



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0083910
(43) 공개일자 2017년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
C08G 18/3206 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0003391
(22) 출원일자 2016년01월11일
심사청구일자 2016년01월11일

(71) 출원인
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121 (내동)
(72) 발명자
송기창
대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)
김남우
대전광역시 중구 동서대로1352번길 75-2
(74) 대리인
김대영

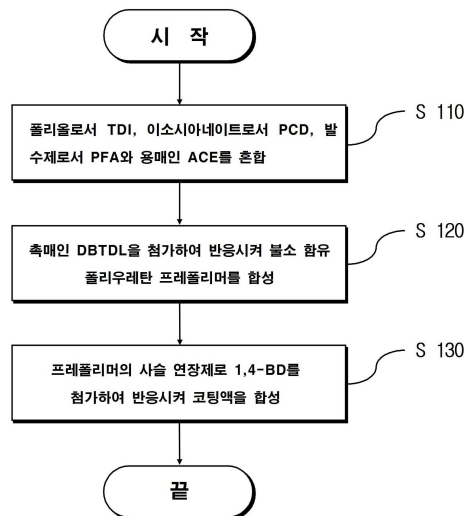
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 과불화 알코올을 폴리우레탄 수지의 출발물질인 TDI(toluene diisocyanate) 및 PCD(polycarbonate diol)와 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 프리폴리머(prepolymer)를 합성한 후 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)을 사용해 사슬연장 시켜 발수성을 나타내는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08G 18/7621 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0249882

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 중소기업청

연구사업명 산학협력기술개발사업

연구과제명 발수 및 발유성이 우수한 플라스틱 렌즈 코팅제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 건양대학교산학협력단

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 폴리올로서 TDI(toluene-2,4-diisocyanate), 이소시아네이트로서 PCD(polycarbonate diol), 발수제로서 PFA(perfluoroalkylalcohol)와 용매인 ACE(Acetone)를 혼합하는 혼합단계(S 110);
 - 2) 촉매인 DBTDL(dibutyltin dilaurate)을 첨가하여 반응시켜 불소 함유 폴리우레탄 프레폴리머를 합성하는 단계(S 120);
 - 3) 프레폴리머의 사슬 연장제로 1,4-BD(1,4-butanediol)를 첨가하여 반응시켜 코팅액을 합성하는 단계(S 130);
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합단계(S 110)는 ACE 100g당 TDI 0.05625 내지 0.12375mol, PCD 0.0141 내지 0.0309mol, PFA 0.01313 내지 0.07875mol의 비율로 혼합 후, 40 내지 60℃의 온도 조건에서 20 내지 40분간 교반하는 것을 특징으로 하는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 프레폴리머를 합성하는 단계(S 120)는 상기 혼합단계(S 110)에서 사용된 ACE 100g당 DBTDL 0.003 내지 0.03g을 첨가 후 50 내지 70분 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 코팅액을 합성하는 단계(S 130)는 상기 혼합단계(S 110)에서 사용된 ACE 100g당 0.03938 내지 0.07875mol의 1,4-BD를 첨가 후, 40 내지 60℃의 온도조건에서 1 내지 2시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법.

청구항 5

제1항, 제2항, 제3항, 제4항 중 어느 한 항의 제조방법을 통해 제조된 것을 특징으로 하는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 과불화 알코올을 폴리우레탄 수지의 출발물질인 TDI(toluene diisocyanate) 및 PCD(polycarbonate diol)와 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 프리폴리머(prepolymer)를 합성한 후 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)을 사용해 사슬연장 시켜 발수성을 나타내는

과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 독일에서 처음 개발된 폴리우레탄은 hard segment로서 이소시아네이트를 사용하고, soft segment로서 폴리올 또는 디아민 등을 사용하여 이들을 반응시켜 반복단위 내에 우레탄 혹은 우레아 결합을 갖도록 합성함으로써 제조된다.
- [0003] 이러한 폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속 재료 등의 코팅제나 접착제, 충진제 등으로 폭넓게 사용되고 있으며 폴리우레탄이 지니고 있는 우수한 물성인 내마모성, 인장강도, 유연성, 내구성, 강인성 등으로 인해 그 사용 범위가 점차 증가하고 있다.
- [0004] 한편, 불소계 기능재료는 저에너지의 표면특성, 내열성, 내약품성 등 다른 재료와 차별되는 독특한 물성 때문에 전기, 전자, 기계, 화학 등의 광범위한 산업 분야에서 사용되고 있다.
- [0005] 특히 앞서 언급한 폴리우레탄에 불소 수지나 원자를 도입하면 표면에너지가 저하되며, 열적 안정성 및 화학 저항성이 향상되고, 생체적합성 등의 폴리우레탄의 물성이 크게 향상되므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0006] 일반적으로 폴리우레탄에 불소 성분을 도입하는 방법은 soft segment로서 폴리에테르나 폴리에스테르 형태의 fluorinated diol을 사용하는 방법, 불소기를 함유한 사슬연장제를 사용하는 방법과 hard segment로서 fluorinated diisocyanate를 사용하는 방법 등이 있다.
- [0007] 이러한 과정 중 불소 성분으로 많이 사용되는 성분은 분자 내에 과불화기[CF₃(CF₂)_n]를 함유하고 있는 과불화 알코올이다. 이러한 과불화 알코올은 5-10 dyne/cm 정도의 낮은 표면 에너지를 나타낼 뿐만 아니라 산과 알칼리 및 유기용매 등의 화학약품에 대한 저항성이 우수하므로 발수 및 발유성과 방오성, 저 마찰성, 비 점착성 등의 특성을 나타내게 된다.
- [0008] 본 발명서는 이러한 과불화 알코올을 이용하여 발수성 폴리우레탄 코팅액을 제조함으로써 매우 뛰어난 물성의 코팅막이 형성될 수 있음이 확인되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1117711호 (2012.02.24 공고.)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Zhu, Q. and Han, C. C., "Study of Telechelic Poyurethane with Perfluoropolyether Tails", Polymer, 51, 877-882(2010).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 과불화 알코올을 폴리우레탄 수지의 출발물질인 TDI 및 PCD와 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 프리폴리머를 합성한 후 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)을 사용해 사슬연장시켜 발수성을 나타내는 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 목적을 위해 본 발명 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법은 1) 폴리올로서 TDI(toluen-2,4-diisocyanate), 이소시아네이트로서 PCD(polycarbonate diol), 발수제로서 PFA(perfluoroalkylalcohol)와 용매인 ACE(Acetone)를 혼합하는 혼합단계; 2) 촉매인 DBTDL(dibutyltindilaurate)을 첨가하여 반응시켜 불소 함유 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하는 단계; 3)프레폴

리머의 사슬 연장제로 1,4-BD(1,4-butanediol)를 첨가하여 반응시켜 코팅액을 합성하는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 이때 상기 혼합단계는 ACE 100g당 TDI 0.05625 내지 0.12375mol, PCD 0.0141 내지 0.0309mol, PFA 0.01313 내지 0.07875mol의 비율로 혼합 후, 40 내지 60℃의 온도 조건에서 20 내지 40분간 교반하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 상기 프레폴리머를 합성하는 단계는 상기 혼합단계에서 사용된 ACE 100g당 DBTDL 0.003 내지 0.03g을 첨가 후 50 내지 70분 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 코팅액을 합성하는 단계는 상기 혼합단계에서 사용된 ACE 100g당 0.03938 내지 0.07875mol의 1,4-BD를 첨가 후, 40 내지 60℃의 온도조건에서 1 내지 2시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액은 상술한 방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명을 통해 뛰어난 발수 및 발유 성능을 나타내면서, 높은 부착력을 나타내며, 높은 경도와 투과율을 갖는 형성된 코팅막 또는 필름을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에서 사용된 주요 시약들의 구조식,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법을 나타낸 순서도,

도 3은 본 발명에 따른 불소 함유 폴리우레탄 코팅액을 합성절차를 나타낸 전체 반응식,

도 4는 도 2의 불소 함유 폴리우레탄의 합성 과정 중 반응시간 변화에 따라 생성된 화합물의 FT-IR spectra,

도 5는 TDI와 PCD가 반응하여 얻어진 순수한 폴리우레탄과 TDI와 PCD에 과불화 알코올(PFA)이 첨가되어 제조된 불소 함유 폴리우레탄의 화학적 구조를 비교하기 위한 FT-IR spectra,

도 6은 [표 1]의 구성에 의해 과불화 알코올이 첨가되지 않고 이소시아네이트인 TDI와 폴리올인 PCD의 NCO/OH 몰비 변화에 따라 제조된 각 시료의 물 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 영상,

도 7은 [표 2]와 같이 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅액의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 물 접촉각에 미치는 영향을 나타낸 영상,

도 8은 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅 필름을 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 기름 접촉각에 미치는 영향을 나타낸 영상,

도 9는 [표 1]의 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비(R값) 변화가 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 나타낸 spectra,

도 10은 [표 2]의 과불화 알코올이 함유된 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 측정한 spectra,

도 11은 [표 2]의 과불화 알코올을 함유한 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 표면 상태에 미치는 영향을 측정한 영상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액 및 이의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0020] 도 1은 본 발명에서 사용된 주요 시약들의 구조식이다.

[0021] 본 발명에서는 폴리우레탄을 합성하기 위한 폴리올로서 toluene-2,4-diisocyanate(TDI, Aldrich, Mw: 174.16 g/mol)를 사용하였고, 이소시아네이트로서 polycarbonate diol(PCD, Ashai, Mw: 1000 g/mol)과 발수제로서 과불화 알코올인 3,3,4,4,5,5,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-1-octanol(perfluoroalkylalcohol, PFA, DuPont

Capstone 62-AL, Mw: 364.1 g/mol)을 사용하였다. 사슬연장제로는 1,4-butanediol(1,4-BD, Aldrich, Mw: 90.12 g/mol)을 사용하였으며 촉매로서 dibutyltindilaurate(DBTDL, Aldrich, Mw: 631.56 g/mol)를 사용하였다.

- [0022] 폴리우레탄 제조 시 용매로서 acetone(ACE, Samchun, 99.5%)을 사용하였으며, 모든 시약들은 기본적으로 전처리 과정 없이 그대로 사용하였다.
- [0023] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅액의 제조방법을 나타낸 순서도, 도 3은 본 발명에 따른 불소 함유 폴리우레탄 코팅액을 합성절차를 나타낸 전체 반응식이다.
- [0024] 1) 첫 번째 혼합단계(S 110)에서는 폴리올로서 TDI(toluene-2,4-diisocyanate), 이소시아네이트로서 PCD(polycarbonate diol), 발수제로서 PFA(perfluoroalkylalcohol)와 용매인 ACE(Acetone)를 혼합한다.
- [0025] 이때 ACE 100g당 TDI 0.05625 내지 0.12375mol, PCD 0.0141 내지 0.0309mol, PFA 0.01313 내지 0.07875mol의 비율로 혼합할 수 있으며, 바람직하게는 ACE 100g당 TDI 0.10125mol, PCD 0.0225mol, PFA 0.01313 내지 0.07875mol의 비율로 혼합 후, 40 내지 60℃의 온도 조건에서 20 내지 40분간 교반하게 된다.
- [0026] 본 발명에서는 응축기, 온도계 및 교반기가 연결된 500ml의 4구 더블 자켓형 반응기에 원료물질인 TDI, PCD, PFA와 용매인 ACE를 첨가한 후 온도를 50℃로 고정된 후 30분 동안 혼합하였다.
- [0027] 2) 다음 두 번째 단계(S 120)에서는 촉매인 DBTDL(dibutyltindilaurate)을 첨가하여 반응시켜 불소 함유 폴리우레탄 프레폴리머를 합성한다. 이때 상기 혼합단계에서 사용된 ACE 100g당 DBTDL 0.003 내지 0.03g을 첨가 후 50 내지 70분 동안 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에서는 첫 번째 단계(S 110)의 혼합물질에 촉매인 DBTDL을 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 불소 함유 폴리우레탄 프레폴리머(prepolymer)를 합성하였다.
- [0029] 3) 세 번째 단계(S 130)에서는 프레폴리머의 사슬 연장제로 1,4-BD(1,4-butanediol)를 첨가하여 반응시켜 코팅액을 합성한다. 이때 상기 혼합단계(S 110)에서 사용된 ACE 100g당 0.03938 내지 0.07875mol의 1,4-BD를 첨가 후, 40 내지 60℃의 온도조건에서 1 내지 2시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에서는 1,4-BD를 첨가하여 50℃에서 2시간 동안 반응시켜 최종의 불소 함유 폴리우레탄 코팅액을 합성하였다.
- [0031] 이후 이 코팅액을 폴리카보네이트(PC, polycarbonate) 기재 위에 스핀 코팅 후 120℃에서 1시간 동안 열경화시켜 코팅막을 제조하였다.
- [0032] [표 1]은 과불화 알코올인 PFA를 첨가하지 않고 TDI와 PCD의 몰 비를 변화시켜 얻어진 순수한 폴리우레탄 코팅액의 조성이다. 반면 [표 2]는 과불화 알코올인 PFA의 몰비를 변화시켜 제조한 불소 함유 폴리우레탄 코팅액의 조성을 나타낸다.

표 1

Sample code	TDI(mol)	PCD(mol)	1,4-BD(mol)	Acetone(g)	DBTDL(g)
PU1	0.03375	0.0225	0.01125	100	0.01
PU2	0.05625		0.03375		
PU3	0.07875		0.05625		
PU4	0.10125		0.07875		
PU5	0.12375		0.10125		

표 2

Sample code	TDI(mol)	PCD(mol)	PFA(mol)	1,4-BD(mol)	Acetone(g)	DBTDL(g)
PU4	0.10125	0.0225	0	0.07875	100	0.01
PU4F1			0.01313	0.06562		
PU4F2			0.01969	0.05906		
PU4F3			0.03938	0.03938		
PU4F4			0.07875	0		

- [0036] 1. 분석방법
- [0037] 시료의 분석은 본 발명에 따른 코팅액을 사용하여 코팅 형성된 필름을 대상으로 다음과 같은 방법을 사용하여 수행하였다.
- [0038] (1) 접촉각 측정
- [0039] 코팅 도막의 접촉각은 접촉각 측정기(Pheonix mini, SEO, Korea)를 사용하여 측정하였으며, 표준 용액으로 물과 oleic acid를 코팅 도막 위에 떨어뜨려 측정하였다.
- [0040] (2) 연필경도
- [0041] 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1kg)을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 Mitsubishi사 연필을 사용하였다.
- [0042] (3) 부착력
- [0043] ASTM D 3359에 근거하여 경화된 코팅층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 밀착 정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.
- [0044] (4) 투과율
- [0045] PC 기재 위에 코팅된 필름들의 투과율을 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200부터 800nm의 파장 범위에서 측정하였다.
- [0046] (5) 화학적 구조 분석
- [0047] FT-IR(Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 제조된 불소 함유 폴리우레탄 코팅액의 화학적 구조를 분석하였다.
- [0048] (6) 코팅 필름의 표면 상태
- [0049] 제조된 코팅 필름의 표면 상태를 확인하기 위해 금속현미경(DM RXP, LEICA)을 사용하여 100배 배율로 측정하였다.
- [0051] 2. 분석결과
- [0052] 1) 화학적 구조분석
- [0053] 도 4는 도 2의 불소 함유 폴리우레탄의 합성 과정 중 반응시간 변화에 따라 생성된 화합물의 FT-IR spectra이다. 도 4의 (a)는 TDI와 PCD를 혼합하고 촉매인 DBTDL을 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 제조된 불소 함유 폴리우레탄 프레폴리머의 스펙트럼이다. 3,300cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610~1,560cm⁻¹ 부근에서의 COO stretch가 나타남으로 폴리우레탄 프레폴리머가 형성되었음을 알 수 있다.
- [0054] 그러나 2,270cm⁻¹에서의 NCO기가 강하게 나타남으로 프레폴리머 구조 중에 미반응 NCO기가 많이 남아있음을 알 수 있다. 도 4의 (b)는 폴리우레탄 프레폴리머 형성 후 사슬연장제인 1,4-BD를 첨가하여 2시간 동안 반응한 후에 형성된 최종의 불소 함유 폴리우레탄 코팅액의 스펙트럼으로 2,270cm⁻¹에서의 NCO 피크가 거의 사라짐을 알 수 있다. 이는 사슬연장제(1,4-BD)와 남아 있는 NCO기 사이에 결합이 일어나 잔여 NCO기가 거의 소모되었음을 의미한다.
- [0055] 도 5는 TDI와 PCD가 반응하여 얻어진 순수한 폴리우레탄과 TDI와 PCD에 과불화 알코올(PFA)이 첨가되어 제조된

불소 함유 폴리우레탄의 화학적 구조를 비교하기 위한 FT-IR spectra 이다.

- [0056] 도 5 (a)의 순수한 폴리우레탄과 (b)의 불소 함유 폴리우레탄은 거의 비슷한 특성 피크를 보이거나 (b)에서는 $1,245\text{cm}^{-1}$ 부근에서 과불화 알코올의 존재에 기인하는 과불화 알킬 그룹이 관찰되나 (a)에서는 이러한 피크가 관찰되지 않는다는 차이가 있다. $1,245\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 과불화 알킬기의 존재는 과불화 알코올이 폴리우레탄 구조 내에 결합되어 있음을 의미한다.
- [0058] (2) 폴리우레탄 코팅 필름의 접촉각
- [0059] 도 6은 [표 1]의 구성에 의해 과불화 알코올이 첨가되지 않고 이소시아네이트인 TDI와 폴리올인 PCD의 NCO/OH 몰비 변화에 따라 제조된 각 시료(폴리우레탄 코팅액인 PU1, PU2, PU3, PU4, PU5)의 물 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 영상이다.
- [0060] 도 6의 (a)는 코팅을 하지 않은 PC 기재의 접촉각으로 78.0° 를 나타내 PC 기재 자체도 소수성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0061] 도 6의 (b), (c), (d), (f)는 상기 [표 1]의 PU1, PU2, PU3, PU4, PU5 시료로 코팅된 PC 기재의 물 접촉각을 나타내는 것으로 각각 68.4° , 74.1° , 80.6° , 80.7° , 76.9° 의 접촉각을 보이고 있다.
- [0062] 도 6의 (b), (c)의 PU1과 PU2 시료의 접촉각은 PC 기재보다 더 낮은 접촉각을 보이는데 이는 상기 [표 1]의 구성에서 [NCO]/[OH] 몰 비인 R값이 각각 1.5와 2.5로 NCO 몰수가 적어 120°C 에서 1시간 동안 열경화 후에도 코팅 도막이 제대로 경화되지 않은 것에 기인된다. 이 경우에는 이소시아네이트인 TDI가 폴리올인 PCD 보다는 많이 첨가되었지만 열경화에 적합한 폴리우레탄 코팅액을 제조하기 위해서는 TDI가 더 첨가되어야 한다고 판단된다.
- [0063] PU3과 PU4는 R값이 3.5와 4.5인 시료로 이 용액으로 제조된 필름의 물 접촉각은 각각 80.6° 와 80.7° 를 나타내어 PC 기재보다 대략 2° 정도 높은 접촉각을 보이므로 열경화용 폴리우레탄 코팅용액의 제조시에는 R값이 최소한 3.5 이상이 되어야 함을 알 수 있다.
- [0064] 반면 R값이 5.5인 PU5의 경우는 접촉각이 76.9° 로 코팅하지 않은 PC 기재보다 더 작은 접촉각을 보였는데, 이는 R값이 너무 커지면 막의 두께가 상대적으로 두꺼워져 열경화가 잘 되지 않음에 따라 접촉각이 작아진 것으로 파악된다.
- [0066] (3) 불소 함유 폴리우레탄 코팅 필름의 접촉각
- [0067] 도 7은 [표 2]와 같이 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅액의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 물 접촉각에 미치는 영향을 나타낸 영상이다.
- [0068] 도 7의 (a)는 앞의 순수한 폴리우레탄인 PU4 구성으로 제조된 코팅 필름의 접촉각으로 80.7° 의 접촉각을 나타내고 있다. 반면에 (b), (c), (d)는 상기 [표 2]의 PU4F1, PU4F2, PU4F3 용액으로 PC 기재에 코팅한 막의 접촉각 사진이며 각각 95.9° , 99.2° , 111.1° 의 접촉각을 보여 과불화 알코올의 첨가량이 많아질수록 높은 수치의 접촉각을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 과불화 알코올 내의 불소기가 표면에너지를 낮춰 주며 불소끼리의 응집력에 의해 다른 물질들과는 반발력을 일으키므로 발수 기능을 나타내기 때문이다.
- [0069] 반면에 (e)의 PU4F4 시료는 과불화 알코올의 함량은 가장 많으나 접촉각이 102.9° 로 PU4F3 시료보다 약 8° 정도 낮아지는 것이 확인되는데, 이는 과불화 알코올을 과량 첨가하게 되면 불소의 큰 전기음성도에 의해 자기들끼리의 응집이 일어나 폴리우레탄 주사슬 중에 결합되지 않으므로 접촉각이 오히려 작아지는 것으로 파악된다.
- [0070] 도 8은 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅 필름을 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 기름(올레인산, oleic acid) 접촉각에 미치는 영향을 나타낸 영상이다.
- [0071] 도 8의 (a)는 순수한 폴리우레탄 수지인 PU4 시료를 PC 기재 위에 코팅 후 접촉각을 측정한 결과로 10° 의 접촉각을 나타내, 폴리우레탄 코팅 필름은 친유성을 보임을 알 수 있다. 반면에 (b) (c), (d)는 과불화 알코올의 첨가량이 다른 PU4F1, PU4F2, PU4F3 시료로부터 제조된 필름의 기름 접촉각 결과로 73.1° , 75.9° , 77.7° 의 접촉각을 보여 과불화 알코올이 첨가됨에 따라 기름 접촉각이 크게 증가하므로 과불화 알코올은 발유성을 나타냄

을 알 수 있다.

[0072] 반면 과불화 알코올이 과량으로 첨가된 (e)의 PU4F4 시료는 PU4F3 시료의 접촉각(77.7°)보다 낮은 74.5° 의 접촉각을 보이므로 과불화 알코올 첨가량에는 최적치가 있음을 알 수 있다.

[0074] (4) 연필경도와 부착력

[0075] [표 3]은 상기 [표 1]의 폴리우레탄 코팅액의 제조 시 과불화 알코올의 첨가 없이 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비(R값)만을 변화시켜 제조한 코팅 필름의 연필경도 및 부착력을 측정한 결과이다.

표 3

[0076]

Sample code	[NCO]/[OH] molar ratio	Pencil hardness	Adhesion
PU1	1.5	H	5B
PU2	2.5	H	5B
PU3	3.5	H	5B
PU4	4.5	H	5B
PU5	5.5	H	5B

[0077] R값 변화에도 불구하고 모든 시료의 연필경도는 H를 나타내었다. 또한, 부착력은 R값 변화에도 불구하고 모두 5B(100/100)의 우수한 결과를 나타내었다.

[0078] [표 4]는 상기 [표 2]의 과불화 알코올 함유 폴리우레탄 코팅액의 제조 시 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비를 4.5로 고정시키고 과불화 알코올 첨가량을 변화시켜 제조한 폴리우레탄 코팅 필름의 연필경도 및 부착력 측정 결과이다.

표 4

[0079]

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
PU4	H	5B
PU4F1	H	5B
PU4F2	H	5B
PU4F3	H	5B
PU4F4	H	5B

[0080] 과불화 알코올 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 H의 연필경도를 나타내 과불화 알코올의 존재는 코팅 필름의 연필경도에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 반면에 부착력은 과불화 알코올의 첨가량과 상관없이 모두 5B(100/100)의 우수한 결과를 나타내었다.

[0082] (5) 코팅 도막의 투과율

[0083] 도 9는 [표 1]의 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 이소시아네이트와 폴리올의 몰비(R값) 변화가 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 나타낸 spectra이다.

[0084] R값 변화에도 불구하고 모든 시료들이 가시광선 영역(400~800nm)에서 코팅을 하지 않은 순수한 PC 기재와 같은 90%의 높은 투과율을 보였다.

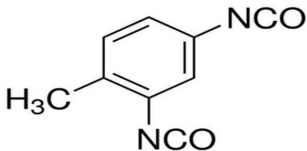
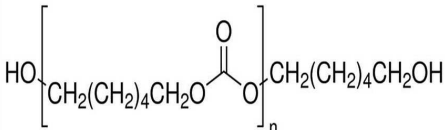
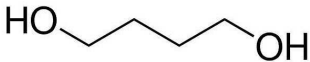
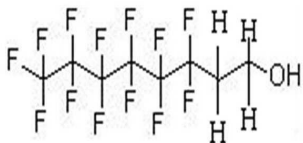
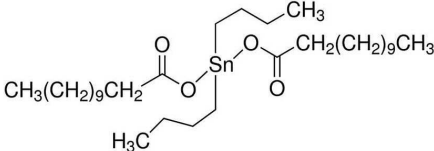
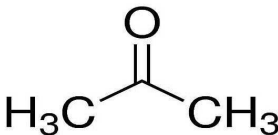
[0085] 도 10은 [표 2]의 과불화 알코올이 함유된 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 측정한 spectra 이다. 과불화 알코올 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 가시광선 영역(400~800nm)에서 코팅을 하지 않은 순수한 PC 기재와 같은 90%의 높은 투과율을 보였다.

[0087] (6) 코팅 도막의 표면 상태

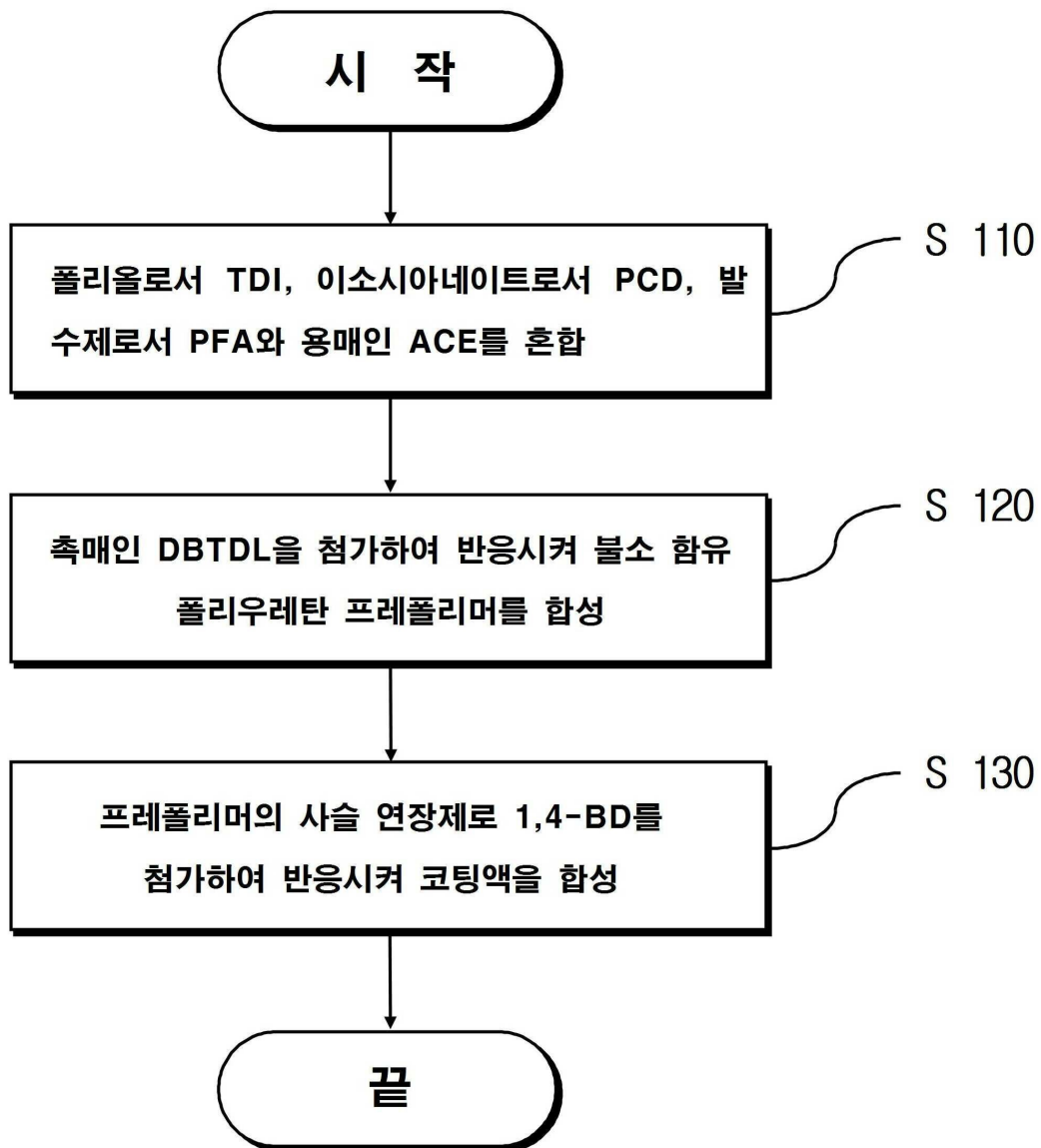
- [0088] 도 11은 [표 2]의 과불화 알코올을 함유한 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 표면 상태에 미치는 영향을 측정한 영상이다.
- [0089] 제조된 폴리우레탄 코팅액을 PC 기재에 스핀 코팅하여 제조된 코팅 필름의 표면 상태를 확인하기 위하여 금속현미경을 이용하여 코팅 필름을 100배로 확대해 보았다. 코팅액에 불소가 함유되면 불소 분자끼리의 응집 현상 때문에 표면이 거칠어지는 경우가 생길 수 있다. 그러나 금속현미경 사진에서 보는 바와 같이 불소 첨가량 변화에도 불구하고 모든 코팅 필름은 응집 없이 매끈하고 깨끗한 결과를 보여주고 있다.
- [0091] 본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

도면

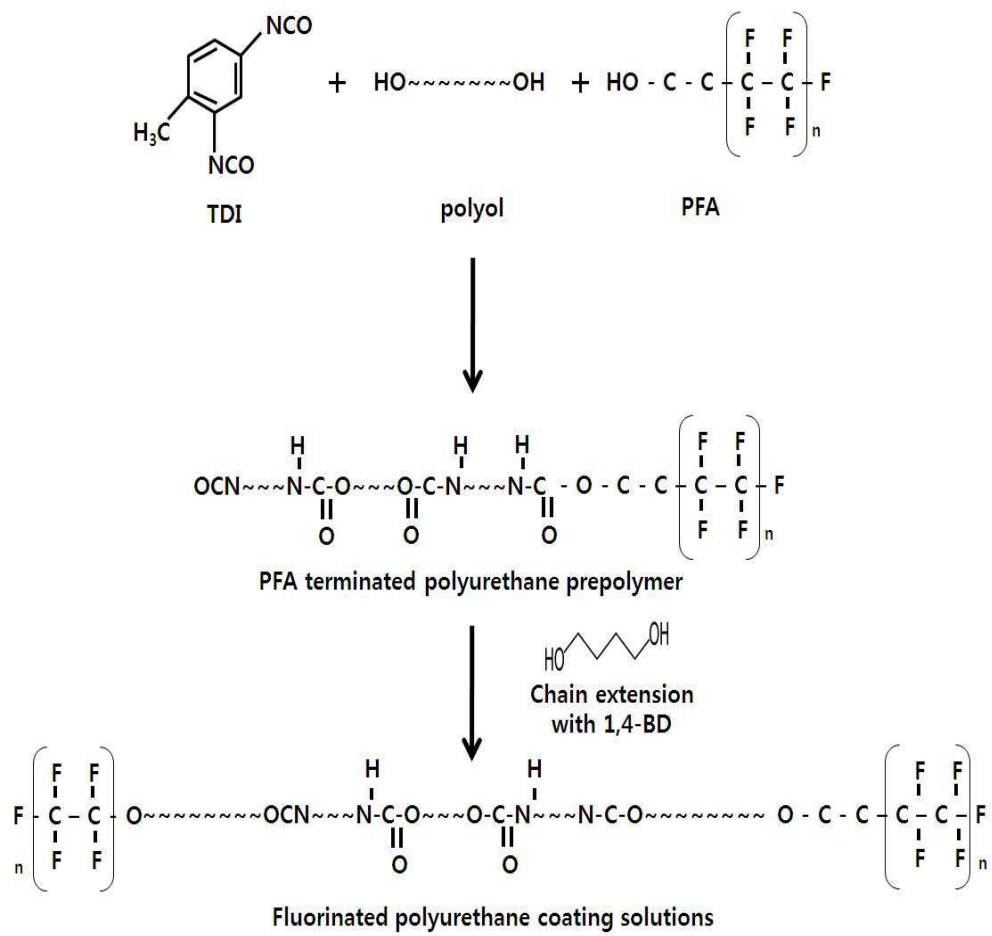
도면1

Material	Abbreviation	Structural formula	Mw (g/mol)
Toluene-2,4-diisocyanate	TDI		174.16 g/mol
Polycarbonate diol	PCD		1000.0 g/mol
1,4-butanediol	1,4-BD		90.12 g/mol
Perfluoroalkyl alcohol	PFA		364.1 g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTDL		631.56 g/mol
Acetone	ACE		58.08 g/mol

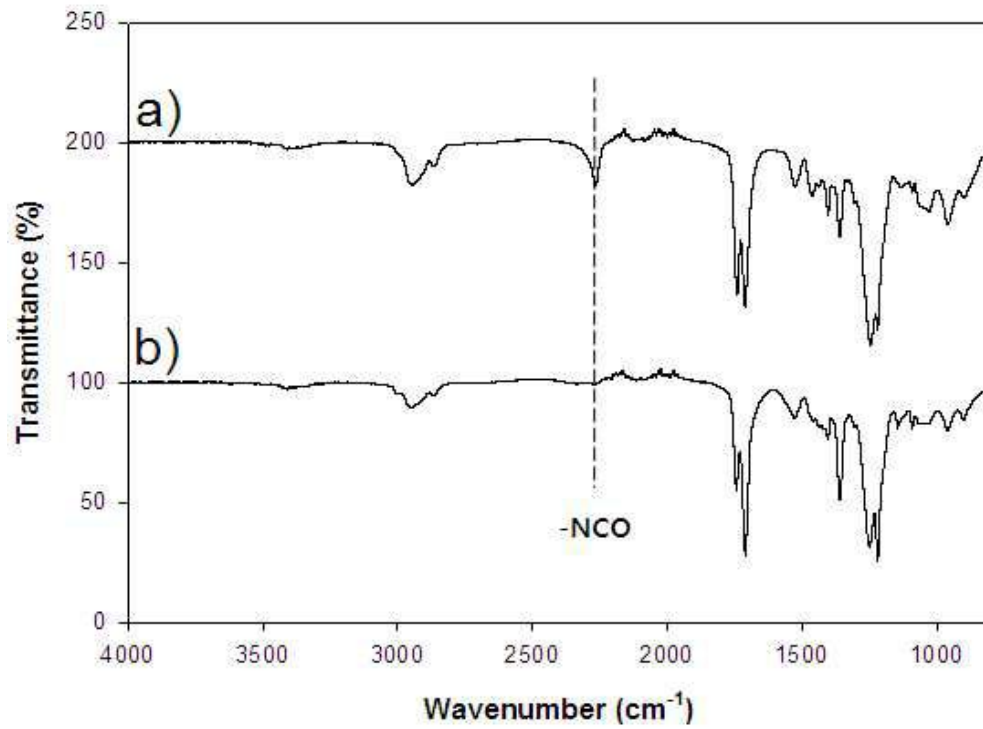
도면2



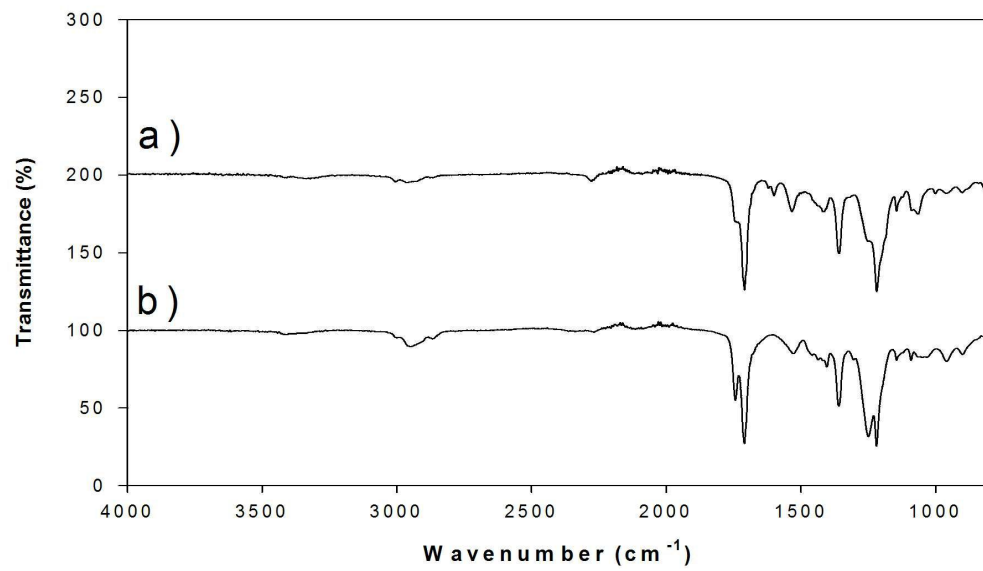
도면3



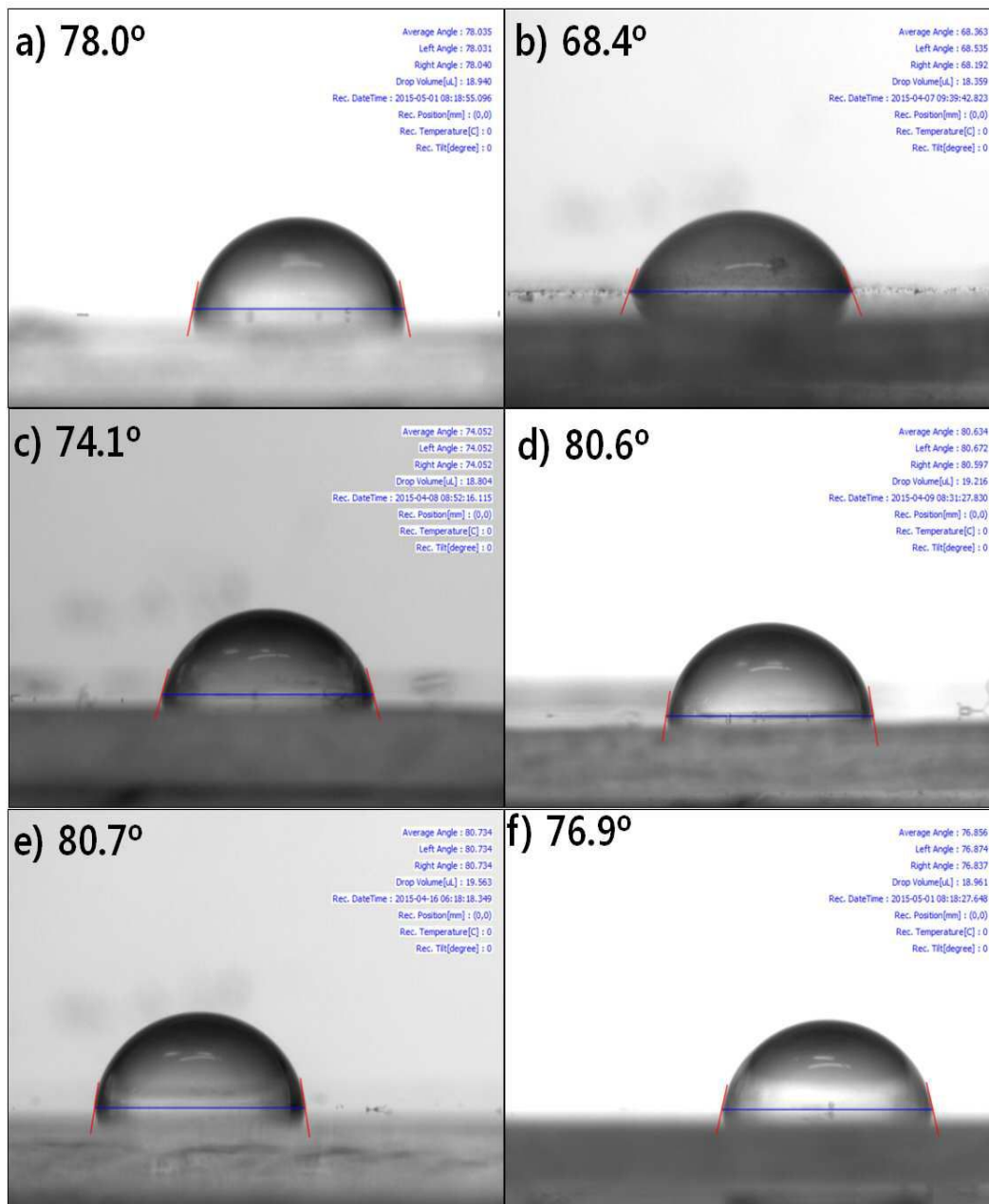
도면4



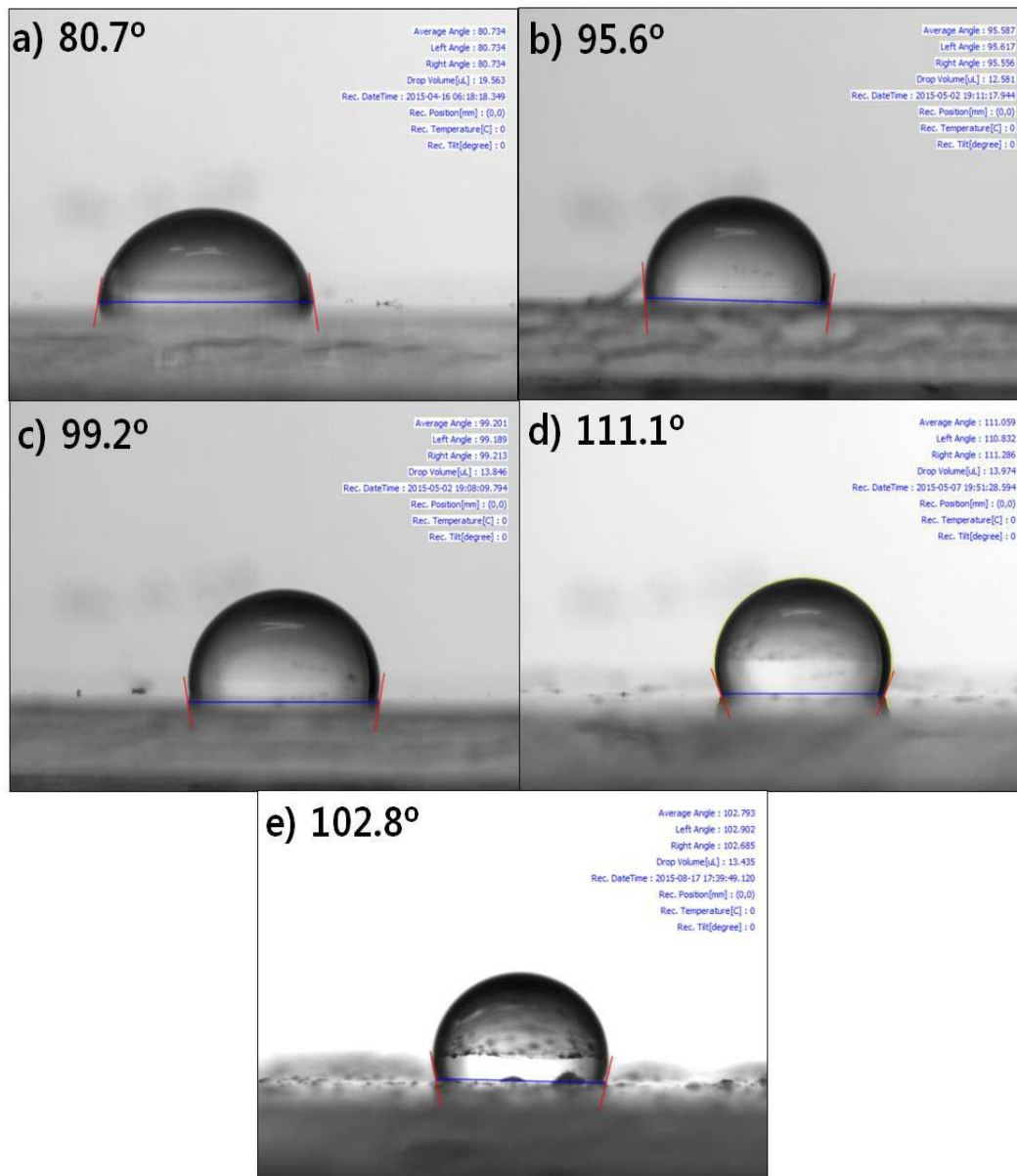
도면5



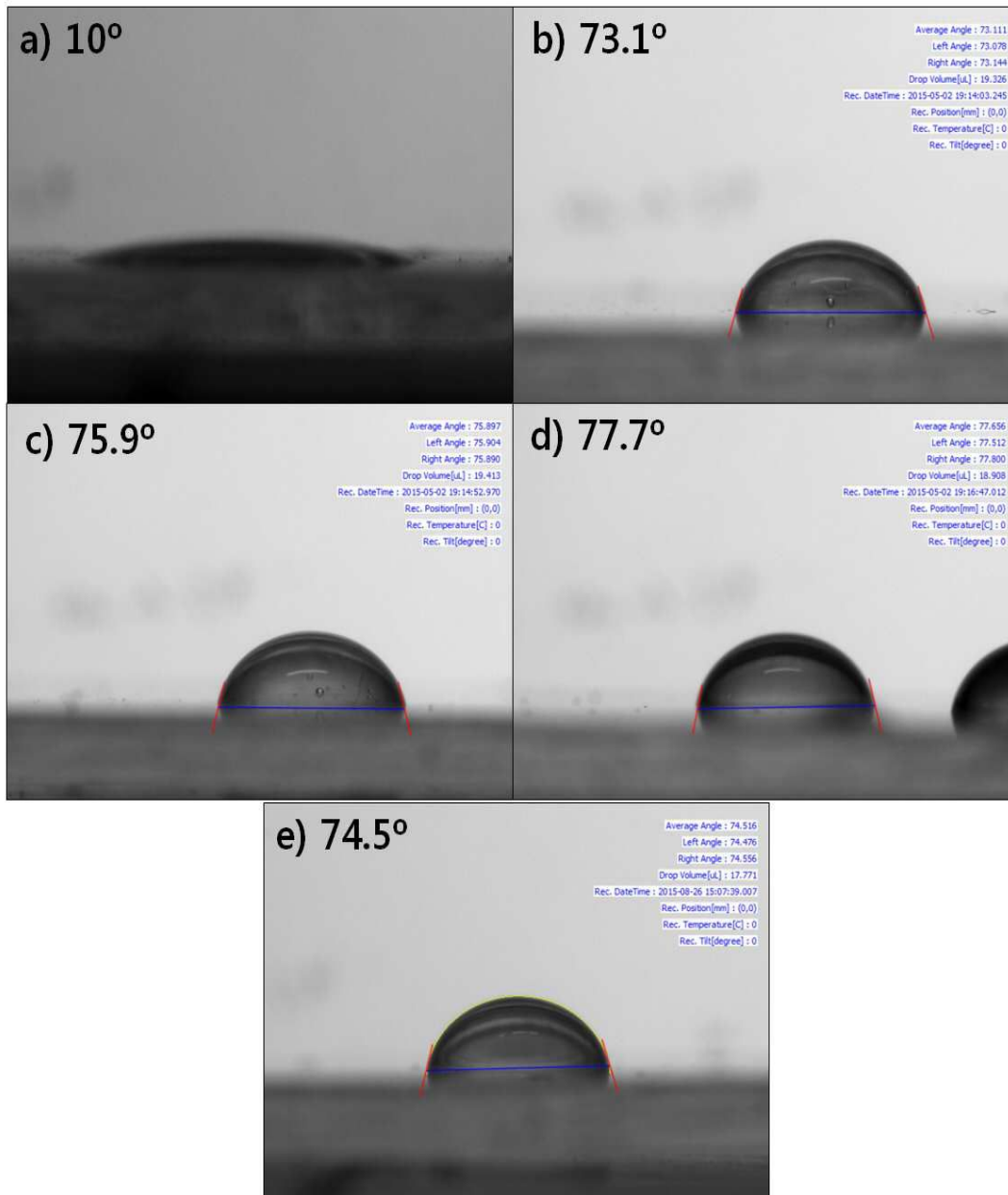
도면6



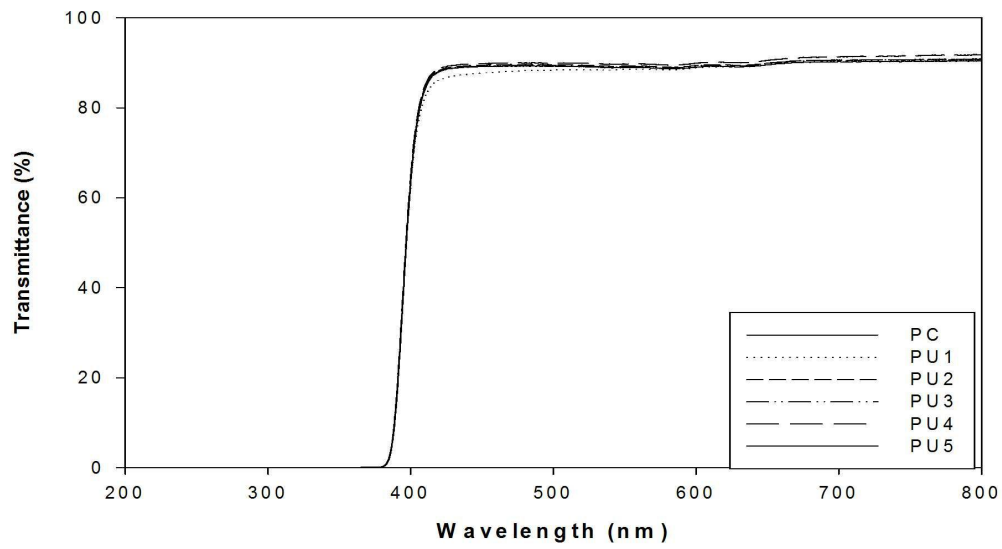
도면7



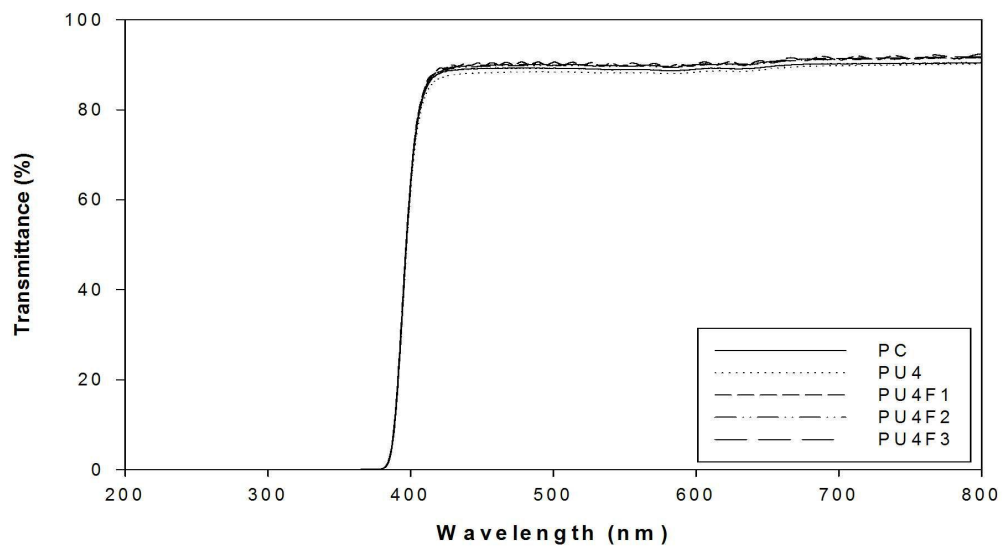
도면8



도면9



도면10



도면11

