을 이용하여 하이드로젤을 형성하고, 이를 통해 성에 방지 효과를 제공할 수 있다.
- [172] 본 개시의 사상에 따르면, 저온 환경에서 구동되는 기기의 표면에 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤을 코팅함으로써, 얼음 핵 형성 억제, 얼음 성장 방지 및 얼음 접착력 감소 효과를 제공할 수 있다.
- [173] 본 개시에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.
- [174] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [175] [실시예]
- [176] (1) 기관 표면 처리 (중간접착층 형성)
- [177] (1-1) 알루미늄 기관 준비
- [178] 알루미늄 기관을 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 및 증류수(DI water)의 순서로 세척한 후, 기관 표면에 남은 용액을 제거하고, 70°C에서 건조시켜, 표면 처리 전 알루미늄 기관(bare Al)을 준비하였다.
- [179] (1-2) 실란 용액의 제조
- [180] 약 1 mM 농도의 아세트산(Acetic acid, 0.01 vol%) 수용액에 TMSPMA(3-[trimethoxysilyl]propyl methacrylate)가 2 wt%(TMSPMA/acetic acid 수용액)가 되도록 하여 실란 용액 제조하였다.
- [181] (1-3) 알루미늄 기관 표면 처리
- [182] 제조예 1: UV/ozone cleaner를 이용하여 상기 세척된 알루미늄 기관을 추가로 세척 및 오존 처리하여, 알루미늄 기관 (Al+UV/O₃)을 준비하였다.
- [183] 제조예 2: 앞서 제조된 실란 용액에 상기 세척된 알루미늄 기관(bare Al)을 넣고 상온(RT, room temperature)에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 기관을 에탄올(ethanol)로 세척하여 실란으로 표면처리된 알루미늄 기관 (Al+TMSPMA)을 준비하였다.
- [184] 제조예 3: 앞서 제조된 실란 용액에 상기 세척된 알루미늄 기관(bare Al)을 넣고 70°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 기관을 에탄올(ethanol)로 세척하여 실란으로 표면처리된 알루미늄 기관 (Al+TMSPMA @70°C)을 준비하였다.

- [185] 제조예 4: 앞서 제조된 실란 용액에 상기 제조예 1의 오존 처리된 알루미늄 기판을 넣고, 상온(RT, room temperature)에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 기판을 에탄올(ethanol)로 세척하여 오존 및 실란 표면처리된 알루미늄 기판 (Al+UV/O₃+TMSPMA)을 준비하였다.
- [186] 제조예 5: 앞서 제조된 실란 용액에 상기 제조예 1의 오존 처리된 알루미늄 기판을 넣고, 70°C에서 2시간 동안 동안 반응시켰다. 이후, 기판을 에탄올(ethanol)로 세척하여 오존 및 실란 표면처리된 알루미늄 기판 (Al+UV/O₃+TMSPMA @70°C)을 준비하였다.
- [187] (1-4) 실험예 1: 기판의 물 접촉각 측정 및 원소 분석
- [188] 적절한 표면처리 공정을 선택하기 위해, 표면 처리 전 알루미늄 기판(bare Al)과 상기 표면 처리가 완료한 직후의 기판(제조예 1~5)에 대하여, 도 4에 나타낸 바와 같이 물 접촉각(Water contact angle)을 측정하였고, 도 5에 나타낸 바와 같이 X-선 광전자분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 통해 표면 원소를 분석하였다. 이를 통해, 기판 표면에서의 실란 반응 여부를 검증할 수 있었다.
- [189] 도 4를 참조하면, 표면 처리 이전의 기판(bare Al)에서는 약 100°의 접촉각을 보이나, 오존 처리 후 기판(제조예 1)은 표면에 하이드록시기가 형성되어 접촉각이 약 0°에 가깝게 감소하였다. 실란 용액과 반응한 이후(제조예 2~4)에 접촉각은 현저히 상승하여 최소 60° 이상의 접촉각을 나타내었다. 이는 표면처리 과정을 통해 표면에 상대적으로 소수성을 나타내는 규소 원소가 분포하고 있는 것이 원인이며, 이를 통해 본 표면 처리가 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있다. 또한, 실란 처리 시 열처리하는 경우 물 접촉각이 감소하는 경향을 보이는데, 이를 통해 열처리된 실란에 의해 습윤성이 부여되었음을 확인할 수 있다.
- [190] 또한, 도 5를 참조하면, 표면처리를 하지 않은 기판에 비해, 표면 처리한 기판의 탄소 피크에서 C=O 유래의 숄더 피크(shoulder peak) 및 규소 피크의 강도가 높아짐을 통해, 실란 표면 처리가 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있다.
- [191] (2) 하이드로젤 코팅막의 제조
- [192] (2-1) 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1: 하이드로젤 코팅 조성물의 제조
- [193] 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 이온성 단량체 또는 비이온성 단량체 (몰 농도로 2~3 mol/L, PEGDA (Polyethylene glycol diacrylate, stabilized with MEHQ, Tokyo Chemical Industry; 단량체 대비 1 mol%) 1 mol% 및 APS(ammonium persulfate, ≥98%, Sigma Aldrich, 단량체 대비 1 mol%)를 1:0.01:0.01의 몰비로 바이알에 차례로 넣은 후, 용매로 물과 함께 교반시켜 하이드로젤 코팅 조성물을 수득하였다.

[표1]

구분	단량체 종류	이온성 종류
실시예 1-1	2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 (MPC)	양쪽 이온성

실시예 1-2	3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트 (CBMA)	양쪽 이온성
실시예 1-3	[2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 (METAC)	양이온성
실시예 1-4	3-프로프-2-에노일옥시프로판-1-설폰산 (SPA)	음이온성
실시예 1-5	METAC + SPA	양이온성 +음이온성
비교예 1-1	올리고(에틸렌글리콜)메타크릴레이트 (OEGMA)	비이온성(중성)

[195] (2-2) 실시예 2-1 내지 2-5 및 비교예 2-1: 하이드로젤 코팅막의 제조

[196] 앞서 제조된 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1에 따른 하이드로젤 코팅 조성물을 각각 상기 제조에 5에 따른 기판 위에 캐스팅한 후, 70°C의 오븐에서 30분 동안 경화시켜 실시예 2-1 내지 2-5 및 비교예 2-1의 하이드로젤 코팅막을 제조하였다. 이후, 경화가 종료된 하이드로젤 코팅막을 항온항습 조건(4°C 데시케이터)에서 10 내지 14시간 동안 건조 처리함으로써 적정량의 수분(약 30 내지 50 wt%)을 함유하도록 하였다.

[197] (2-3) 실험예 2: 시차주사열량계(DSC)를 통한 결빙 온도 시험

[198] 저온 환경에서 하이드로젤 코팅막의 방빙 성능을 확인하기 위해, 상기 실시예 2-1 내지 2-5 및 비교예 2-1의 하이드로젤 코팅막을 DSC를 이용해 하이드로젤의 결빙 온도를 2 사이클로 측정하였고, 그 결과는 도 6, 도 7 및 하기 표 2에 나타난 바와 같다. 본 실험을 통해 하이드로젤 내부의 얼음 핵 형성이 시작되는 시점을 확인할 수 있었다.

[199] [표2]

구분	단량체 종류	고분자 이온성 종류	결빙온도 (°C)
대조군 (물)	-	-	-18.07
실시예 2-1	실시예 1-1	MPC: 양쪽 이온성	-34.68
실시예 2-2	실시예 1-2	CBMA: 양쪽 이온성	-27.3
실시예 2-3	실시예 1-3	METAC: 양이온성	-34.7
실시예 2-4	실시예 1-4	SPA: 음이온성	-31.3
실시예 2-5	실시예 1-5	METAC+SPA: 유사 양쪽 이온성	-28.4
비교예 2-1	비교예 1-1	OEGMA: 비이온성	-25.11

[200] 도 6, 도 7 및 상기 표 2를 참조하면, 양쪽이온성 단량체를 기반으로 제조된 실시예 2-1(MPC) 및 실시예 2-2(CBMA)은 각각 약 -34.68°C 및 -27.3°C의 결빙온도

를 보였다. 양이온성 단량체를 기반으로 제조된 실시예 2-3(METAC)은 -34.7°C 의 결빙온도를 보였고, 음이온성 단량체를 기반으로 제조된 실시예 2-4(SPA)는 -31.3°C 의 결빙온도를 보였다. 또한, 양이온성 단량체인 METAC와 음이온성 단량체인 SPA를 동시에 사용하여 제조된 유사 양쪽 이온성 고분자를 포함하는 실시예 2-5(METAC+SPA)는 약 -28.4°C 의 결빙온도를 보였다. 즉, 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막이 형성되는 경우, 결빙온도가 현저히 낮아져 방빙 성능이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비이온성 단량체를 기반으로 제조된 비교예 2-1(OEGMA)은 결빙온도가 -25.11°C 로서, 물(DI water)보다 낮은 것으로 확인되었다. 이는, 하이드로젤의 친수성으로 인해 결빙 온도가 낮아지는 효과가 나타난 것으로 판단된다. 그러나, 비이온성 단량체를 사용하는 경우에 비해 이온성 단량체를 사용하는 경우, 결빙 온도가 더욱 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

[201] (2-4) 실험예 3: 하이드로젤 내부 물의 물리적 상태 분석

[202] 도 6의 DSC 결과를 분석해보면, 실시예 2-1 내지 2-5에 따른 하이드로젤 코팅막은 0°C 에서 어는 자유수(free water)보다 -20 내지 -30°C 혹은 그 이하의 온도에서 어는 결합수(bound water)의 분율이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 양쪽이온성의 양이온 및 음이온 구조로 인해 물 분자와의 상호작용이 향상됨으로써 물 분자간의 수소 결합 및 얼음 핵 형성을 위한 육각 구조 형성을 방해하는 것으로부터 기인하는 것으로 판단된다.

[203] 또한, 본 발명에 따른 하이드로젤 코팅막의 우수한 방빙 성능의 근거를 정량적으로 확인하기 위해, 푸리에변환-적외선분광기(FT-IR) 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 본 분석을 통해 양쪽이온성 하이드로젤 내부에 존재하는 물을 물리적 상태에 따라 분리 및 각각의 분율을 계산하였다.

[204] 도 8를 참조하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 하이드로젤 코팅막은 자유수(free water)의 O-H 스트레칭(stretching)으로 인한 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 피크에 비해 이온과의 상호작용에 기인한 결합수(bound water)의 $3,200\text{ cm}^{-1}$ 피크의 분율이 우세한 것을 확인할 수 있다. 즉, 이온성 고분자 작용기의 이온에서 기인한 정전기력에 영향을 받아 완전히 구속된 결합수(bound water)의 함량이 많아져 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막이 낮은 결빙 온도(T_c)를 갖게 되는 것으로 보인다.

[205] (2-5) 실험예 4: 풍동실험을 통한 표면 성에 생성 및 성장 시험

[206] 본 발명에 따른 실시예 2-1 내지 2-5 및 비교예 2-1의 하이드로젤 코팅막이 형성된 기관을 일정 습도(RH 80%)와 온도($T_s = -10^{\circ}\text{C}$ 또는 $T_s = -30^{\circ}\text{C}$)를 갖는 챔버 내 구축된 풍동 실험 장치를 설치하여 코팅막 표면에 성에가 형성되는데 걸리는 시간과 시간 경과에 따른 성에 두께를 측정하여 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[207] 구체적으로, 실험장비는 실제 열교환기를 측정하는 장치를 개조한 것으로서, 펠티어소자, 수냉식 쿨러, CMOS 카메라, 전자현미경 등으로 구성하여 실험하였다. 표면의 온도는 펠티어 소자와 수냉식 쿨러를 이용하여 제어하였다. 또한,

CMOS 카메라를 이용하여 기관의 측면을 관찰하였고, 정면은 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

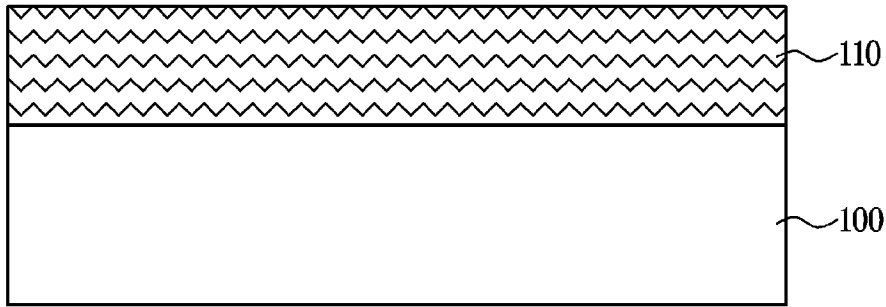
- [208] 실험 환경은 항온항습 챔버를 이용하여 외기 조건(건습구 온도)를 일정하게 유지시켰으며, 풍동 실험장치를 이용하여 표면 온도 및 풍량을 조절하였다. 실험 시 외기 조건으로는, 건구 및 습구 온도는 각각 5°C와 3.6°C로 유지하였고, 표면 온도(T_s)는 -10°C 또는 -30°C, 풍량은 1.3 CMM으로 지정하였다. 또한, 실험은 3 시간 동안 진행하였으며, 표면 성에 생성 및 성장까지 걸리는 시간은 샘플 표면을 카메라로 관찰하여 표면 성에 생성 및 성장 여부와 성에의 두께를 측정하였다.
- [209] 먼저, 습도 RH 80% 및 -10°C의 표면 온도에서, 대조군(Bare)으로 하이드로젤 코팅 전의 일반 알루미늄 기관과 실시예 2-1(MPC), 실시예 2-3(METAC), 실시예 2-4(SPA), 및 비교예 2-1(OEGMA)에 따른 하이드로젤이 코팅된 기관의 착상 실험을 진행하였고, 그 결과는 도 9에 나타낸 바와 같다.
- [210] 도 9를 참조하면, 이온성 고분자를 포함하는 실시예 2-1(MPC), 실시예 2-3(METAC), 실시예 1-4(SPA)는 대조군 대비 성에 생성이 지연되었으며, 성에 두께 또한 대조군 대비 더 얇게 형성되었다. 반면, 비이온성 고분자를 포함하는 비교예 2-1(OEGMA)는 대조군 대비 성에 성장 속도는 느려졌으나, 대조군보다 이른 시점에 성에 생성이 시작되어, 착상 지연 효과는 없는 것을 확인할 수 있었다.
- [211] 또한, 습도 RH 80% 및 -30°C의 표면 온도에서, 대조군(Bare)으로 하이드로젤 코팅 전의 일반 알루미늄 기관과 실시예 2-1(MPC), 실시예 2-2(CBMA), 및 실시예 2-5(METAC+SPA)에 따른 하이드로젤이 코팅된 기관의 착상 실험을 진행하였고, 그 결과는 도 10에 나타낸 바와 같다.
- [212] 도 10을 참조하면, 본 발명에 따른 이온성 고분자를 포함하는 실시예 2-1(MPC), 실시예 2-2(CBMA), 및 실시예 2-5(METAC+SPA)는 대조군 대비 성에 성장 속도가 느려진 것을 확인할 수 있었다.
- [213] 이와 같은 결과들을 통해, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 하이드로젤 코팅막은 매우 우수한 성에 억제 성능을 보여줄 것으로 보인다.
- [214] 이상에서는 특정의 실시예에 대하여 도시하고 설명하였다. 그러나, 상기한 실시예에만 한정되지 않으며, 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이하의 청구범위에 기재된 발명의 기술적 사상의 요지를 벗어남이 없이 얼마든지 다양하게 변경 실시할 수 있을 것이다.
- [215] 부호의 설명
- [216] 100: 기재
- [217] 101: 중간접착층
- [218] 110: 하이드로젤 코팅막

청구범위

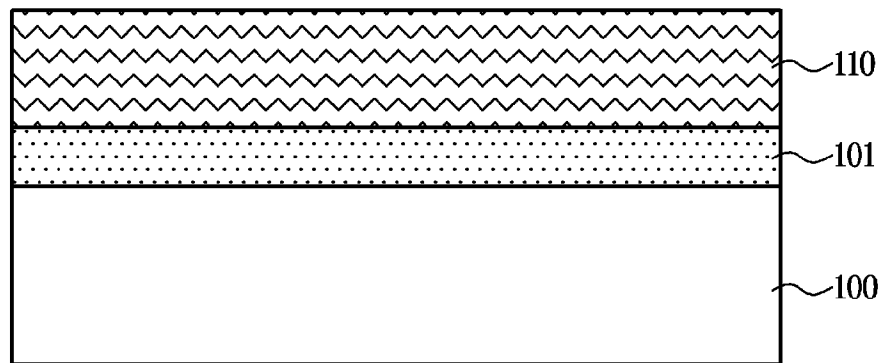
- [청구항 1] 이온성 단량체;
2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제;
중합 개시제; 및
용매를 포함하며,
상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양쪽이온성 단량체는, 포스포릴콜린, 설포베타인, 및 카르복시베타인으로 이루어진 군에서 선택된 양쪽이온성 작용기를 포함하는 아크릴계 단량체인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양쪽이온성 단량체는, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 3-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸암모니오]프로피오네이트, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-3-설포프로필)암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 양이온성 단량체는, 말단에 트리알킬암모늄 양이온기를 포함하는 아크릴계 단량체인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 양이온성 단량체는, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 및 트리메틸-3-[(1-옥소알릴)아미노]프로필암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 음이온성 단량체는, 말단에 설포네이트 음이온기를 포함하는 아크릴계 단량체인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 음이온성 단량체는, 3-프로프-2-에노일 옥시 프로판-1-설포산, 3-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)프로판-1-설포산, 및 아크릴산으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 포함하는, 성에 방지 코팅용 하이드로젤 조성물.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 가교제의 농도는 0.1 w/v% 내지 5.0 w/v%인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 중합 개시제는, 열중합 개시제 및 광중합 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 중합 개시제를 활성화하기 위한 반응 촉매를 더 포함하는, 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물.
- [청구항 13] 이온성 단량체, 2개 이상의 아크릴기를 포함하는 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 포함하는 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하는 것; 및
상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 가교-중합시켜 상기 기재 상에 이온성 고분자를 포함하는 하이드로젤 코팅막을 형성하는 것;을 포함하며,
상기 이온성 단량체는, 양쪽이온성 단량체, 양이온성 단량체, 및 음이온성 단량체 중 적어도 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 성에 방지용 하이드로젤 코팅 조성물을 기재 상에 도포하기 전, 아크릴기를 포함하는 실란계 화합물로 상기 기재를 표면 처리하여 중간접착층을 형성하는 것을 더 포함하는, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 이온성 단량체는, 상기 양이온성 단량체 및 상기 음이온성 단량체를 1:1의 당량비로 포함하는, 성에 방지용 하이드로젤 코팅막 제조 방법.

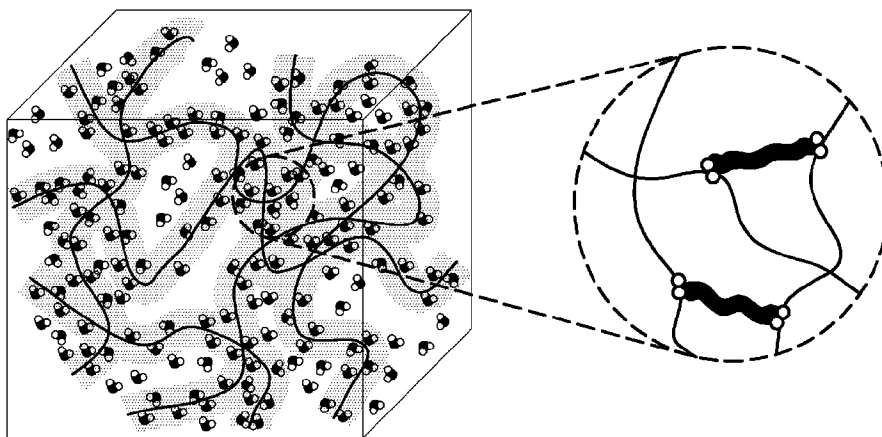
[도1]



[도2]

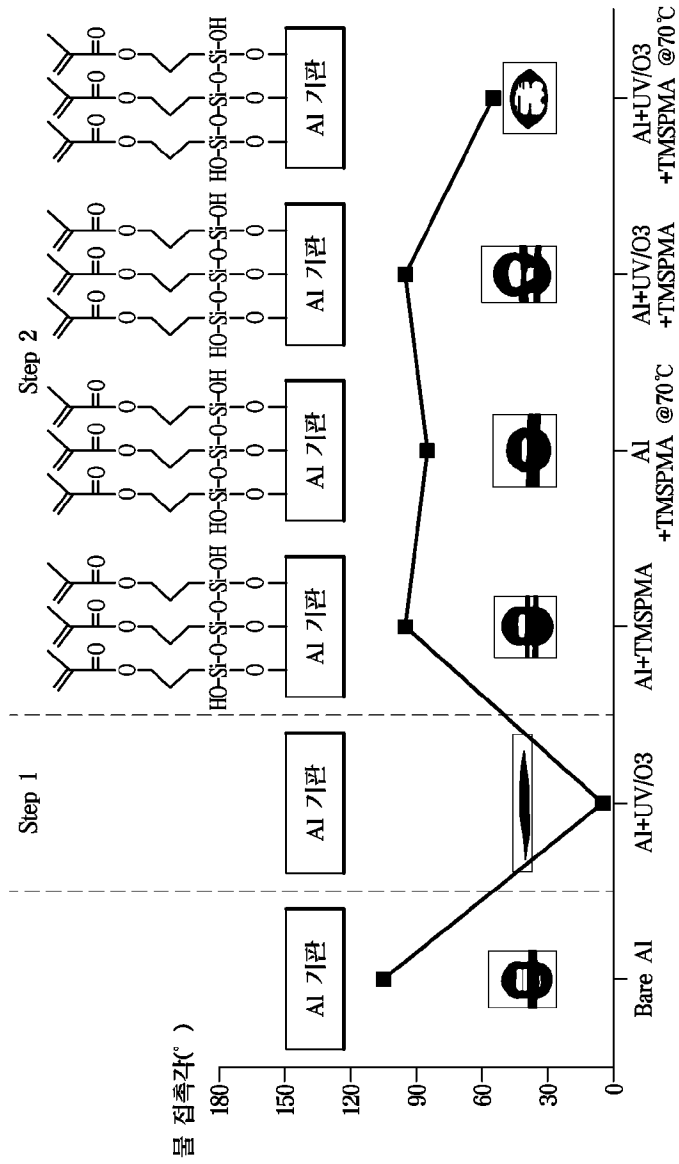


[도3]

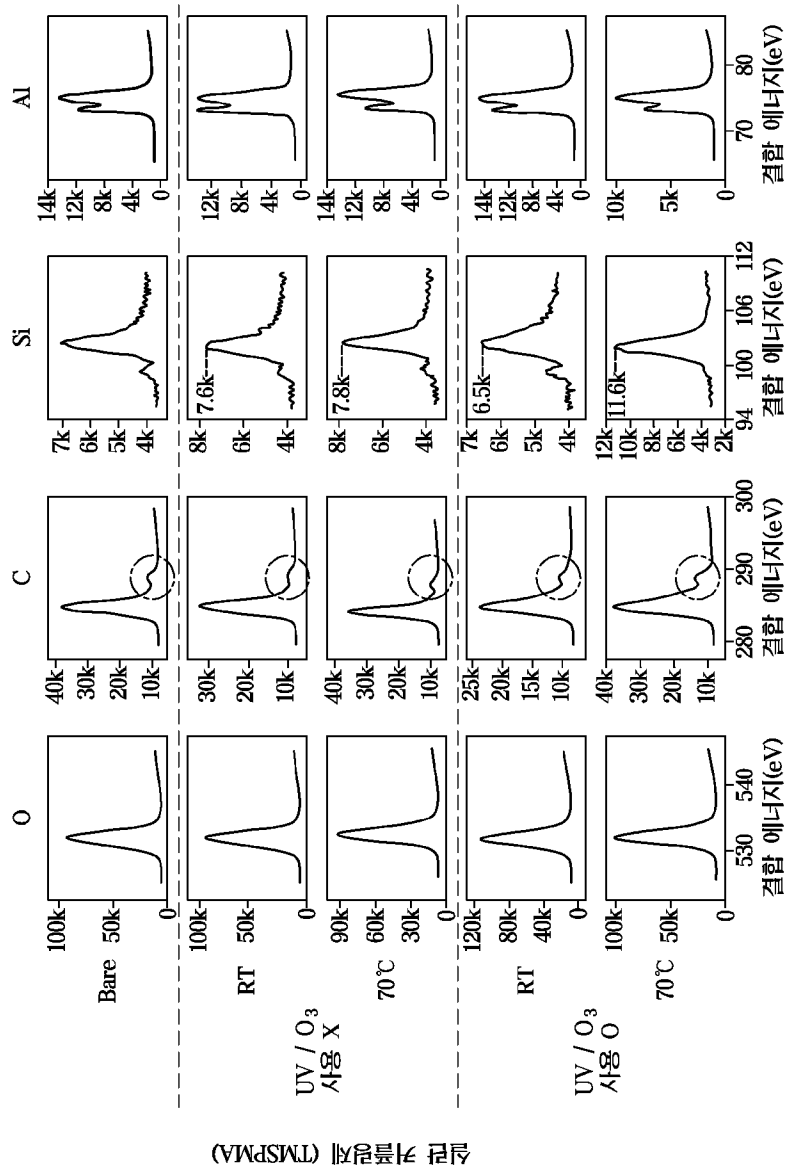


 : 자유수
  : 결합수
 : 가교제
  : 이온성 단량체(고분자)

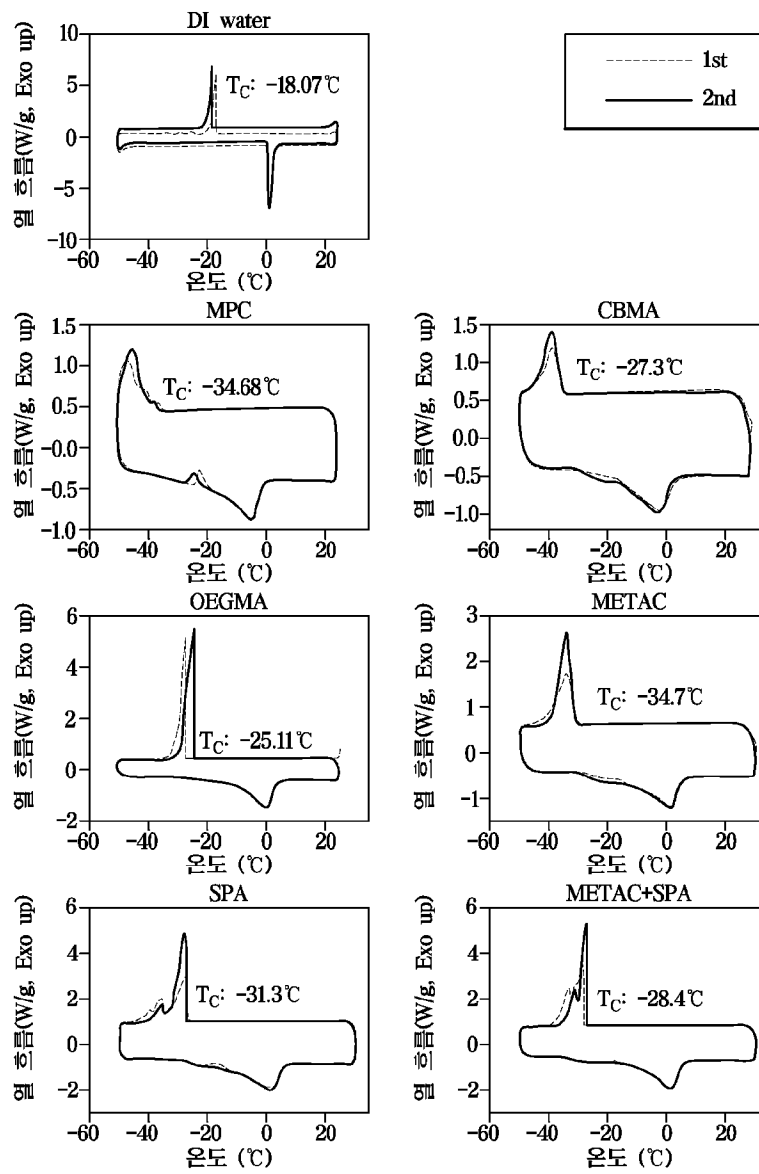
[도4]



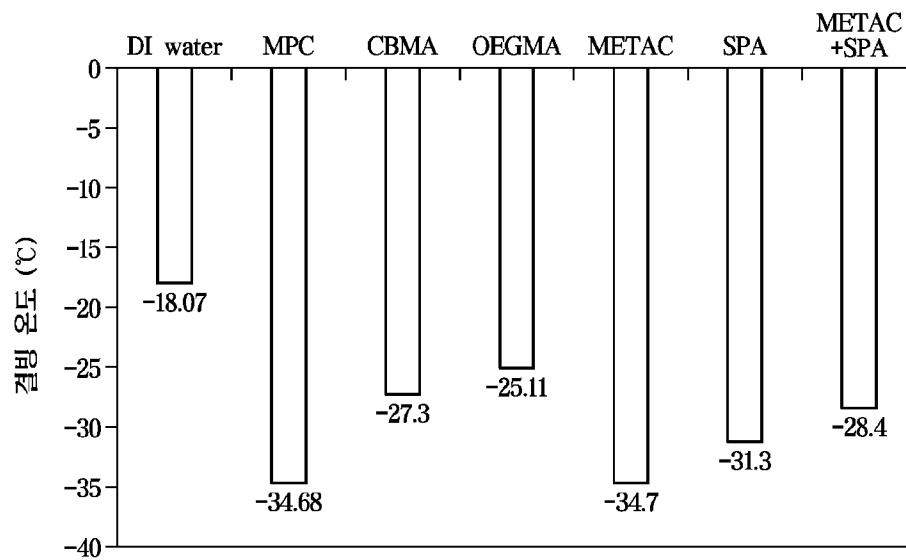
[도5]



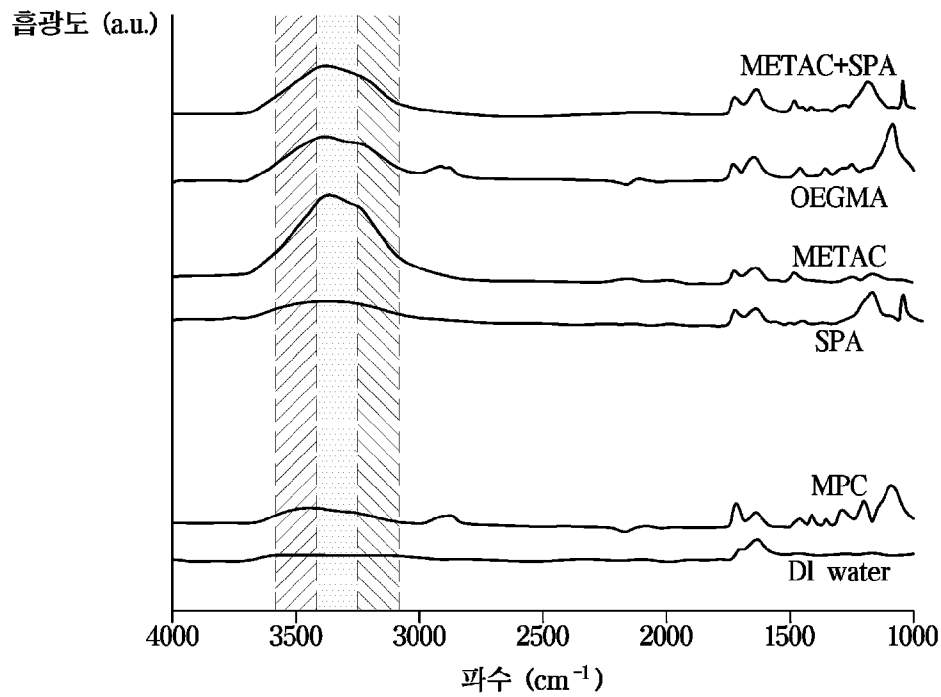
[도6]



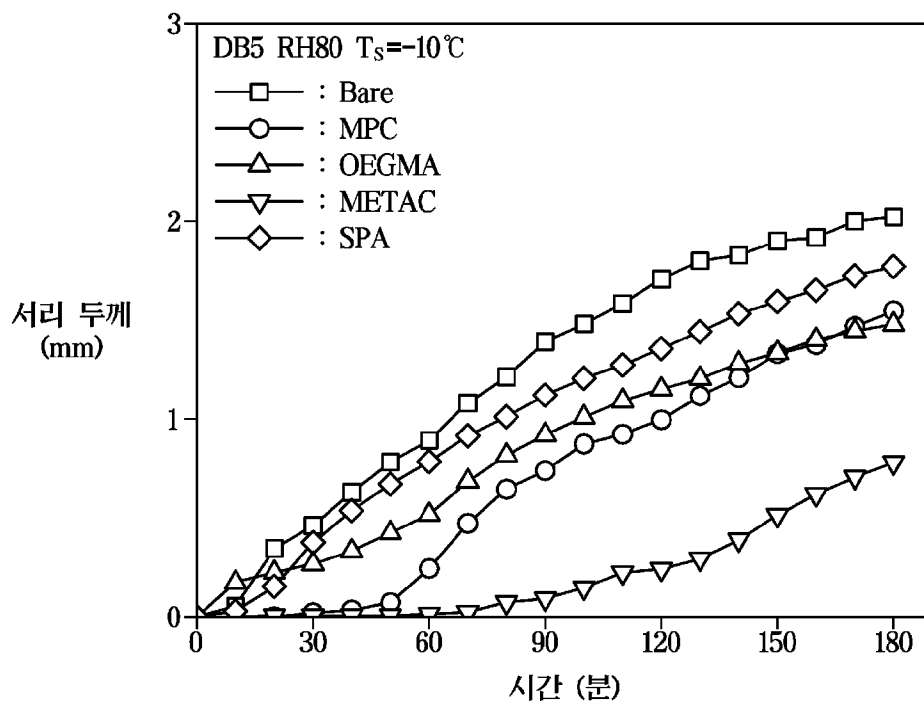
[도7]



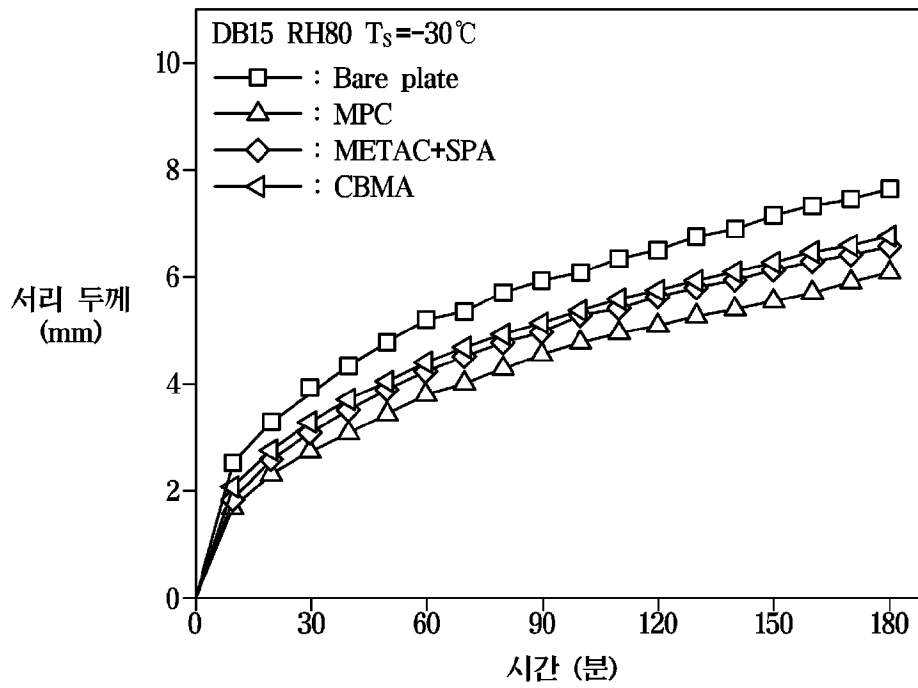
[도8]



[도9]



[도 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 4/00(2006.01)i; **C09D 7/63**(2018.01)i; **C09D 5/00**(2006.01)i; **C08K 5/00**(2006.01)i; **B05D 3/10**(2006.01)i;
B05D 7/14(2006.01)i; **C08F 230/02**(2006.01)i; **C08F 220/06**(2006.01)i; **C08F 220/38**(2006.01)i; **F28F 19/04**(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 4/00(2006.01); A01G 13/00(2006.01); A01G 7/00(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08G 18/10(2006.01);
C08J 3/12(2006.01); C09D 5/00(2006.01); C09K 3/18(2006.01); F28F 17/00(2006.01); F28F 19/04(2006.01)

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: 성에 방지 하이드로젤(anti-frost hydrogel), 열교환기(heat exchanger),
이온성 단량체(ionic monomer), 가교제(crosslinker), 중합 개시제(polymerization initiator)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2023-037459 A (KOBE STEEL LTD.) 15 March 2023 (2023-03-15) See paragraphs [0019]-[0031] and [0038].	1-15
A	JP 2012-241073 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 10 December 2012 (2012-12-10) See entire document.	1-15
A	JP 2011-155975 A (AGROSHIELD LLC) 18 August 2011 (2011-08-18) See entire document.	1-15
A	JP 2012-509166 A (BASF SE) 19 April 2012 (2012-04-19) See entire document.	1-15
A	KR 10-2018-0020964 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 28 February 2018 (2018-02-28) See entire document.	1-15



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

16 May 2024

Date of mailing of the international search report

17 May 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/001338

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2023-037459	A	15 March 2023	CN	115752074	A	07 March 2023
JP	2012-241073	A	10 December 2012	JP	5686474	B2	18 March 2015
JP	2011-155975	A	18 August 2011	AT	414423	T	15 December 2008
				AT	E414423	T1	15 December 2008
				AU	2000-25029	A1	07 August 2000
				AU	2000-25029	B2	20 March 2003
				AU	2502900	A	07 August 2000
				AU	758412	B2	20 March 2003
				BR	0007625	A	06 November 2001
				CA	2369914	A1	27 July 2000
				CA	2369914	C	08 April 2008
				DK	1148781	T3	23 February 2009
				EP	1148781	A1	31 October 2001
				EP	1148781	B1	19 November 2008
				ES	2316348	T3	16 April 2009
				JP	2002-534967	A	22 October 2002
				US	6180562	B1	30 January 2001
				US	6180562	B2	30 January 2001
				WO	00-42843	A1	27 July 2000
JP	2012-509166	A	19 April 2012	CN	102292396	A	21 December 2011
				CN	102292396	B	10 September 2014
				EP	2358820	A1	24 August 2011
				JP	5650124	B2	07 January 2015
				US	2011-0224379	A1	15 September 2011
				US	8742024	B2	03 June 2014
				WO	2010-057823	A1	27 May 2010
KR	10-2018-0020964	A	28 February 2018	AU	2016-254019	A1	14 December 2017
				AU	2016-254019	A1	03 November 2016
				AU	2016-254019	B2	16 July 2020
				CA	2987433	A1	03 November 2016
				CN	107787342	A	09 March 2018
				EP	3289039	A1	07 March 2018
				IL	255315	A	31 December 2017
				IL	255315	D0	31 December 2017
				MX	2017013908	A	11 June 2018
				RU	2017140844	A	27 May 2019
				US	10465091	B2	05 November 2019
				US	2018-0127616	A1	10 May 2018
				WO	2016-176350	A1	03 November 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 4/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; B05D 3/10(2006.01)i;
B05D 7/14(2006.01)i; C08F 230/02(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 220/38(2006.01)i; F28F 19/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 4/00(2006.01); A01G 13/00(2006.01); A01G 7/00(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08G 18/10(2006.01);
C08J 3/12(2006.01); C09D 5/00(2006.01); C09K 3/18(2006.01); F28F 17/00(2006.01); F28F 19/04(2006.01)

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: 성에 방지 하이드로젤(anti-frost hydrogel), 열교환기(heat exchanger), 이온성 단량체(ionic monomer), 가교제(crosslinker), 중합 개시제(polymerization initiator)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2023-037459 A (KOBEL STEEL LTD.) 2023.03.15 단락 [0019]-[0031], [0038]	1-15
A	JP 2012-241073 A (KANSAL PAINT CO., LTD.) 2012.12.10 전체 문헌	1-15
A	JP 2011-155975 A (AGROSHIELD LLC) 2011.08.18 전체 문헌	1-15
A	JP 2012-509166 A (BASF SE) 2012.04.19 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2018-0020964 A (더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간) 2018.02.28 전체 문헌	1-15



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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년05월16일(16.05.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년05월17일(17.05.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2023-037459 A	2023/03/15	CN 115752074 A	2023/03/07
JP 2012-241073 A	2012/12/10	JP 5686474 B2	2015/03/18
JP 2011-155975 A	2011/08/18	AT 414423 T	2008/12/15
		AT E414423 T1	2008/12/15
		AU 2000-25029 A1	2000/08/07
		AU 2000-25029 B2	2003/03/20
		AU 2502900 A	2000/08/07
		AU 758412 B2	2003/03/20
		BR 0007625 A	2001/11/06
		CA 2369914 A1	2000/07/27
		CA 2369914 C	2008/04/08
		DK 1148781 T3	2009/02/23
		EP 1148781 A1	2001/10/31
		EP 1148781 B1	2008/11/19
		ES 2316348 T3	2009/04/16
		JP 2002-534967 A	2002/10/22
		US 6180562 B1	2001/01/30
		US 6180562 B2	2001/01/30
		WO 00-42843 A1	2000/07/27
JP 2012-509166 A	2012/04/19	CN 102292396 A	2011/12/21
		CN 102292396 B	2014/09/10
		EP 2358820 A1	2011/08/24
		JP 5650124 B2	2015/01/07
		US 2011-0224379 A1	2011/09/15
		US 8742024 B2	2014/06/03
		WO 2010-057823 A1	2010/05/27
KR 10-2018-0020964 A	2018/02/28	AU 2016-254019 A1	2017/12/14
		AU 2016-254019 A1	2016/11/03
		AU 2016-254019 B2	2020/07/16
		CA 2987433 A1	2016/11/03
		CN 107787342 A	2018/03/09
		EP 3289039 A1	2018/03/07
		IL 255315 A	2017/12/31
		IL 255315 D0	2017/12/31
		MX 2017013908 A	2018/06/11
		RU 2017140844 A	2019/05/27
		US 10465091 B2	2019/11/05
		US 2018-0127616 A1	2018/05/10
		WO 2016-176350 A1	2016/11/03