(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 3 월 13 일 (13.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/053721 A1

(51) 국제특허분류:
*C09D 175/04* (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
*C09D 5/16* (2006.01) *C08G 18/28* (2006.01)
*C09D 7/80* (2018.01) *C08G 18/38* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/095177

(22) 국제출원일: 2024 년 2 월 15 일 (15.02.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0118659 2023 년 9 월 6 일 (06.09.2023) 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).

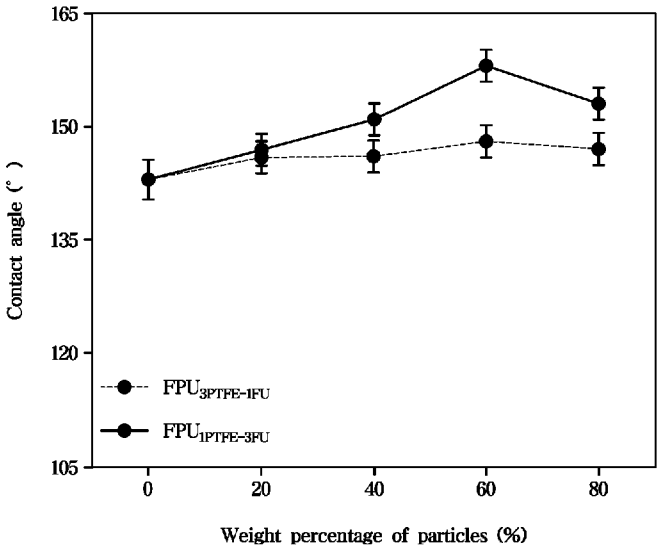
(72) 발명자: 정기훈 (**JEONG, Kihun**); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 김빛가람 (**KIM, Bitgaram**); 02843 서울특별시 성북구 고려대로13길 42, Seoul (KR). 서지훈 (**SEO, Jihun**); 02843 서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, Seoul (KR). 고영덕 (**KOH, Youngdeog**); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR). 김광주 (**KIM, Kwangjoo**); 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 세림 (**SELIM INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 06729 서울특별시 서초구 강남대로 285 태우빌딩 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.

(54) **Title:** ANTI-FOULING COATING SOLUTION AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 방오 코팅 용액 및 그 제조 방법




(57) **Abstract:** One aspect of the present disclosure may provide a polyurethane-based coating material and a coating solution comprising same, wherein the polyurethane-based coating material ensures mechanical rigidity on the basis of a polyurethane material and simultaneously induces super-hydrorepellent properties, thereby achieving antifouling and antibacterial properties. The anti-fouling coating solution according to an embodiment of the present invention may include fluorine-containing polyurethane polymer (FPU), fluorine-containing urethane monomer (FU), and polytetrafluoroethylene (PTFE).

(57) **요약서:** 본 개시의 일 측면은 폴리우레탄(polyurethane)소재를 기반으로 하여 기계적 견고함을 확보함과 동시에 초발수 특성을 유도하여 방오 특성 및 방균 특성을 구현할 수 있는 폴리우레탄 기반 코팅 소재 및 그를 포함하는 코팅 용액을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 예에 따른 방오 코팅 용액은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU), 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 포함할 수 있다.

WO 2025/053721 A1

[다음 쪽 계속]

(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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

# 명세서

## 발명의 명칭: 방오 코팅 용액 및 그 제조 방법

### 기술분야

[1] 본 발명은 불소기를 함유하는 폴리우레탄(Polyurethane) 기반 초발수 소재, 그를 포함하는 코팅 용액 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초발수 특성을 갖는 방오(Anti-fouling), 방균 또는 자가세척(Self-cleaning) 코팅 용액에 관한 것이다.

### 배경기술

[2] 150도 이상의 수접촉각(Water contact angle)을 갖는 초발수 소재는 자가세척(Self-cleaning), 방빙(Anti-icing), 유수분리(Oil-water seperation) 그리고 방오(Anti-fouling)등 다양한 기능을 발휘할 수 있어 큰 관심을 받고 있다.

### 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[3] 본 개시의 일 측면은 폴리우레탄(polyurethane)소재를 기반으로 하여 기계적 견고함을 확보함과 동시에 초발수 특성을 유도하여 방오 특성 및 방균 특성을 구현할 수 있는 폴리우레탄 기반 코팅 소재 및 그를 포함하는 코팅 용액을 제공할 수 있다.

[4] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결 수단

[5] 본 개시의 사상에 따른 방오 코팅 용액은,

[6] 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU), 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 포함하고,

[7] 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)는,

[8] 휘발성 용매;

[9] $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올;

[10] $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올;

[11] 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올; 및

[12] 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 포함하고,

[13] 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.7 이상 0.9 이하이고,

[14] 상기 불화알코올, 상기 불화다이올 및 상기 알코올에 포함된 하이드록시기 수의 합과 상기 이소시아네이트 가교제에 포함된 이소시아네이트기 수의 비율이 1:1이고,

[15] 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는,

[16] $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; 및

[17] 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제;를

[18] 포함한다.

[19] 또한, 본 개시의 사상에 따른 방오 코팅 용액의 제조방법은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계;

[20] 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계; 및

[21] 3:1 중량비를 만족하는 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 첨가하여 교반하는 단계를 포함하고,

[22] 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계는,

[23] 휘발성 용매, $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올, $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올, 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 촉매를 교반하여 제1 용액을 제조하는 단계;

[24] 휘발성 용매 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계;

[25] 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 첨가하고, 0℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 2시간 이상 4시간 이하동안 교반하여 제3 용액을 제조하는 단계;

[26] 휘발성 용매 및 $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 교반하여 제4 용액을 제조하는 단계; 및

[27] 상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하여, 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하동안 교반하는 단계를 포함하고,

[28] 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계는,

[29] 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 넣고 30분 이상 2시간 이하로 교반하여 형성된 입자를 분쇄하는 단계를 포함한다.

## 발명의 효과

[30] 본 개시의 사상에 따르면, 폴리우레탄(polyurethane)을 기반으로 한 소재를 통해 기계적 견고함을 확보함과 동시에 초발수 특성을 유도하여 방오 특성 및 방균 특성을 구현할 수 있는 폴리우레탄 기반 코팅 소재 및 그를 포함하는 코팅 용액을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 FPU의 FT-IR를 도시한 도면이다.

[32] 도 2는 FU의 FT-IR를 도시한 도면이다.

[33] 도 3은 HFO 조성에 따른 수접촉각 최적화를 도시한 도면이다.

[34] 도 4a는 입자의 중량에 따른 수접촉각 최적화를 도시한 도면이다.

[35] 도 4b는 본 발명의 코팅 용액을 기기 표면에 코팅한 뒤의 물과의 접촉면을 도시한 도면이다.

[36] 도 5는 수접 접촉 및 마찰 테스트를 도시한 도면이다.

[37] 도 6a는 불소기를 함유한 입자의 유무와 조성에 따른 SEM 이미지이다.

[38] 도 6b는 $FPU_{1PTFE-3FU}$를 상온 또는 70도의 고온에서 건조할 경우의 접촉각 비교를 도시한 도면이다.

[39] 도 7a는 Tape peeling 횟수에 따른 접촉각 변화를 도시한 도면이다.

[40] 도 7b는 Tape peeling 10회 이후 코팅 소재 표면의 SEM 사진이다.

[41] 도 8은 methlyene blue 방오 테스트를 20회 실시한 결과를 도시한 도면이다.

[42] 도 9는 dust 계열의 SiC를 이용하여 자가세척 실시한 결과를 도시한 도면이다.

[43] 도 10a는 초발수 소재 및 bare 기판의 각 균 도포후의 SEM 사진이다.

[44] 도 10b는 초발수 소재 및 bare 기판에 있어서, 기판 별 면적당 균의 수를 도시한 도면이다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[45] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술사상이 이하에서 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[46] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[47] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것

과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다. 가령, 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[48] 또한, 본 명세서의 "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.

[49] 이하 첨부된 도면을 참조하여 방오 코팅 용액에 대하여 상세하게 설명한다.

[50] 종래에는 연꽃잎 표면의 마이크로-나노 스케일 돌기에 영감을 받아 무기물 기반의 chemical vapor deposition 또는 self-assembly와 같은 다양한 공정으로부터 inorganic texture 기반의 돌기 형성을 통해 초발수 특성을 확보하였다.

[51] 그러나 무기물 기반의 마이크로-나노 스케일 돌기의 경우 구조가 쉽게 파괴된다는 치명적인 단점이 있으며, 이는 초소수 특성의 열화로 연결되어 실질적인 코팅 소재로의 응용에 제약이 생기는 문제가 있었다.

[52] 한편, 폴리우레탄(Polyurethane)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 디올(diol)의 축합중합 반응을 통해 합성될 수 있다.

[53] 특히, 폴리우레탄(Polyurethane)의 경우, 우수한 내마모성, 내구성 등으로 인해 다양한 분야에 있어 폭넓게 사용이 가능하고, 특히, 사용하는 디이소시아네이트(diisocyanate)와 디올(diol)의 내부 작용기에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있다.

[54] 본 발명은 이러한 폴리우레탄(Polyurethane)의 중합 시 불소그룹을 포함한 단량체의 사용한 중합반응 및 신규 유기분자와의 혼합을 통해 초발수 특성을 확보하고, 동시에 기계적 견고함을 갖는 코팅 소재 및 코팅 용액에 대한 것이다.

[55] 이하 도면을 참고하여 방오 코팅 용액의 실시예에 대해 상세하게 설명한다.

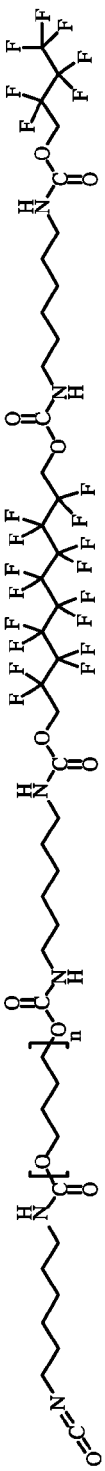
[56] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU), 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)는, 휘발성 용매; $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올; 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올; 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.7 이상 0.9 이하이고, 상기 불화알코올, 상기 불화다이올 및 상기 알코올에 포함된 하이드록시기 수의 합과 상기 이소시아네이트 가교제에 포함된 이소시아네이트기 수의 비율이 1:1이고, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는, $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단

에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제;를 포함할 수 있다.

[57] 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)는 하기 화학식1, 2 및 3으로 표시되는 분자 말단의 하이드록시기와 상기 이소시아네이트 가교제에 존재하는 이소시아네이트기와의 우레탄 본딩 형성반응을 통해 중합이 진행될 수 있다. 하나의 예시로, 상기 이소시아네이트 가교제로 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate(HDI))를 사용하여 중합을 할 경우,

[58] 하기 반응식1과 같은 과정을 통해 하기 화학식4로 표시되는 프리폴리머를 제조할 수 있으며, 이후 하기 화학식1(1, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부탄올(1,2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-1-butanol (HF)))의 도입으로 중합반응을 종결시켜 화학식5와 같은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 분자구조를 얻을 수 있다.

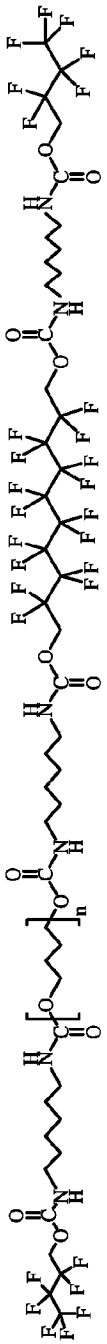
[59]



[60] [화학식4, 프리폴리머]

[61] (여기서, n은 자연수를 의미한다.)

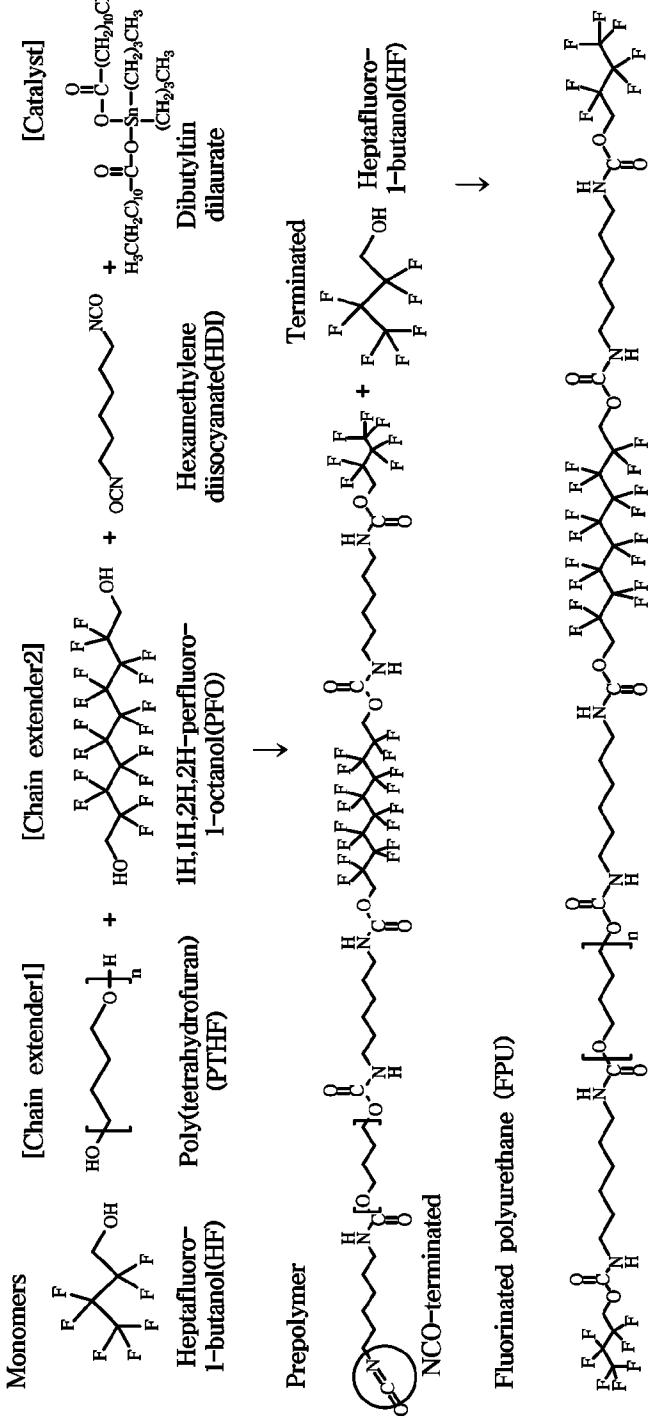
[62]



[63] [화학식5, 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)]

[64] (여기서, n은 자연수를 의미한다.)

[65]



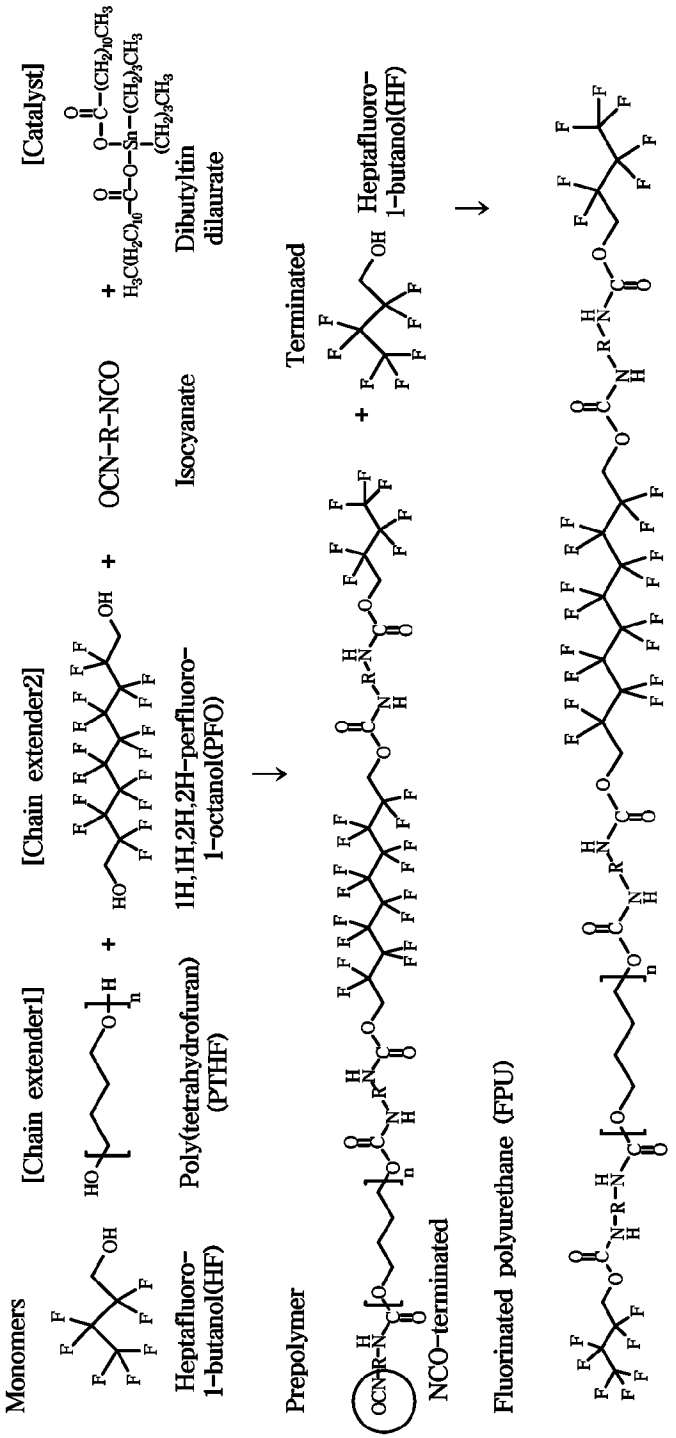

[66] [반응식1]

[67] (여기서, n은 자연수를 의미한다.)

[68] 또 다른 예시로, 상기 이소시아네이트 가교제로 이소시아네이트(Isocyanate)를 사용하여 중합을 할 경우, 하기 반응식2와 같은 과정을 통해 프리폴리머를 제조할 수 있으며, 이후 하기 화학식1(1, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부탄올

(1,2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-1-butanol (HF)))의 도입으로 중합반응을 종결시켜 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 분자구조를 얻을 수 있다.

[69]




[70] [반응식2]

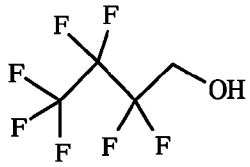
[71] (여기서, n은 자연수를 의미한다.)

[72] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 휘발성 용매가 아세톤을 포함할 수 있다. 아세톤의 경우 큰 휘발성으로 인해 코팅 공정시 열을 사용하지 않아도 된다는 이점이 있고, 폴리우레탄의 중합에도 적합한 용매이다. 특히, 본 발명

의 방오 코팅 용액의 경우 도 7b의 가시같은 morphology 형성을 통해 발수 특성을 보이는 것이 중요하다. 아세톤의 경우 방오 코팅 용액에 있어 큰 휘발성을 통하여 상기 가시 같은 morphology를 형성할 수 있고, 이로 인하여 본 발명이 요구하는 발수 특성을 확보하기에 적합하다.

[73] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올의 a가 4이고, 상기 불화다이올의 b는 10이며, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)에 포함된 상기 불화알코올의 c는 4일 수 있다. 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올의 a가 4인 경우 하기 화학식1과 같은 구조를 가진다.

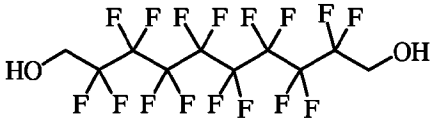
[74]




[75] [화학식1, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-1-butanol (HF)]

[76] 또한, 상기 불화다이올의 b이 10인 경우 하기 화학식2와 같은 구조를 가진다.

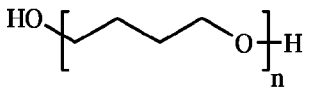
[77]




[78] [화학식2, 1H,1H,10H,10H-Hexadecafluoro-1,10-decanediol (HFO)]

[79] 또한, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)에 포함된 상기 불화알코올의 c가 4인 경우 하기 화학식3와 같은 구조를 가진다.

[80]




**Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)**

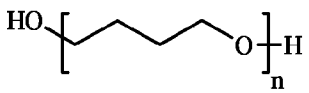
[81] [화학식3, 폴리(테트라히드로퓨란)(Poly(tetrahydrofuran) (PTHF))]

[82] 여기서, n은 1 이상 5000 이하의 자연수다. 상기 화학식3에 해당하는 Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)의 분자량은 약 2000(Mn)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[83] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올이 아래 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다 (여기서 n,m 및 a,y는 자연수를 의미한다).

[84] 폴리(테트라히드로퓨란)(Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)),

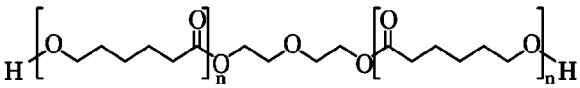
[85]



Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)

[86] 폴리카프로락톤 디올(polycaprolactone diol),

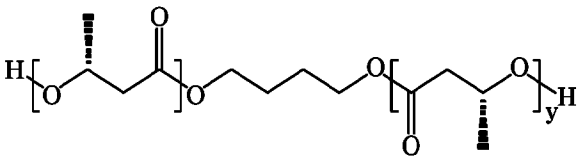
[87]



Polycaprolactone diol

[88] 폴리(히드록시부티레이트) 디올(poly(hydroxybutyrate) diol),

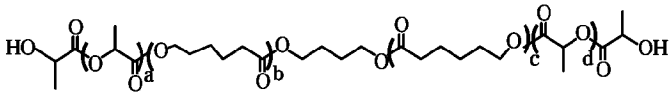
[89]



Poly(hydroxybutyrate) diol

[90] 폴리(락타이드-코-카프로락톤) 디올(poly(lactide-co-caprolactone) diol),

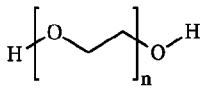
[91]



Poly(lactide-co-caprolactone) diol

[92] 폴리(에틸렌 글리콜) 디올(poly(ethylene glycol) diol),

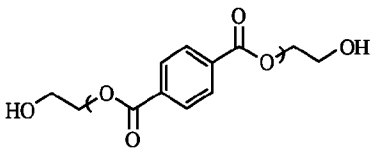
[93]



Poly(ethylene glycol) diol

[94] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 디올(poly(ethylene terephthalate) diol),

[95]



Poly(ethylene terephthalate) diol

[96] 지방산 기반 선형 디올(Fatty acid-based linear diol),

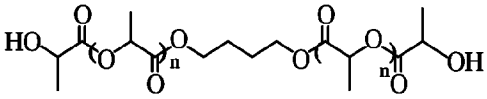
[97]



Fatty acid-based linear diol

[98] 폴리락타이드 디올(polylactide diol),

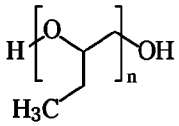
[99]



Polylactide diol

[100] 폴리(부틸렌 글리콜) 디올(poly(butylene glycol) diol),

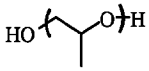
[101]



Poly(butylene glycol) diol

[102] 폴리(프로필렌 옥사이드) 디올(poly(propylene oxide) diol),

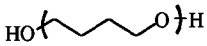
[103]



Polypropylene oxide diol

[104] 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 디올(poly(tetramethylene oxide) diol),

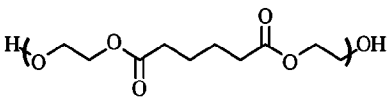
[105]



Poly(tetramethylene oxide) diol

[106] 폴리(에틸렌 아디페이트) 디올(poly(ethylene adipate) diol),

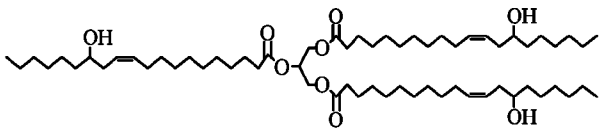
[107]



Poly(ethylene adipate) diol

[108] 캐스터 오일 기반 디올(Castor oil-based diol),

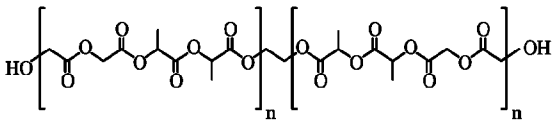
[109]



Castor oil-based diol

[110] 폴리글리콜라이드 디올(polyglycolide diol),

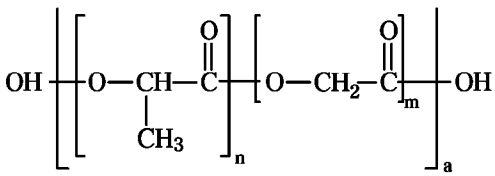
[111]



Polyglycolide diol

[112] 폴리(락타이드-비-글리코라이드) 디올(poly(lactide-b-glycolide) diol),

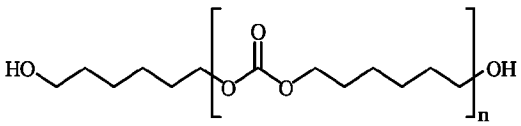
[113]



Poly(lactide-b-glycolide) diol

[114] 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 디올(poly(hexamethylene carbonate) diol),

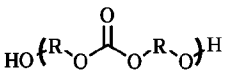
[115]



Poly(hexamethylene carbonate) diol

[116] 폴리카보네이트 디올(polycarbonate diol),

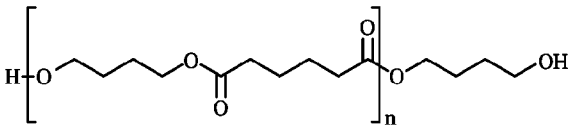
[117]



Polycarbonate diol

[118] 폴리(부틸렌 아디페이트) 디올(poly(buthylene adipate) diol) 및

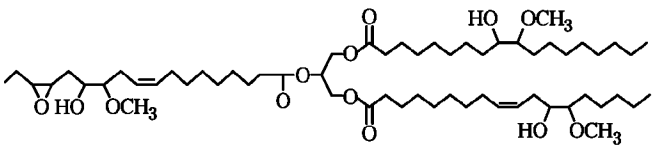
[119]



Poly(butylene adipate) diol

[120] 대두유 기반 디올(Soybean oil-based diol)

[121]



Soybean oil-based diol

[122] 상기 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올은 각각 상기와 같은 구조를 가지나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니고, 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 다관능성 알코올인 경우 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[123] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 이소시아네이트 가교제가 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate(HIDI)), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 폴리헥사메틸렌 디이소시아네이트(Polyhexamethylene diisocyanate), 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트(Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아나토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene) 및 1,3,5-트리이소시아나토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 다만, 상기 2 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제는 반드시 이에 제한되는 것은 아니고 2 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[124] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 및 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)가 디부틸틴 딜라우레이트(Dibutyltin Dilaurate (DBTDL)), 디메틸아미노피리딘(Dimethylaminopyridine (DMAP)), 트리에틸아민(Triethylamine (TEA)), 디아자비클로[2,2,2]옥탄(Diazabicclo[2,2,2]octane) 및 1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane) 중 선택되는 하나 이상의 촉매를 더 포함할 수 있다. 다만, 촉매는 반드시 이에 제한되는 것은 아니고 이소시아네이트기 하이드록시기 간의 반응의 촉매가 가능하면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[125] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.8일 수 있다.

[126] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 수접촉각이 143도 이상 150도 이하일 수 있다. 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 합성 중 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 불소그룹을 다량 함유하고 있는 chain extender인 HFO의 분자량의 비가 0.8인 경우에 수접촉각이 약 143도로 최대값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[127] 이는 HFO의 분자량의 비가 증가함에 따라 고분자 사슬내부의 불소그룹의 밀도가 증가하게 되어 코팅 시 공기 층으로 배향되는 불소그룹이 많아지기 때문이다. 다만, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.8을 초과할 경우 기판과의 접착력이 좋지 않아 코팅 후에 박리가 발생하는 바, 이후 수접촉각이 감소하는 경향을 보인다.

[128] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중

량비가 3:1일 수 있다. HFO의 분자량 비를 0.8로 최적화한 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 PTFE와 FU의 비율이 1:3을 만족하도록 한 경우, PTFE와 FU의 비율이 3:1인 경우보다 향상된 수접촉각을 가짐을 입자의 중량에 따른 수접촉각 최적화를 도시한 도 4a를 통하여 확인할 수 있다.

[129] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 이상 80wt% 이하일 수 있다.

[130] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 수접촉각이 150도 이상 160도 이하일 수 있다. HFO의 분자량 비를 0.8로 최적화한 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 PTFE와 FU의 비율이 1:3을 만족한 채 중량 비율을 증가시켜 수접촉각을 측정한 결과 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 이상 80wt% 이하일 때 150도의 초발수 특성을 보임을 알 수 있다.

[131] 특히 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 60wt%인 경우 가장 높은 약 158도의 접촉각을 가져 본 발명의 코팅 용액을 기기 표면에 코팅한 뒤의 물과의 접촉면을 도시한 도 4b와 같이 방오 코팅 용액이 도포된 부분과 물과의 접촉 면적이 최소화 되는 것을 확인할 수 있다. 더불어, 물과의 접촉뿐만 아니라 물방울을 마찰시키는 과정에서도 물을 발수해내는 발수 특성을 도 5를 통하여 확인할 수 있다. 이는 한 부분만이 초발수 특성을 보여주는 것이 아니라 코팅된 전체 범위가 초발수 특성을 확보하고 있다는 것을 의미한다.

[132] 다만, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 미만일 경우, 수접촉각이 150도에 근접하지 못 하여 초발수 특성을 확보하지 못 하였고 80wt%를 초과할 경우 점도가 상승하여 코팅 용액으로 사용되기에는 부적합하게 되는바, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 이상 80wt% 이하로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 60wt%일 수 있다.

[133] 이상으로, 방오 코팅 용액에 대해 설명하였다.

[134] 이하에 방오 코팅 용액의 코팅 방법에 대해 설명한다.

[135] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액의 코팅 방법은 상기 방오 코팅 용액을 제품에 코팅하고, 10℃ 이상 50℃ 이하의 온도로 1시간 이상 48시간 이하로 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서 제품이란, 방오, 발수 또는 향균기능을 필요로 하는 모든 물건의 기재일 수 있다. 바람직하게는 상기 제품은 알루미늄 기재일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[136] 이하에서 방오 코팅 용액 제조방법에 대해 상세하게 설명한다.

[137] 개시된 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액 제조방법은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계; 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계; 및 3:1 중량비를 만족하는 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 첨가하여 교반하는 단계를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계는, 휘발성 용매, $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올, $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올, 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 촉매를 교반하여 제1 용액을 제조하는 단계; 휘발성 용매 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 첨가하고, 0℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 2시간 이상 4시간 이하동안 교반하여 제3 용액을 제조하는 단계; 휘발성 용매 및 $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 교반하여 제4 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하여, 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하동안 교반하는 단계를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계는, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 넣고 30분 이상 2시간 이하로 교반하여 형성된 입자를 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하고 교반하는 단계에서 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하의 범위를 벗어나는 경우, 코팅의 경화도, 기계적 물성 및 발수특성이 감소할 수 있는 바, 상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하고 교반하는 단계는 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하동안 실시하는 것이 바람직하다.

[138] 또한, 상기 불화알코올, 상기 불화다이올, 상기 이소시아네이트 가교제 및 촉매를 아세톤 등의 휘발성 용매와 교반시 용해성이 좋은 바, 손, 바이알 또는 볼텍싱(voltexing) 등을 이용하여 교반을 할 수 있으며, 반드시 이러한 방법에 제한되는 것은 아니다.

[139] 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)의 제조시 30분 이상 2시간 이하로 하얀 고체가 될 때까지 교반 한 뒤, 사발 등이 분쇄기구를 이용하여 입자로 곱게 갈아주는 과정을 실시한다. 이는 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 공정의 경우 액상의 두 단분자를 섞어 고상의 단분자로 제조하는 공정인 바, 투명한 두 액상이 섞여 반응이 끝나면 반응기 내에서 액상이 차지하던 부피 그대로 하얀 고상으로 굳어 있는 것을 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 적정 조성비 만큼 넣어주기 위해 절구(mortar) 등 에서 인위로 갈아주는 작업을 의미한다.

[140] 이상으로, 방오 코팅 용액의 제조방법에 대해 설명하였다.

[141] 이하에서 방오 코팅 용액 의 제조예 및 실험예에 대해 상세하게 설명한다.

[142] **<실험준비>**

[143] 2,2,3,3,4,4,4-Hpetafluoro-1-butanol (HF, >98%), 1H,1H,10H,10H-Hexadecafluoro-1,10-decanediol (HFO, >97.0%), Hexamethylene diisocyanate (HDI, >98%), Dibutyltin dilaurate (DBTDL, >95%) 은 TCI로부터 Acetone (>99.7%)은 삼전화학, Poly(tetrahydrofuran) (PTHF, >97.0%)는 Sigma-Aldrich 그리고 PTFE (99.9%, 260nm)는 Nanografi로부터 구매하였고, 제공 받은 그대로 사용하였다.

[144] **{제조예1}**

[145] **불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 제조:**

[146] 바이알1에 acetone(1mL)에 PTHF(0.05mmol), HFO(0.25mmol), HF (5.7mmol)을 넣은 후 잘 섞는다. 둥근 플라스크에 자기 교반 막대와 acetone (9mL), HDI(3.3 mmol)과 DBTDL(3mol%)을 차례로 넣은 후, 교반 하에 바이알1의 용액을 천천히 첨가한다. 플라스크를 밀봉하고 70℃를 유지 시킨 채 4시간 교반 한 후, 바이알2에 acetone(5mL)와 HF(0.3mmol)을 넣고 잘 섞어 준 후 플라스크에 천천히 넣고 20시간 더 교반하여 반응을 종료하여 용액상태로 회수한다.

[147] **불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 제조:**

[148] 바이알3에 HDI(6.24mmol)과 DBTDL(3mol%)을 차례로 넣은 후, 교반 하에 HF(12.48mmol)을 넣어 1시간 교반 후 하얀 고체가 될 때까지 교반한다. 반응 종료 후, 사발을 이용하여 입자로 곱게 갈아준다.

[149] **초발수 코팅 용액 제조 및 코팅:**

[150] 합성한 FPU용액에 FU:PTFE=3:1의 중량비율로 넣고 (이때 FU+PTFE은 전체 용액대비 60wt%) 잘 섞은 후에, 균일한 분산을 위해 초음파 처리를 약 30분간 진행하여준다. 이후 Al 기판 위에 도포한 후 상온에서 24시간 충분히 건조시켜 준다.

[151] **{제조예2}**

[152] **불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 제조:**

[153] 바이알1에 acetone(1mL)에 Polylactide diol(0.05mmol), 2,2,3,3,4,4-Hexafluoro-1,5-pentandiol(0.25mmol), 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1-pentanol (5.7mmol)을 넣은 후 잘 섞는다. 둥근 플라스크에 자기 교반 막대와 acetone (9mL), HDI(3.3 mmol)과 DBTDL(3mol%)을 차례로 넣은 후, 교반 하에 바이알1의 용액을 천천히 첨가

한다. 플라스크를 밀봉하고 70℃를 유지 시킨 채 4시간 교반 한 후, 바이알2에 acetone(5mL)와 HF(0.3mmol)을 넣고 잘 섞어 준 후 플라스크에 천천히 넣고 20시간 더 교반하여 반응을 종료하여 용액상태로 회수한다.

[154] **불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 제조:**

[155] 바이알3에 HDI(6.24mmol)과 DBTDL(3mol%)을 차례로 넣은 후, 교반 하에 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1-pentanol(12.48mmol)을 넣어 1시간 교반 후 하얀 고체가 될 때까지 교반한다. 반응 종료 후, 사발을 이용하여 입자로 곱게 갈아준다.

[156] **초발수 코팅 용액 제조 및 코팅:**

[157] 합성한 FPU용액에 FU:PTFE=3:1의 중량비율로 넣고 (이때 FU+PTFE은 전체 용액대비 60wt%) 잘 섞은 후에, 균일한 분산을 위해 초음파 처리를 약 30분간 진행하여준다. 이후 Al 기판 위에 도포한 후 상온에서 24시간 충분히 건조시켜 준다.

[158] **{실험예1}: FPU의 FT-IR을 통한 합성 확인**

[159] FPU의 FT-IR를 도시한 도 1의 경우 FPU와 Pre-FPU에서 잔여 NCO peak의 소실을 통하여 FPU의 합성이 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

[160] 또한, FU의 FT-IR를 도시한 도 2의 경우 FU에서 NCO의 peak의 소실을 통하여 FU의 합성이 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

[161] **{실험예2}: 수접 접촉각 시험 (Water contact angle)**

[162] FPU의 합성 중 불소그룹을 다량 함유하고 있는 chain extender인 HFO의 조성에 따라서 접촉각을 최적화 진행하였다. 해당 샘플의 경우 HFO의 몰 비가 증가함에 따라 전체적으로 수접촉각이 증가하는 경향이 있었으나, HFO의 몰 비가 0.8을 만족하는 지점에서 약143도의 최대 수접촉각을 보임을 도 3을 통해 확인할 수 있었다. 또한, HFO의 몰 비가 증가함에 따라 고분자 사슬내부의 불소 그룹의 밀도가 증가하여 코팅 시 공기층으로 배향되는 불소 그룹이 많아져 수접촉각이 향상됨을 확인할 수 있었으나, HFO의 몰 비가 0.8을 초과할 경우 기판과의 접착력이 저하되어 코팅 후에 박리가 발생함을 확인할 수 있었다.

[163] 또한, 확보한 최적의 FPU 조성에 PTFE와 FU의 비율을 1:3으로 유지한 채 FPU의 wt%를 증가시켜 수접촉각을 측정한 결과 60wt% 일 때 약 158도의 초발수 특성을 보임을 입자의 중량에 따른 수접촉각 최적화를 도시한 도 4a를 통하여 확인할 수 있었다. 이때의 물과 코팅 표면은 본 발명의 코팅 용액을 기기 표면에 코팅한 뒤의 물과의 접촉면을 도시한 도 4b와 같이 접촉면적이 최소화됨을 확인할 수 있었다.

[164] 더불어, 수접촉 및 마찰 테스트를 통하여 표면의 한 지점이 아닌 코팅범위 전체에서 초발수 특성이 유지되는 것을 도 5를 통하여 확인할 수 있었다.

[165] **{실험예3}: SEM을 통한 microstructure 분석**

[166] $FPU_{1PTFE\text{-}3FU}$의 초발수 특성의 원인을 분석하고자 SEM을 통한 microstructure를 분석한 결과, FPU에 PTFE:FU=1:3의 비율일 때 산호초와 같은 대기중으로 배향된 표면 morphology를 보임을 도 6a를 통하여 확인할 수 있었다. 이는 불소그룹의

경우 낮은 표면에너지로 인해 코팅 이후 공기의 계면으로 배향되는 성질이 있고, 본 발명에서 사용한 용매인 아세톤의 경우, 상용 입자인 PTFE는 용해되지 않는 반면 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)의 경우 용해가 되어 아세톤에 용해되어 코팅에 적용될 경우 도포되어 있는 고형분을 제하고 기화되는 아세톤의 속도에 영향을 미치게 되어 발생한 morphology이다. 또한, FPU 60wt%의 조건에서 개발한 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)와 함께 PTFE와 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)가 1:3으로 섞여 있는 경우, 해당 조성에서 아세톤의 상온에서의 기화속도는 해당 조성이 함유한 불소그룹을 공기계면으로 배향시키기 가장 적합하게 최적화 되어있어 산호초 모양으로 배향됨을 도 6a의 SEM 이미지를 통하여 확인할 수 있었다.

[167] 이를 반증하기 위해 $FPU_{3PTFE\text{-}1FU}$를 상온건조가 아닌 70도의 고온에서 건조할 경우, 산호초와 같은 표면 morphology가 발생하지 않는 것을 도 6a의 2행3열을 통하여 확인 할 수 있었다. 더불어 $FPU_{3PTFE\text{-}1FU}$를 상온건조가 아닌 70도의 고온에서 건조할 경우, 접촉각이 157도에서 143도로 감소하는 결과를 보이는 것을 도 6b를 통하여 확인 할 수 있었다.

[168] **{실험예4}: 기계적 견고함 확인**

[169] ASTM D3359-17 규격은 tape의 접착 세기에 대한 기준은 없고 634$Nm^{-1}$ to 700$Nm^{-1}$(steel value)의 힘을 권장하나, 3M사이 VHB test(2,600$Nm^{-1}$)를 이용하여 진행한 결과 10회까지 수접촉각이 150도 이상으로 유지되는 것을 도 7a를 통해 확인할 수 있었다. 또한, 3M사이 VHB test(2,600$Nm^{-1}$)를 이용하여 진행한 결과 10회까지 코팅 소재의 표면에서의 산호초와 같은 표면 morphology가 유지되어 초발수 특성에는 큰 영향이 없는 것을 도 7b를 통하여 확인할 수 있었다.

[170] **{실험예5}: 방오 및 자가세척 시험**

[171] $FPU_{1PTFE\text{-}3FU}$의 초발수 특성을 바탕으로 methylene blue를 오염물로 한 방오 테스트를 진행한 결과 20회 이상 methylene blue에 침전시킨 이후 20회 이상 methylene blue가 기판에 남아있는 bare과 달리, 본 발명의 코팅 용액이 코팅된 기판의 경우 약 20회 이상 methylene blue에 침전시켜도 오염물이 흘러내려 오염물이 남지 않는 것을 통해 상대적으로 우수한 방오 특성을 나타냄을 도8을 통해 확인할 수 있었다.

[172] 또한, dust 계열의 SiC를 이용하여 자가세척 테스트를 진행한 결과에서도 bare 기판의 경우 SiC에 침전 시 기판을 기울이더라도 SiC가 잔존하고, 나아가 물에 기판을 침전시켜도 SiC가 잔존하는 것을 도 9를 통하여 확인할 수 있었다.

[173] 반면, 본 발명의 방오 코팅을 진행한 경우 SiC에 침전 시 기판을 기울이기만 하더라도 SiC가 제거되고 물에 방오 코팅 기판을 침전할 경우 SiC가 완벽히 제거되어 상대적으로 우수한 자가세척 능력을 나타냄을 도 9를 통하여 확인할 수 있었다.

[174] **{실험예6}: 생물학적 방오 (바이오파울링) 시험**

[175] (a)황색포도상구균(Staphylococcus aureus) 또는 충치균(Streptococcus mutans)을 각각 tryptic soy broth 및 brain heart infusion broth에서 37℃로 24시간동안 배양 후, 균주를 한천배지에 도말하였다. 도말한 배지를 37℃에서 24 시간동안 추가 배양 후 형성된 집락 중 단일 집락으로부터 분리한 균주를 다시 새 배지에서 37℃에서 24시간동안 배양하였다.

[176] 이후 얻어진 세균 배양 현탁액을 600nm 파장 흡광도를 0.4를 나타내도록 희석 후 초발수소재 및 bare 기판에 도포하였다. 37℃에서 24시간동안 배양 후 세균이 도포된 초발수소재 및 bare 기판을 인산완충생리식염수로 1회 세척 후 glutaraldehyde 2.5vol% 인산완충생리식염수에서 25℃로 12시간동안 배양하여 도포된 세균을 고정하였다.

[177] 이후 인산완충생리식염수로 1회, 탈이온수로 1회 세척 후, 50-95vol% 에탄올 수용액 침지를 통해 탈수 과정을 진행하였다. 이후 기판을 진공오븐에서 25℃에서, 18시간동안 건조 후 SEM stub에 올린 뒤 Pt 스퍼터링을 통해 SEM 시편을 제작하고 SEM 관찰하였다. 단위 면적 당 부착된 세균수를 계수하여 통해 방균 성능을 비교하였다.

[178] 상기와 같이 박테리아균을 이용하여 방오 테스트를 진행한 결과, bare(Al 기판)의 경우 표면에 단위 면적($10^3$mm)당 S. aureus가 약 22.8개, S. mutans가 약 28.4개가 고정되어 있는 반면, $FPU_{1PTFE-3FU}$의 경우 표면에 단위 면적($10^3$mm)당 S. aureus가 약 0.1개, S. mutans는 미검출되어 박테리아의 오염이 현저히 낮은 것을 도 10a 및 도 10b를 통해 확인할 수 있었다.

[179] 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU), 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)는, 휘발성 용매; $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$(여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올; 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올; 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.7 이상 0.9 이하이고, 상기 불화알코올, 상기 불화다이올 및 상기 알코올에 포함된 하이드록시기 수의 합과 상기 이소시아네이트 가교제에 포함된 이소시아네이트기 수의 비율이 1:1이고, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는, $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제;를 포함할 수 있다. 이를 통해 폴리우레탄(polyurethane)소재를 기반으로 하여 기계적 견고함을 확보함과 동시에 초발수 특

성을 유도하여 방오 특성 및 방균 특성을 구현할 수 있는 폴리우레탄 기반 코팅 소재 및 그를 포함하는 코팅 용액을 제공할 수 있다.

[180] 상기 방오 코팅 용액은 상기 휘발성 용매가 아세톤을 포함할 수 있다.

[181] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올의 a가 4이고, 상기 불화다이올의 b는 10이며, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)에 포함된 상기 불화알코올의 c는 4일 수 있다.

[182] 상기 방오 코팅 용액은 상기 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올이 폴리(테트라히드로퓨란)(Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)), 폴리카프로락톤 디올(polycaprolactone diol), 폴리(히드록시부티레이트) 디올(poly(hydroxybutyrate) diol), 폴리(락타이드-코-카프로락톤) 디올(poly(lactide-co-caprolactone) diol), 폴리(에틸렌 글리콜) 디올(poly(ethylene glycol) diol), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 디올(poly(ethylene terephthalate) diol), 지방산 기반 선형 디올(Fatty acid-based linear diol), 폴리락타이드 디올(polylactide diol), 폴리(부틸렌 글리콜) 디올(poly(butylene glycol) diol), 폴리(프로필렌 옥사이드) 디올(poly(propylene oxide) diol), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 디올(poly(tetramethylene oxide) diol), 폴리(에틸렌 아디페이트) 디올(poly(ethylene adipate) diol), 캐스터 오일 기반 디올(Castor oil-based diol), 폴리글리콜라이드 디올(polyglycolide diol), 폴리(락타이드-비-글리코라이드) 디올(poly(lactide-b-glycolide) diol), 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 디올(poly(hexamethylene carbonate) diol), 폴리카보네이트 디올(polycarbonate diol), 폴리(부틸렌 아디페이트) 디올(poly(buthylene adipate) diol) 및 대두유 기반 디올(Soybean oil-based diol) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[183] 상기 방오 코팅 용액은 상기 이소시아네이트 가교제가 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate(HIDI)), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 폴리헥사메틸렌 디이소시아네이트(Polyhexamethylene diisocyanate), 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트(Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아나토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene) 및 1,3,5-트리이소시아나토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[184] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 및 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)가 디부틸틴 딜라우레이트(Dibutyltin Dilaurate (DBTDL)), 디메틸아미노피리딘(Dimethylaminopyridine (DMAP)), 트리에틸아민(Triethylamine (TEA)), 디아자비클로[2,2,2]옥탄(Diazabicclo[2,2,2]octane) 및 1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane) 중 선택되는 하나 이상의 촉매를 더 포함할 수 있다.

[185] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 수접촉각이 140도 이상 150도 이하일 수 있다.

[186] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.8일 수 있다.

[187] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 수접촉각이 143도 이상 150도 이하일 수 있다.

[188] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량비가 3:1일 수 있다.

[189] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 이상 80wt% 이하일 수 있다.

[190] 상기 방오 코팅 용액은 수접촉각이 150도 이상 160도 이하일 수 있다.

[191] 상기 방오 코팅 용액은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 60wt%일 수 있다.

[192] 상기 방오 코팅 용액은 수접촉각이 157도 이상 160도 이하일 수 있다.

[193] 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액의 제조방법은 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계; 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계; 및 3:1 중량비를 만족하는 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 첨가하여 교반하는 단계를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계는, 휘발성 용매, $CaH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올, $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올, 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 촉매를 교반하여 제1 용액을 제조하는 단계; 휘발성 용매 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 첨가하고, 0℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 2시간 이상 4시간 이하동안 교반하여 제3 용액을 제조하는 단계; 휘발성 용매 및 $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 교반하여 제4 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하여, 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하동안 교반하는 단계를 포함하고, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계는, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알

코올을 넣고 30분 이상 2시간 이하로 교반하여 형성된 입자를 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.

[194] 상기 방오 코팅 용액의 제조방법은 상기 휘발성 용매는 아세톤을 포함할 수 있다.

[195] 상기 방오 코팅 용액의 제조방법은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올의 a는 4이고, 상기 불화다이올의 b는 10이며, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올, 상기 불화다이올 및 상기 알코올에 포함된 하이드록시기 수의 합과 상기 이소시아네이트 가교제에 포함된 이소시아네이트기 수의 비율이 1:1이고, 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)에 포함된 상기 불화알코올의 c는 4일 수 있다.

[196] 상기 방오 코팅 용액의 제조방법은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.8일 수 있다.

[197] 상기 방오 코팅 용액의 제조방법은 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 60wt%일 수 있다.

[198] 상기 방오 코팅 용액의 제조방법은 상기 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올은 폴리(테트라히드로퓨란)(Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)), 폴리카프로락톤 디올(polycaprolactone diol), 폴리(히드록시부티레이트) 디올(poly(hydroxybutyrate) diol), 폴리(락타이드-코-카프로락톤) 디올(poly(lactide-co-caprolactone) diol), 폴리(에틸렌 글리콜) 디올(poly(ethylene glycol) diol), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 디올(poly(ethylene terephthalate) diol), 지방산 기반 선형 디올(Fatty acid-based linear diol), 폴리락타이드 디올(polylactide diol), 폴리(부틸렌 글리콜) 디올(poly(butylene glycol) diol), 폴리(프로필렌 옥사이드) 디올(poly(propylene oxide) diol), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 디올(poly(tetramethylene oxide) diol), 폴리(에틸렌 아디페이트) 디올(poly(ethylene adipate) diol), 캐스터 오일 기반 디올(Castor oil-based diol), 폴리글리콜라이드 디올(polyglycolide diol), 폴리(락타이드-비-글리코라이드) 디올(poly(lactide-b-glycolide) diol), 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 디올(poly(hexamethylene carbonate) diol), 폴리카보네이트 디올(polycarbonate diol), 폴리(부틸렌 아디페이트) 디올(poly(buthylene adipate) diol) 및 대두유 기반 디올(Soybean oil-based diol) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 이소시아네이트 가교제는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate(HIDI)), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 폴리헥사메틸렌 디이소시아네이트(Polyhexamethylene diisocyanate), 트리페닐메탄-4,4',4''-트리이소시아네이트(Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아나토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene) 및 1,3,5-트리이소시아나토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 로 이루어진 군에서 선택되는

하나 이상이며, 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 및 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는 디부틸틴 딜라우레이트(Dibutyltin Dilaurate (DBTDL)), 디메틸아미노피리딘(Dimethylaminopyridine (DMAP)), 트리에틸아민(Triethylamine (TEA)), 디아자비클로[2,2,2]옥탄(Diazabicclo[2,2,2]octane) 및 1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane) 중 선택되는 하나 이상의 촉매를 더 포함할 수 있다.

[199] 이상으로, 일 실시예에 따른 방오 코팅 용액 및 방오 코팅 용액의 제조방법에 대해 설명하였다.

[200] 본 개시의 사상에 따르면, 폴리우레탄(polyurethane)을 기반으로 한 소재를 통해 기계적 견고함을 확보함과 동시에 초발수 특성을 유도하여 방오 특성 및 방균 특성을 구현할 수 있는 폴리우레탄 기반 코팅 소재 및 그를 포함하는 코팅 용액을 제공할 수 있다.

[201] 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.

[202] 이상으로 개시된 발명의 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 개시된 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며 청구범위에서 청구하는 요지를 벗어남 없이 개시된 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능할 수 있다.

# 청구범위

[청구항 1] 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU), 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU) 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 포함하고,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)는,
휘발성 용매;
$C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올;
$C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올;
2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올; 및
2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 포함하고,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.7 이상 0.9 이하이고,
상기 불화알코올, 상기 불화다이올 및 상기 알코올에 포함된 하이드록시기 수의 합과 상기 이소시아네이트 가교제에 포함된 이소시아네이트기 수의 비율이 1:1이고,
상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는,
$C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올; 및
2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제;를 포함하는,
방오 코팅 용액.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 휘발성 용매는 아세톤을 포함하는 방오 코팅 용액.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 포함된 상기 불화알코올의 a는 4이고,
상기 불화다이올의 b는 10이며,
상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)에 포함된 상기 불화알코올의 c는 4인 방오 코팅 용액.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올은 폴리(테트라히드로퓨란)(Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)), 폴리카프로락톤 디올(polycaprolactone diol), 폴리(히드록시부티레이트) 디올(poly(hydroxybutyrate) diol), 폴리(락타이드-코-카프로락톤) 디올

(poly(lactide-co-caprolactone) diol), 폴리(에틸렌 글리콜) 디올(poly(ethylene glycol) diol), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 디올(poly(ethylene terephthalate) diol), 지방산 기반 선형 디올(Fatty acid-based linear diol), 폴리락타이드 디올(polylactide diol), 폴리(부틸렌 글리콜) 디올(poly(butylene glycol) diol), 폴리(프로필렌 옥사이드) 디올(poly(propylene oxide) diol), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 디올(poly(tetramethylene oxide) diol), 폴리(에틸렌 아디페이트) 디올(poly(ethylene adipate) diol), 캐스터 오일 기반 디올(Castor oil-based diol), 폴리글리콜라이드 디올(polyglycolide diol), 폴리(락타이드-비-글리코라이드) 디올(poly(lactide-b-glycolide) diol), 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 디올(poly(hexamethylene carbonate) diol), 폴리카보네이트 디올(polycarbonate diol), 폴리(부틸렌 아디페이트) 디올(poly(buthylene adipate) diol) 및 대두유 기반 디올(Soybean oil-based diol) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 방오 코팅 용액.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 이소시아네이트 가교제는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate(HIDI)), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 폴리헥사메틸렌 디이소시아네이트(Polyhexamethylene diisocyanate), 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트(Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아나토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene) 및 1,3,5-트리이소시아나토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 방오 코팅 용액.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU) 및 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)는 디부틸틴 딜라우레이트(Dibutyltin Dilaurate (DBTDL)), 디메틸아미노피리딘(Dimethylaminopyridine (DMAP)), 트리에틸아민(Triethylamine (TEA)), 디아자비클로[2,2,2]옥탄(Diazabicclo[2,2,2]octane) 및 1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄(1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane) 중 선택되는 하나 이상의 촉매를 더 포함하는, 방오 코팅 용액.

[청구항 7] 청구항 3에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 수접촉각이 140도 이상 150도 이하인 방오 코팅 용액.

[청구항 8] 청구항 3에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불화다이올의 분자량의 비가 0.8인 방오 코팅 용액.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,

상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)의 수접촉각이 143도 이상 150도 이하인 방오 코팅 용액.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량비가 3:1인 방오 코팅 용액.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 40wt% 이상 80wt% 이하인 방오 코팅 용액.

[청구항 12] 청구항 11에 있어서,
수접촉각이 150도 이상 160도 이하인 방오 코팅 용액.

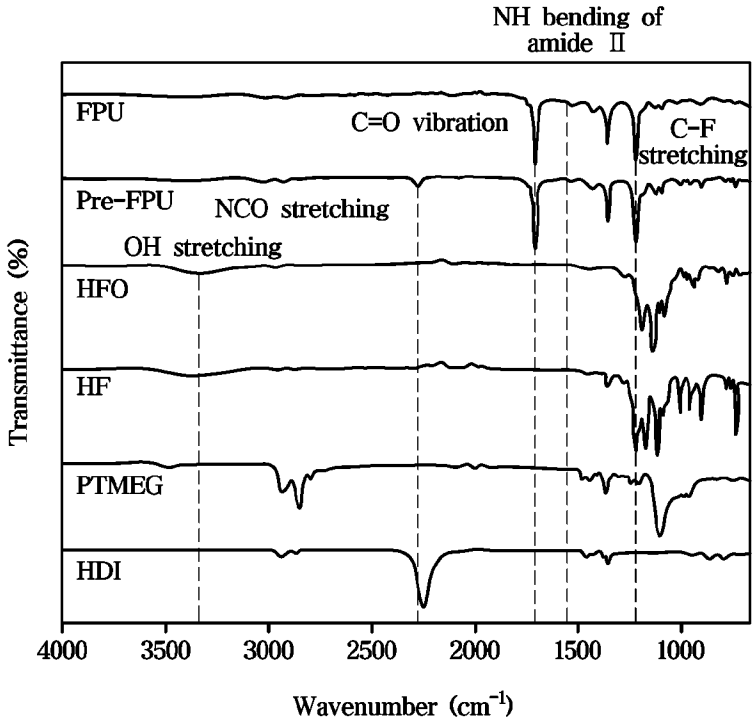
[청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 대한 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 상기 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))의 중량 합의 비가 60wt%인 방오 코팅 용액.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
수접촉각이 157도 이상 160도 이하인 방오 코팅 용액.

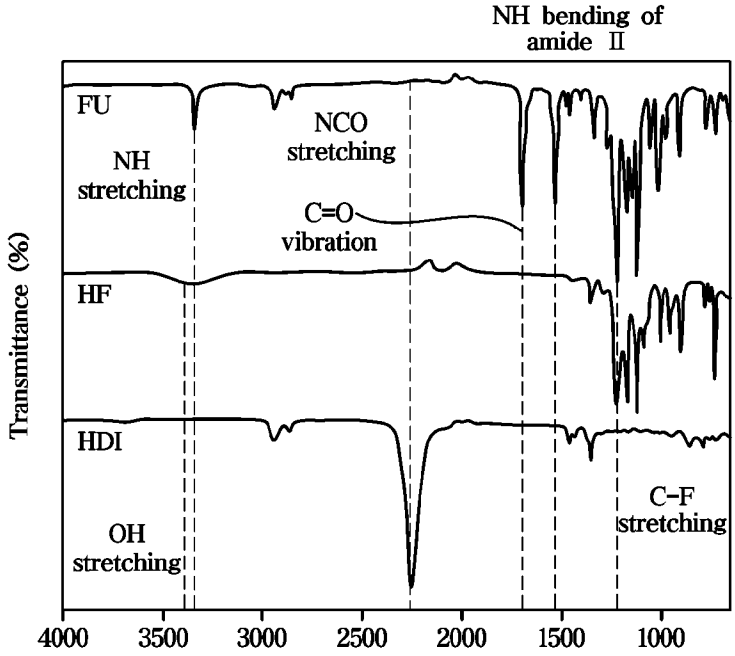
[청구항 15] 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계;
불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계; 및
3:1 중량비를 만족하는 상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)와 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene (PTFE))을 상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)에 첨가하여 교반하는 단계를 포함하고,
상기 불소를 포함하는 폴리우레탄 고분자(FPU)를 제조하는 단계는,
휘발성 용매, $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올, $C_bH_4F_{2b-4}(OH)_2$ (여기서 b는 20 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 양 말단에 하이드록시기가 각각 결합되는 불화다이올, 2개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올, 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 촉매를 교반하여 제1 용액을 제조하는 단계;
휘발성 용매 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계;
상기 제1 용액에 상기 제2 용액을 첨가하고, 0℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 2시간 이상 4시간 이하동안 교반하여 제3 용액을 제조하는 단계;
휘발성 용매 및 $C_aH_2F_{2a-1}OH$ (여기서 a는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 교반하여 제4 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제4 용액을 상기 제3 용액에 첨가하여, 50℃ 이상 80℃ 이하의 온도로 20시간 이상 46시간 이하동안 교반하는 단계를 포함하고,
상기 불소를 포함하는 우레탄 단분자(FU)를 제조하는 단계는,
2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 이소시아네이트 가교제 및 $C_cH_2F_{2c-1}OH$ (여기서 c는 10 이하의 자연수를 의미한다)로 표현되고 말단에 하이드록시기가 결합되는 불화알코올을 넣고 30분 이상 2시간 이하로 교반하여 형성된 입자를 분쇄하는 단계를 포함하는,
방오 코팅 용액의 제조방법.

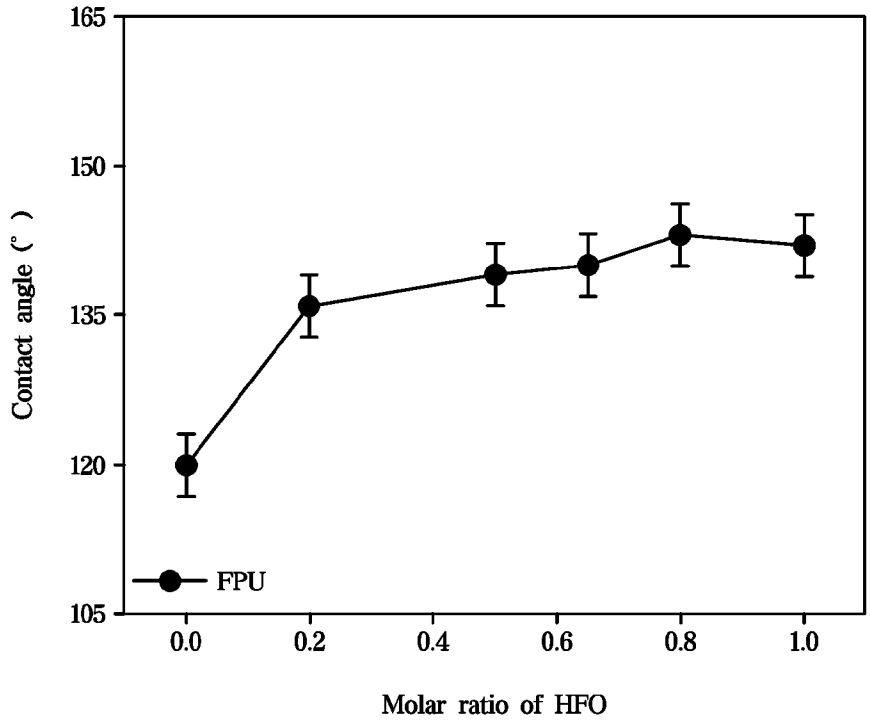
[도1]


NH bending of amide Ⅱ
FPU
C=O vibration
C-F stretching
Pre-FPU
NCO stretching
OH stretching
HFO
HF
PTMEG
HDI
Transmittance (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

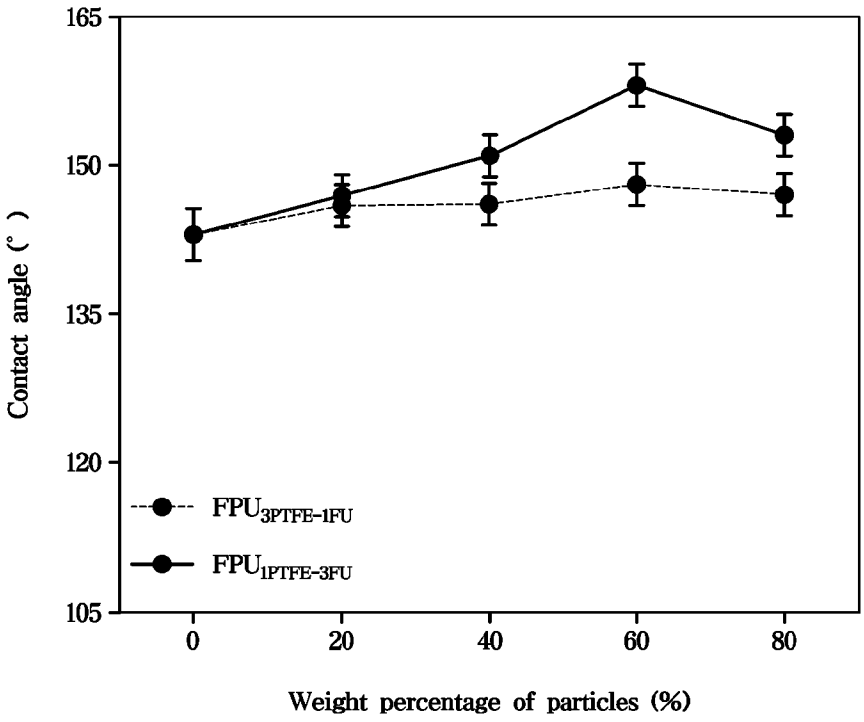
[도2]


NH bending of amide Ⅱ
FU
NH stretching
NCO stretching
C=O vibration
HF
HDI
OH stretching
C-F stretching
Transmittance (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000

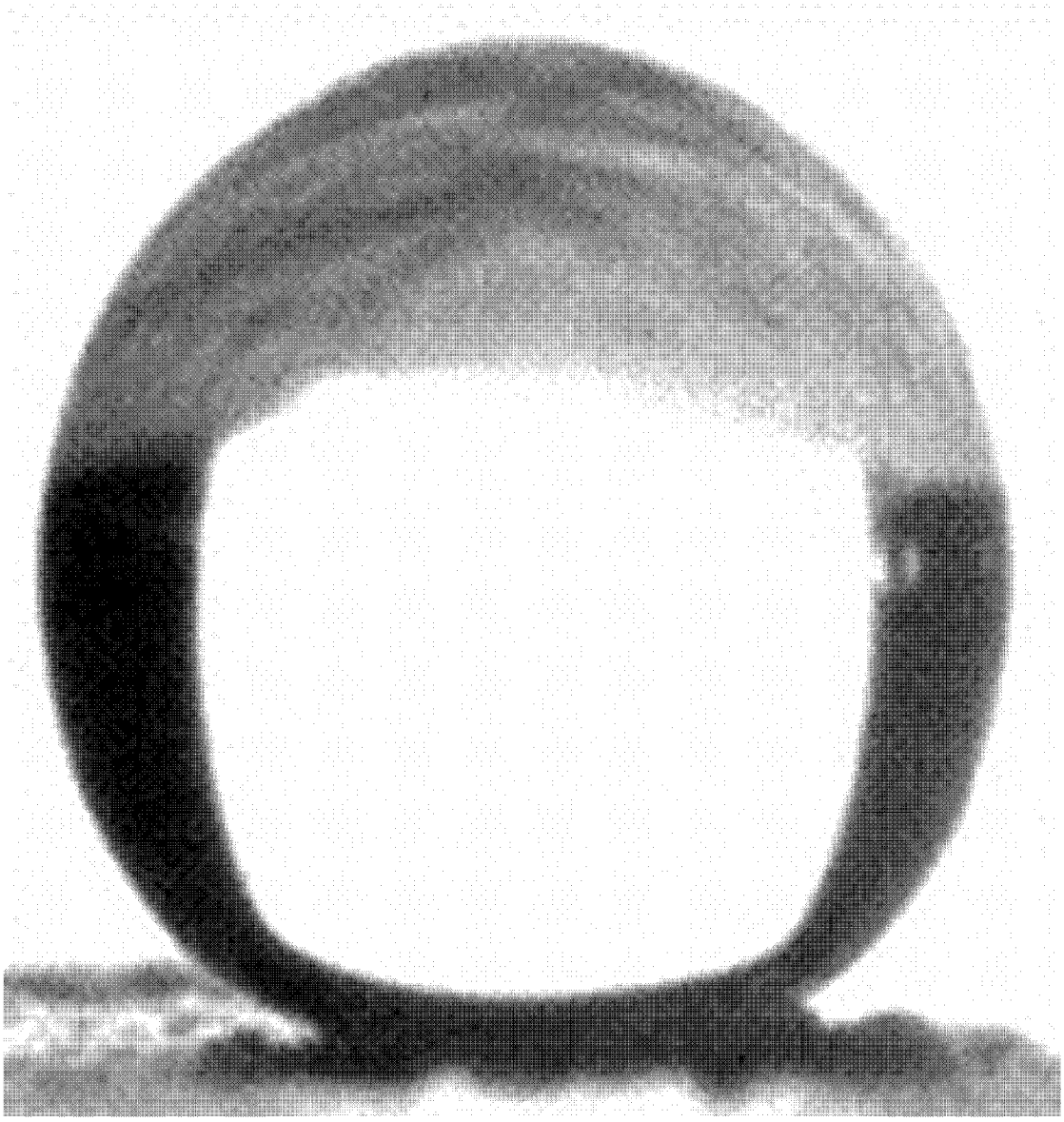
[도3]


165
150
135
120
105
Contact angle (°)
FPU
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Molar ratio of HFO

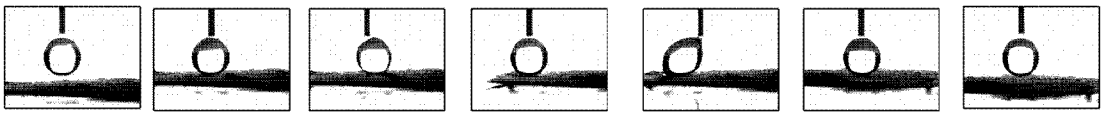
[도4a]


165
150
135
120
105
Contact angle (°)
FPU3PTFE-1FU
FPU1PTFE-3FU
0
20
40
60
80
Weight percentage of particles (%)

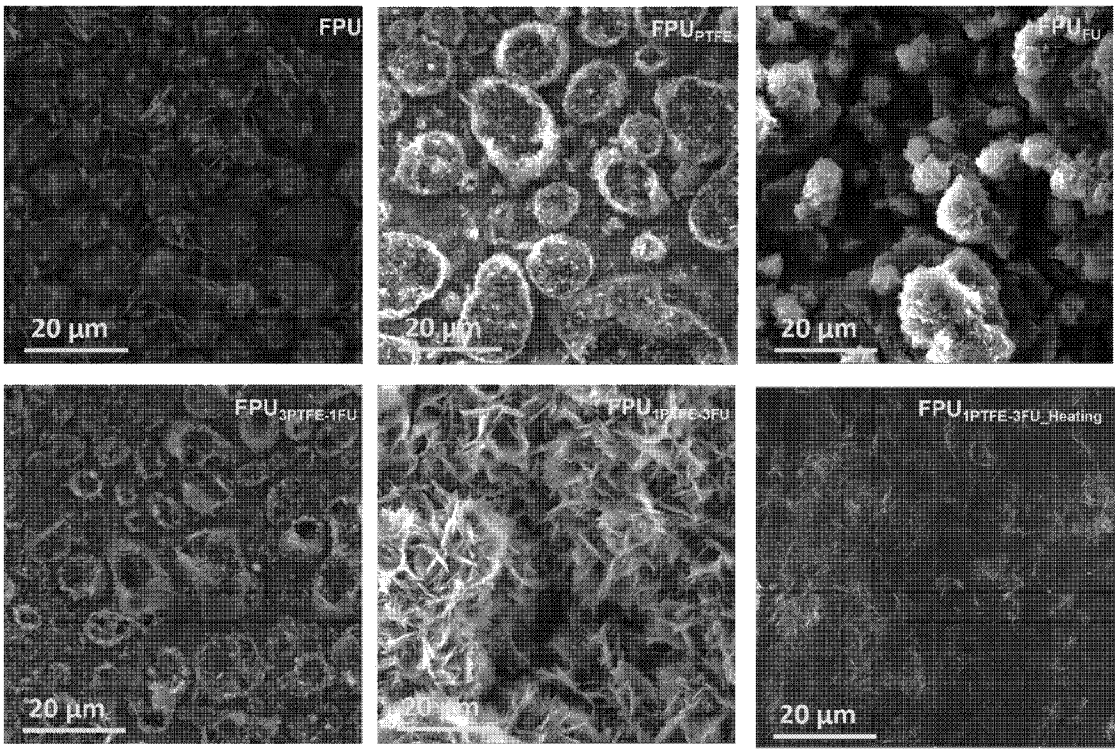
[도4b]



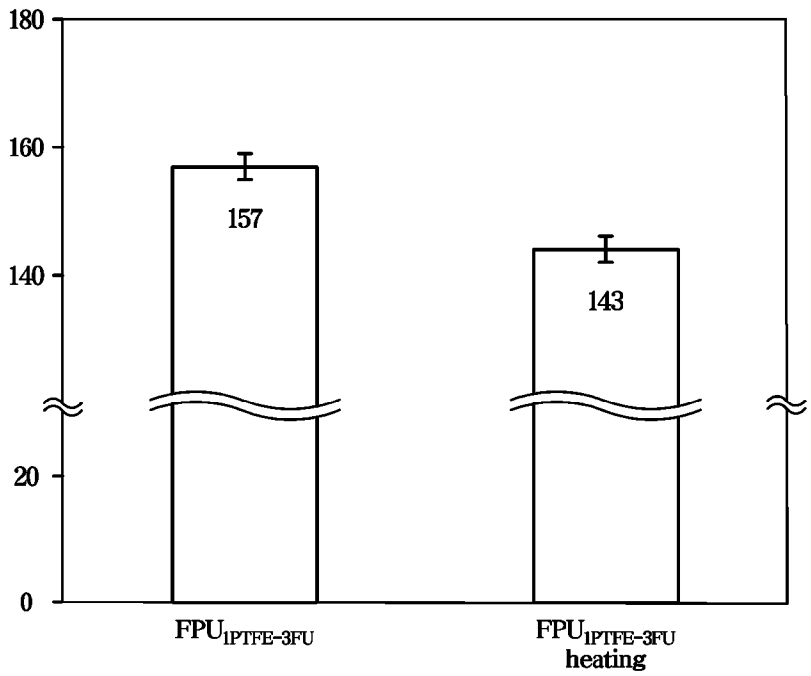
[도5]



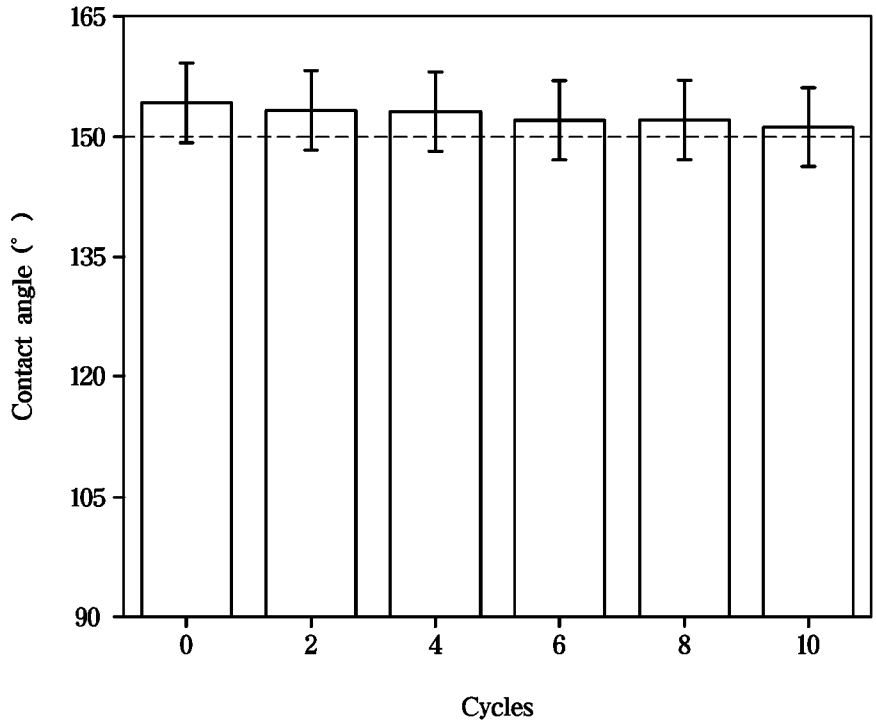
[도6a]


FPU
20 μm
FPU$_{PTFE}$
20 μm
FPU$_{FU}$
20 μm
FPU$_{3PTFE-1FU}$
20 μm
FPU$_{1PTFE-3FU}$
20 μm
FPU$_{1PTFE-3FU_Heating}$
20 μm

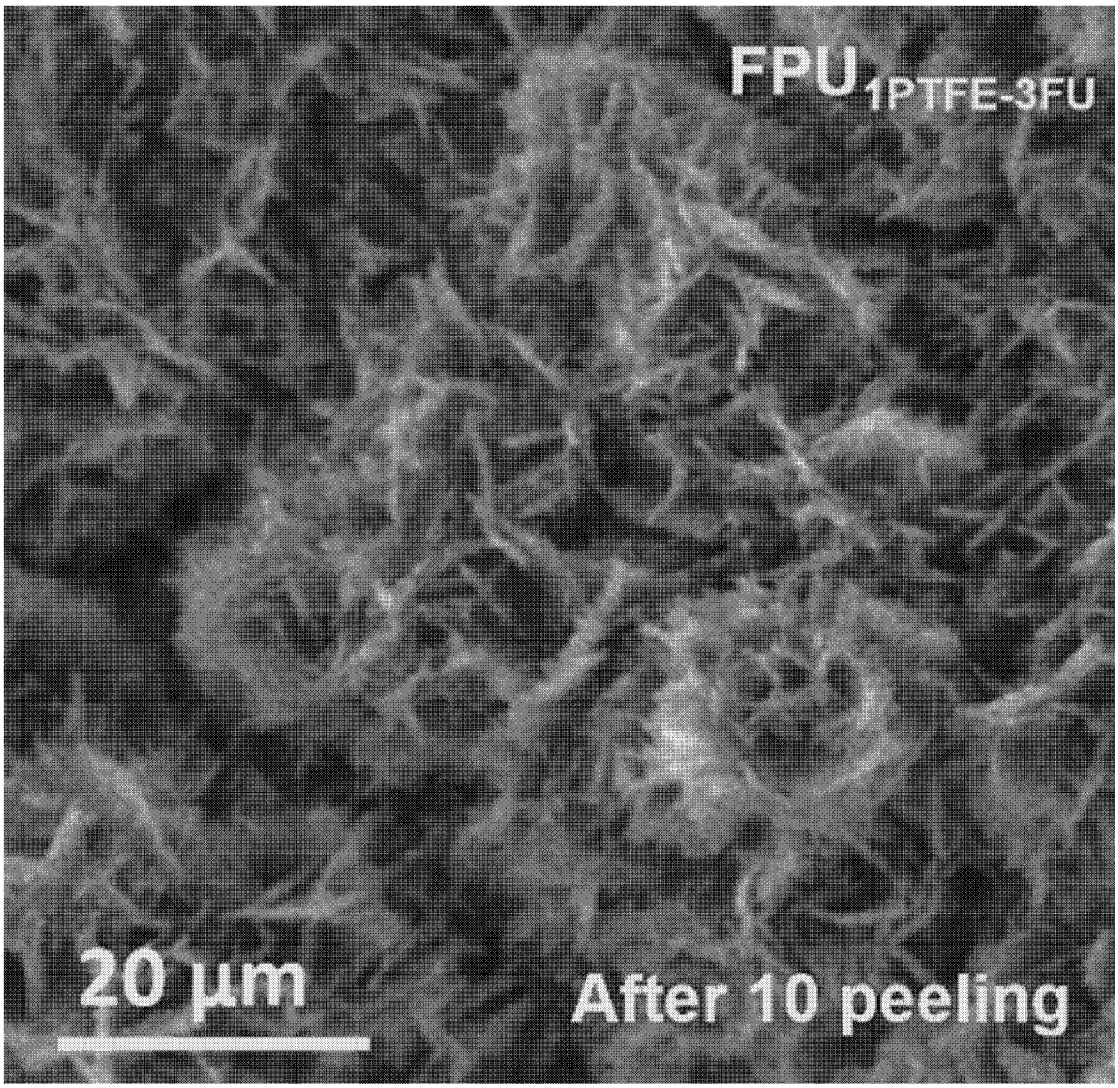
[도6b]


180
160
140
20
0
157
143
FPU$_{1PTFE-3FU}$
FPU$_{1PTFE-3FU}$ heating

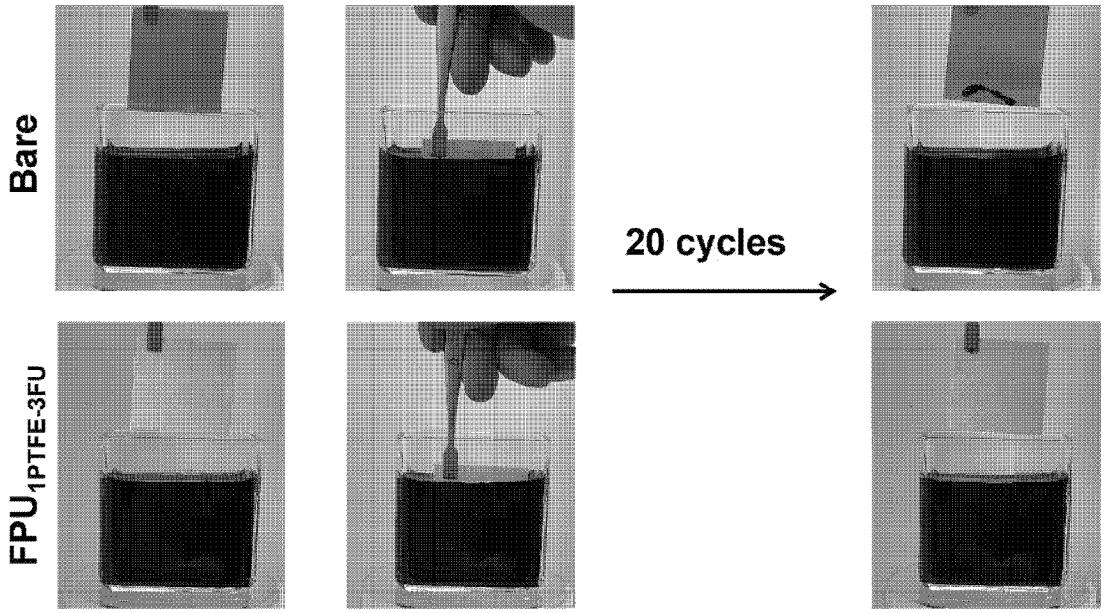
[도7a]


165
150
135
120
105
90
Contact angle (°)
0
2
4
6
8
10
Cycles

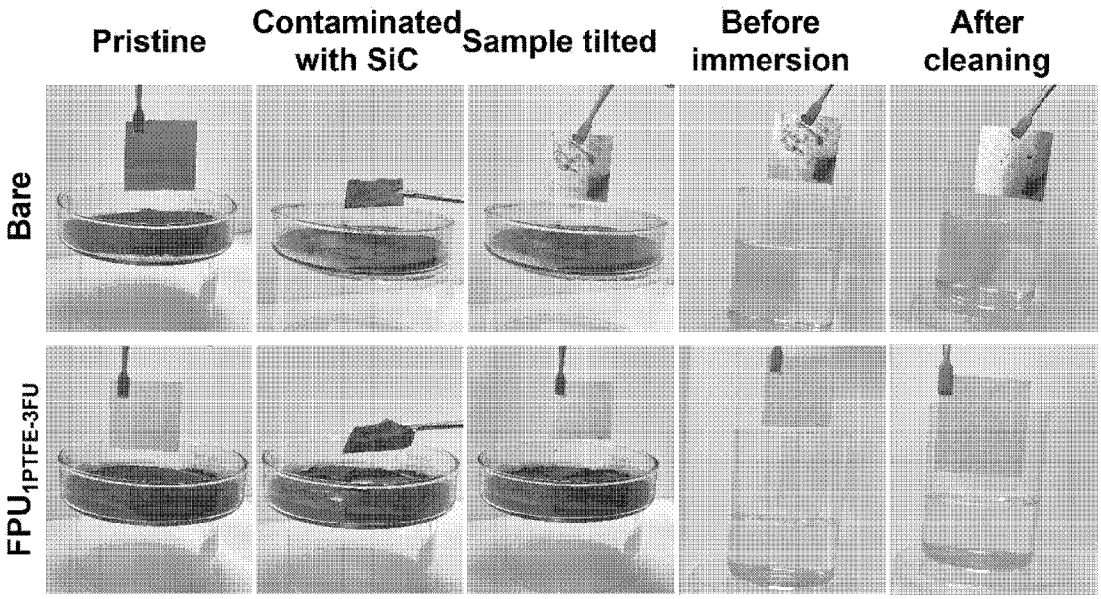
[도7b]


FPU1PTFE-3FU
20 μm
After 10 peeling

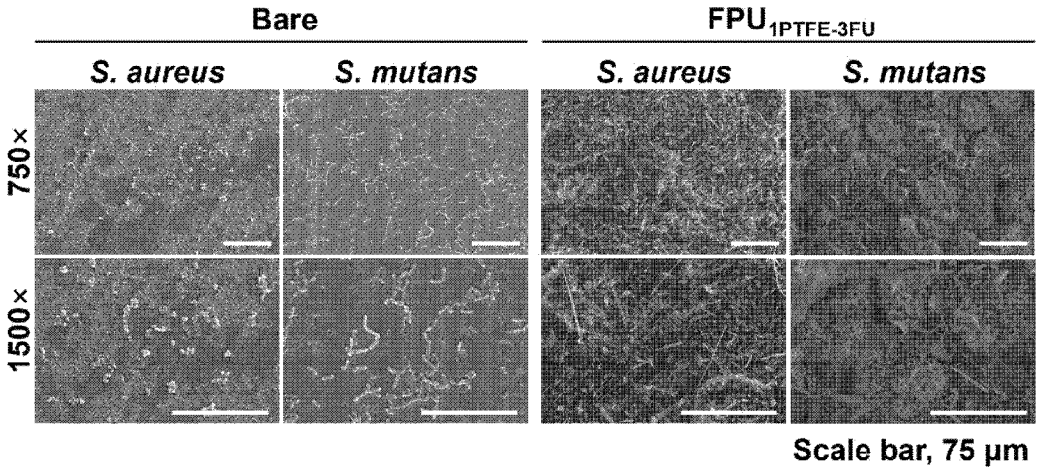
[도8]


Bare
20 cycles
FPU1PTFE-3FU

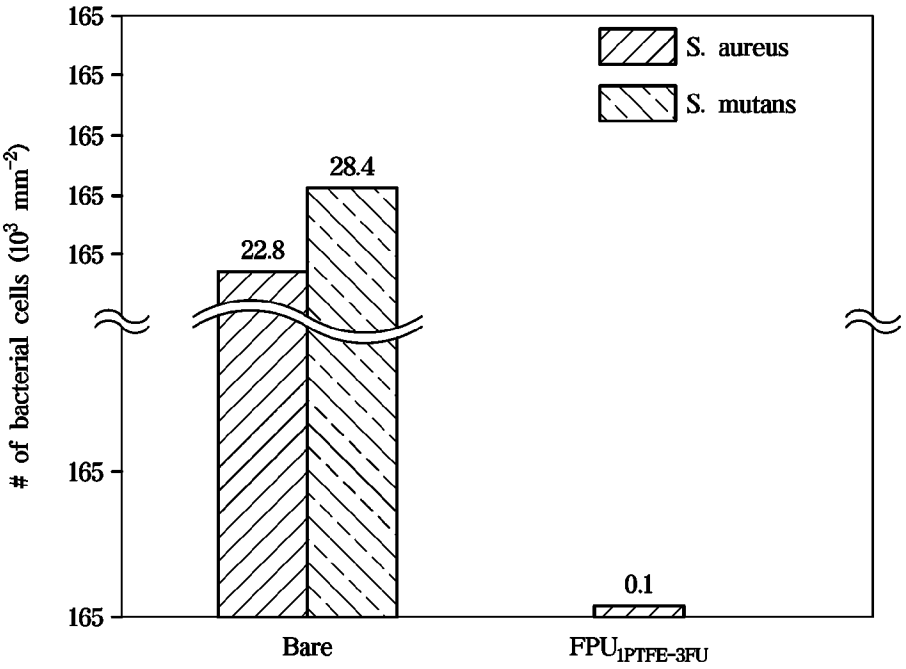
[도9]


Pristine
Contaminated with SiC
Sample tilted
Before immersion
After cleaning
Bare
FPU1PTFE-3FU

[도10a]


Bare
FPU1PTFE-3FU
S. aureus
S. mutans
S. aureus
S. mutans
750×
1500×
Scale bar, 75 μm

[도10b]


165
165
165
165
165
165
165
# of bacterial cells ($10^3$ $mm^{-2}$)
S. aureus
S. mutans
28.4
22.8
0.1
Bare
$FPU_{1PTFE-3FU}$

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/KR2024/095177**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C09D 175/04**(2006.01)i; **C09D 5/16**(2006.01)i; **C09D 7/80**(2018.01)i; **C08L 27/18**(2006.01)i; **C08G 18/28**(2006.01)i; **C08G 18/38**(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 175/04(2006.01); C08G 18/06(2006.01); C08G 18/28(2006.01); C08G 18/38(2006.01); C08G 18/50(2006.01); C08G 18/70(2006.01); C08L 75/04(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09K 3/18(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: 방오 코팅(antifouling), 불화 폴리우레탄(fluorinated polyurethane), 폴리테트라 플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 불화우레탄(fluorinated urethane), 불화알코올(fluorinated alcohol), 불화다이올(fluorinated diol), 이소시아네이트(isocyanate)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | US 2016-0009971 A1 (WANG, Liang et al.) 14 January 2016 (2016-01-14)<br>See paragraphs [0016], [0059], [0065], [0067], [0090], [0174]-[0177] and [0229]. | 1-15 |
| A | KR 10-2008-0039404 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 07 May 2008 (2008-05-07)<br>See entire document. | 1-15 |
| A | KR 10-2015-0098642 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 28 August 2015 (2015-08-28)<br>See entire document. | 1-15 |
| A | KR 10-2013-0013308 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 06 February 2013 (2013-02-06)<br>See entire document. | 1-15 |
| A | KR 10-2014-0026391 A (DIC CORPORATION) 05 March 2014 (2014-03-05)<br>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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **10 June 2024** | **10 June 2024** |

| Name and mailing address of the ISA/KR | Authorized officer |
|---|---|
| **Korean Intellectual Property Office**<br>**Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** | |
| Facsimile No. **+82-42-481-8578** | Telephone No. |

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| PX | KIM, Bitgaram et al. One-pot coatable fluorinated polyurethane resin solution for robust superhydrophobic anti-fouling surface. Progress in Organic Coatings. 28 November 2023 (online), vol. 187, article no. 108097, pp. 1-9.<br>See pages 3 and 5-6; and figure 1.<br>(※ The author of the above thesis and an applicant of this document are the same.) | 1-15 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/KR2024/095177**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| US 2016-0009971 A1 | 14 January 2016 | US 9879153 B2 | 30 January 2018 |
| KR 10-2008-0039404 A | 07 May 2008 | CN 101238160 A | 06 August 2008 |
| | | CN 101238160 B | 18 April 2012 |
| | | EP 1917285 A1 | 07 May 2008 |
| | | JP 2009-503242 A | 29 January 2009 |
| | | US 2007-0032627 A1 | 08 February 2007 |
| | | WO 2007-019263 A1 | 15 February 2007 |
| KR 10-2015-0098642 A | 28 August 2015 | CN 104937004 A | 23 September 2015 |
| | | CN 104937004 B | 13 June 2017 |
| | | EP 2935386 A1 | 28 October 2015 |
| | | JP 2016-504458 A | 12 February 2016 |
| | | US 2014-0170917 A1 | 19 June 2014 |
| | | WO 2014-099449 A1 | 26 June 2014 |
| KR 10-2013-0013308 A | 06 February 2013 | None | |
| KR 10-2014-0026391 A | 05 March 2014 | CN 103517932 A | 15 January 2014 |
| | | CN 103517932 B | 20 April 2016 |
| | | EP 2719713 A1 | 16 April 2014 |
| | | EP 2719713 A4 | 03 December 2014 |
| | | EP 2719713 B1 | 03 October 2018 |
| | | KR 10-1821600 B1 | 24 January 2018 |
| | | WO 2012-172936 A1 | 20 December 2012 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2024/095177**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C09D 175/04**(2006.01)i; **C09D 5/16**(2006.01)i; **C09D 7/80**(2018.01)i; **C08L 27/18**(2006.01)i; **C08G 18/28**(2006.01)i; **C08G 18/38**(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/04(2006.01); C08G 18/06(2006.01); C08G 18/28(2006.01); C08G 18/38(2006.01); C08G 18/50(2006.01); C08G 18/70(2006.01); C08L 75/04(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09K 3/18(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: 방오 코팅(antifouling), 불화 폴리우레탄(fluorinated polyurethane), 폴리테트라 플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 불화우레탄(fluorinated urethane), 불화알코올(fluorinated alcohol), 불화다이올(fluorinated diol), 이소시아네이트(isocyanate)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | US 2016-0009971 A1 (WANG, LIANG 등) 2016.01.14<br>단락 [0016], [0059], [0065], [0067], [0090], [0174]-[0177], [0229] 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2008-0039404 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2008.05.07<br>전체 문헌 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2015-0098642 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2015.08.28<br>전체 문헌 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2013-0013308 A (현대자동차주식회사) 2013.02.06<br>전체 문헌 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2014-0026391 A (디아이씨 가부시끼가이샤) 2014.03.05<br>전체 문헌 참조. | 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| **2024년06월10일(10.06.2024)** | **2024년06월10일(10.06.2024)** |


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**

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2024/095177**

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| PX | KIM, BITGARAM 등, 'One-pot coatable fluorinated polyurethane resin solution for robust superhydrophobic anti-fouling surface.' Progress in Organic Coatings, 2023.11.28(온라인), 187권, article no. 108097, 페이지 1-9<br>페이지 3, 5-6; 및 도면 1 참조.<br>(※ 위 논문의 저자와 본 문헌의 출원인이 동일함) | 1-15 |

# 국 제 조 사 보 고 서
## 대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2024/095177**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| US 2016-0009971 A1 | 2016/01/14 | US 9879153 B2 | 2018/01/30 |
| KR 10-2008-0039404 A | 2008/05/07 | CN 101238160 A | 2008/08/06 |
| | | CN 101238160 B | 2012/04/18 |
| | | EP 1917285 A1 | 2008/05/07 |
| | | JP 2009-503242 A | 2009/01/29 |
| | | US 2007-0032627 A1 | 2007/02/08 |
| | | WO 2007-019263 A1 | 2007/02/15 |
| KR 10-2015-0098642 A | 2015/08/28 | CN 104937004 A | 2015/09/23 |
| | | CN 104937004 B | 2017/06/13 |
| | | EP 2935386 A1 | 2015/10/28 |
| | | JP 2016-504458 A | 2016/02/12 |
| | | US 2014-0170917 A1 | 2014/06/19 |
| | | WO 2014-099449 A1 | 2014/06/26 |
| KR 10-2013-0013308 A | 2013/02/06 | 없음 | |
| KR 10-2014-0026391 A | 2014/03/05 | CN 103517932 A | 2014/01/15 |
| | | CN 103517932 B | 2016/04/20 |
| | | EP 2719713 A1 | 2014/04/16 |
| | | EP 2719713 A4 | 2014/12/03 |
| | | EP 2719713 B1 | 2018/10/03 |
| | | KR 10-1821600 B1 | 2018/01/24 |
| | | WO 2012-172936 A1 | 2012/12/20 |