



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0013741
(43) 공개일자 2010년02월10일

(51) Int. Cl.

C09D 5/29 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0075395

(22) 출원일자 2008년08월01일

심사청구일자 2008년08월01일

(71) 출원인

건양대학교산학협력단

충남 논산시 내동 26 건양대학교 산학협력단

(72) 발명자

송기창

대전광역시 유성구 전민동 448-16

정상혁

충남 논산시 노성면 호암 32

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 10 항

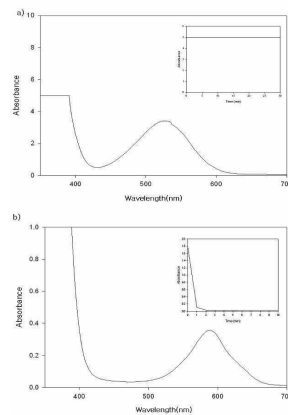
(54) 졸-겔 법에 의한 스피로피란 함유 광변색 코팅막의제조방법

(57) 요약

본 발명은 관능기를 가지는 유기실란화합물을 함유한 용액을 가수분해하여 유-무기 혼성액을 제조하는 단계, 및 산소함유 비양자성 극성 용매에 광변색성 물질을 용해한 용액을 상기 유-무기 혼성액에 첨가하는 단계를 포함하는 광변색성 코팅액의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 광변색성 코팅액에 의하여 형성되는 코팅막은 광변색성 물질의 소색 속도가 높고 유기 고분자 기재, 특히 폴리카보네이트 기재와의 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 코팅막의 경도 및 광투과율이 우수한 장점이 있다.

대표도 - 도3

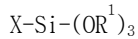


특허청구의 범위

청구항 1

- a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 실란 커플링제를 함유한 용액을 가수 분해 하여 유-무기 혼성액을 제조하는 단계; 및
- b) 산소함유 비양자성 극성용매에 스피로피란계 화합물을 용해한 스피로피란 용액을 상기 유-무기 혼성액에 첨가하여 혼합하는 단계;
- 를 포함하는 광변색성 코팅액의 제조방법.

[화학식 1]



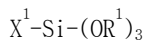
[화학식 1에서 X는 에폭시, 글리시독시, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 티올기로부터 선택되는 1 이상의 관능기로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C30)알킬기, 또는 비닐기로부터 선택되고, R¹은 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C7)알킬기로부터 선택된다.]

청구항 2

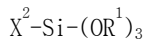
제 1 항에 있어서,

상기 실란커플링제는 하기 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물의 혼합물인 광변색성 코팅액의 제조방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 1 내지 화학식 2에서 X¹은 에폭시 또는 글리시독시기로 치환된 (C1~C30)알킬기로부터 선택되고, X²는 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C30)알킬기 또는 비닐기로부터 선택되고, R¹은 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C7)알킬기로부터 선택된다.]

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물(A) 및 화학식 3의 화합물(B)의 혼합비는 몰비로 A: B = 0.1 ~ 0.9 : 0.9 ~ 0.1인 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

a)단계 용액은 (C1~C7)의 저급알코올, 산소함유 비양자성 극성용매 또는 이의 혼합물을 함유하는 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

광변색성 코팅액에 함유되는 에틸아세테이트는 실란커플링제에 대하여 1 ~ 30 몰배인 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

a)단계에서 제조된 유-무기 혼성액에 경화제로서 디아민계 화합물을 더 첨가하는 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 디아민계 화합물은 에틸렌디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 4항에 있어서,

상기 산소함유 비양자성 극성용매는 아세테이트류, 케톤류 또는 이들의 혼합 물부터 선택되는 광변색성 코팅액의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항으로부터 선택되는 어느 한 항의 광변색성 코팅액을 유기 고분자 기재의 일면 또는 양면에 도포한 후 열경화하는 것을 특징으로 하는 광변색성 코팅막의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 유기 고분자는 폴리카보네이트, 폴리메틸메타아크릴레이트 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 선택되는 투명고분자인 광변색성 코팅막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 스피로피란계 화합물을 함유한 광변색성 코팅막의 제조를 위한 광변색성 코팅액의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 유기 실란화합물을 이용하여 졸-겔법으로 형성되는 유-무기 매트릭스(matrix)에 스피로피란계 화합물을 분산시키는 광변색성 코팅액의 제조방법 및 이를 이용한 광변색성 코팅막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광 변색성(photochromism)이란 광 조사에 의해 화학 물질의 결합 상태가 변하여, 흡수 스펙트럼이 다른 이성질체가 생성되면서 물질의 색이 변화하는 현상을 말한다. 광 변색(photochromic) 현상을 이용한 기능성 물질은 섬유, 광학, 광 저장장치, 고밀도 정보저장 매체, 광 스위치, 스마트 윈도우 등의 광범위한 응용성 때문에 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[Crano, J. C. and Guglielmetti, R. J., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum, NY(1999)].

[0003] 일반적인 광 변색 물질은 자외선에 노출되면 착색되고 빛을 차단하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띠게 된다. 이러한 광 변색 물질에는 크로멘스(chromenes), 스피로피란(spiropyran), 스피록사진(spiroxazine), 펄자이드(fulgides) 등이 있다[Mennig, M., Fries, K., Lindenstruth, M. and Schmidt, H., *Thin Solid Films*, **351**, 230-234(1999)]. 그 중 스피로피란(Spiropyran)계 화합물은 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색변화 등으로 인해 광 변색 재료 연구의 주류가 되었고, 관련된 연구 보고가 가장 많은 재료이다[Tagaya, H., Nagaoka, T., Kuwahara, T., Karasu, M., Kadokawa, J. and Chiba, K., *Microporous Mater.*, **21**, 395-402(1998)].

[0004] 스피로피란(Spiropyran)은 보통상태에서는 안정한 닫힌 형으로 존재하는데 UV 광에 노출되면 도 1에 도시한 바와 같이 빛을 흡수해서 전자 들뜬 상태를 거친 후 이성질화 반응에 의해 C-O 결합이 깨어지면서 머로시아닌형(merocyanine form)이 형성된다. 불안정한 머로시아닌형은 가시광선 또는 열에 의해 다시 안정한 닫힌 형으로

되돌아간다[Kinashi, K., Harada, Y., and Ueda, Y., *Thin Solid Films*, in press(2007)].

- [0005] 한편, 졸-겔(Sol-Gel)법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용액 중에서 가수분해 및 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속산화물 나노입자 및 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다. 이 방법에서는 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻을 수 있으며, 특히 상온에서 화학반응이 진행되므로 무기물인 실리카 망목 구조에 광 변색 유기물질을 호스트(host)로서 도입하여 분자단위로 가교 반응(cross-linking)시켜, 광 변색성을 갖는 코팅 용액을 쉽게 제조할 수 있다[Hou, L., Schmidt, H., Hoffmann, B. and Mennig, M., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **8**, 927-929(1997)].
- [0006] 졸-겔법에 의해 무기 실리카 망목 구조를 형성하고 광변색 물질을 호스트로 도입하고 있는 광변색성 코팅액에 관련된 특허로서 일본공개특허 제1995-005623호에는 테트라에톡시실란을 에탄올, 부탄올 등의 알코올에 용해하여 가수분해한 용액에, 수용성고분자계열의 분산제, 알코올 용매 및 스피로피란을 혼합한 스피로피란 분산액을 첨가하여 광변색성 코팅액을 제조하는 방법이 공지되어 있다. 그러나 상기 특허의 광변색성 코팅액에 따른 코팅막은 광변색성 물질의 변색속도, 그 중에서도 UV 제거 후의 소색 속도가 낮은 문제점이 있다.
- [0007] 광 변색성 물질은 주로 특수한 안경용 렌즈 등에 사용된다. 광 변색성 물질이 적용된 렌즈는 밝은 태양 아래에서는 태양광 중의 일부 파장(주로 자외선)에 의해 분자 구조가 변하여 색상을 나타내어 렌즈의 밝기가 어두워져 빛을 차단할 수 있음으로 눈을 보호할 수 있고, 실내에서는 원래의 밝은 색상으로 돌아와 시야를 밝게 하는 기능을 나타낸다. 따라서 광 변색성 물질을 적용하는 경우 광 변색성 물질의 빠른 변색 속도가 중요하며, UV를 제거하는 경우의 소색 속도가 매우 중요한 특성이다.
- [0008] 따라서 광변색성 물질의 소색 속도를 높이는 기술이 필요하며, 또한 종래의 무기 실리카 망목 구조를 매트릭스(matrix)로 사용하는 경우 유기 고분자 필름과 같은 기재와의 접착성이 낮은 문제점을 개선하고 동시에 코팅막의 경도를 향상시킬 수 있는 새로운 광변색성 코팅액의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명은 광변색성 물질의 소색 속도를 향상시키고 유기 고분자 기재, 특히 폴리카보네이트 기재와의 접착성이 높은 광변색성 코팅액 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 데 목적이 있으며, 더 나아가서는 상기 소색속도 및 기재와의 접착성 외에 코팅막의 경도를 향상시킬 수 있는 광변색성 코팅액 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 데 목적이 있다.
- [0010] 또한 본 발명은 상기 광변색성 코팅액을 사용하여 유기 고분자 기재의 일면 또는 양면에 광변색성 코팅막을 형성함으로써 기재와의 접착성이 매우 우수하고 소색 속도가 빠른 광변색성 코팅막의 제조방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0011] 본 발명은 상기의 해결과제를 달성하기 위하여 연구를 거듭한 결과 관능기를 가지는 유기실란화합물을 사용하여 유-무기 매트릭스를 형성하되 매트릭스 내의 기공의 구조를 조절하고 소색 속도를 향상시키기 위하여 용매로서 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류에서 선택되는 산소함유 비양자성 극성 용매(aprotic polar solvent)를 사용하는 경우 종래의 알코올계 용매에서 얻을 수 없었던 높은 소색 속도를 달성할 수 있음을 발견하였으며, 유기실란 화합물의 관능기를 조절하고 에틸아세테이트의 함량을 조절함으로써 기재와의 접착성 및 광변색성의 코팅막의 경도를 향상시킬 수 있음을 발견하였다.
- [0012] 이에 따라 본 발명은 관능기를 가지는 유기실란화합물을 함유한 용액을 가수분해하여 유-무기 혼성액을 제조하는 단계, 및 산소함유 비양자성 극성 용매(aprotic solvent)에 광변색성 물질을 용해한 용액을 상기 유-무기 혼성액에 첨가하는 단계를 포함하는 광변색성 코팅액의 제조방법을 제공한다. 본 발명에서 광변색성 물질로는 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색변화 특성이 우수한 스피로피란계 화합물이 적합하다.
- [0013] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 광변색성 코팅액을 유기 고분자 기재의 일면 또는 양면에 도포한 후 경화하는 광변색성 코팅막의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0015] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의

지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

- [0016] 본 발명은 구체적으로 하기의 제조단계를 포함하는 광변색성 코팅액의 제조방법을 제공한다.
- [0017] a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 실란 커플링제를 함유한 용액을 가수분해 하여 유-무기 혼성액을 제조하는 단계; 및
- [0018] b) 산소함유 비양자성 극성 용매에 스피로피란계 화합물을 용해한 스피로피란 용액을 상기 유-무기 혼성액에 첨가하여 혼합하는 단계.
- [0019] [화학식 1]
- [0020] $X-Si-(OR^1)_3$
- [0021] [화학식 1에서 X는 에폭시, 글리시독시, 비닐기, 아크릴기, 메타크릴기 또는 티올기로부터 선택되는 1 이상의 관능기로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C30)알킬기, 또는 비닐기로부터 선택되고, R¹은 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C7)알킬기로부터 선택된다.]
- [0022] 상기 a) 단계에서 사용되는 실란커플링제는 화학식 1로 표시되는 유기 실란화합물 또는 이들의 혼합물이며, 보다 좋게는 하기 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물의 혼합물이다.
- [0023] [화학식 2]
- [0024] $X^1-Si-(OR^1)_3$
- [0025] [화학식 3]
- [0026] $X^2-Si-(OR^1)_3$
- [0027] [화학식 1 내지 화학식 2에서 X¹은 에폭시 또는 글리시독시기로 치환된 (C1~C30)알킬기로부터 선택되고, X²는 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C30)알킬기 또는 비닐기로부터 선택되고, R¹은 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 (C1~C7)알킬기로부터 선택된다.]
- [0028] 상기 화학식 2의 화합물로는 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypopyl trimethoxysilane;GPTMS) 등을 예로 들 수 있고, 상기 화학식 3의 화합물로는 메틸트리에톡시실란(methyl triethoxysilane;MTES), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane;VTES) 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0029] 상기 화학식 2의 화합물(A) 및 화학식 3의 화합물(B)의 혼합비는 몰비로 A: B = 0.1 ~ 0.9 : 0.9 ~ 0.1인 것이 바람직하다. 이는 상기 혼합 몰비(A:B)에서 A가 0.1 미만인 경우에는 폴리카보네이트와 같은 유기 고분자 기재와의 접착성이 좋지 않게 되고, A가 0.9를 초과하는 경우에는 코팅성이 저하되어 얇고 균일한 막을 형성하기가 용이하지 않게 될 수 있다.
- [0030] 상기 a) 단계의 용액은 물 외에 용매로서 저급알코올, 산소함유 비양자성 극성용매 또는 이의 혼합물을 더 함유할 수 있으며, 에스테르류 또는 케톤류의 산소함유 비양자성 극성 용매를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 에스테르류로는 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 등을 예로 들 수 있고, 상기 케톤류로는 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있다. 용매의 사용량은 실란커플링제를 용해하기 위하여 적절하게 조절할 수 있으며 물에 대하여 0.1 내지 2 몰배의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 이는 상기 용매 사용량이 0.1몰배 미만인 경우 유기관능기를 가지는 실란커플링제의 용해도가 저하될 수 있고, 사용량이 2몰배를 초과하는 경우 코팅막의 형성 시 물성을 저하시키는 점에서 불리할 수 있기 때문이다.
- [0031] 도 2를 참조하면 a)단계에서 실란커플링제, 물 및 용매를 혼합한 후, 가수분해 촉매를 가하여 실란커플링제의 축합반응에 의해 유-무기 고분자 망목 구조를 형성하게 되며 이때 사용되는 가수분해 촉매에 제한을 둘 필요는 없으며, 예로 들어 질산 등의 무기산을 사용할 수 있다.
- [0032] a) 단계의 가수분해 반응 후에 디아민계 화합물을 더 부가하는 것이 바람직하다. 이는 광변색성 코팅막 제조시 실란커플링제의 관능기와 디아민계 화합물의 아민기의 가교 반응에 의해 코팅막의 경화속도가 향상되고 보다 경도가 높은 코팅막을 형성할 수 있기 때문이다. 디아민계 화합물의 사용량은 실란커플링제에 대하여 1 내지 50

몰%인 것이 바람직하다. 이는 1몰% 미만인 경우에는 가교반응에 따른 효과의 발현이 미미하고, 50 몰%를 초과하여 너무 많은 경우에는 기재와의 접착성이 저하되고 표면상태의 미세구조의 균일성에 영향을 줄 수 있기 때문이다.

[0033] 상기 디아민계 화합물로는 에틸렌디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민 등을 예로 들 수 있고, 단독 또는 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0034] 상기 b)단계는 스피로피란 용액을 제조하여 a)단계에서 제조된 유-무기 혼성액과 혼합하여 목적하는 광변색성 코팅액을 제조하는 단계이다.

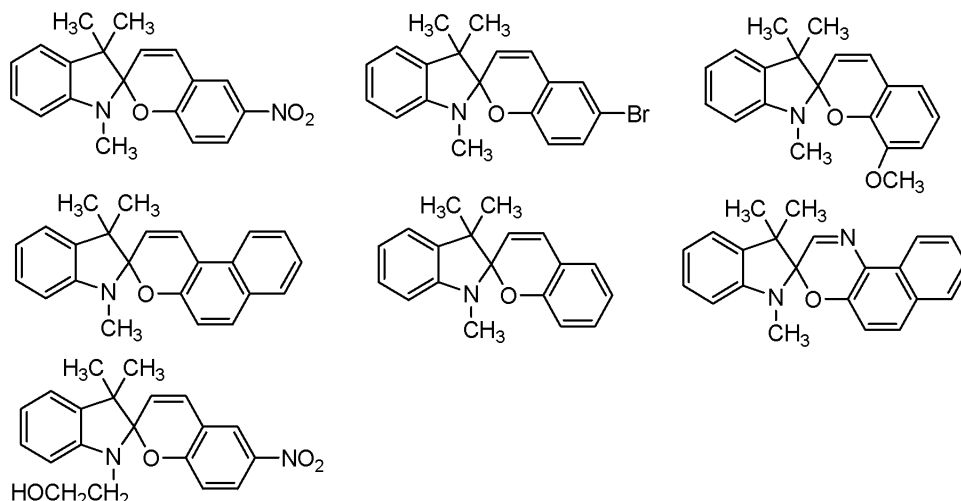
[0035] 본 발명에 따른 스피로피란 용액은 스피로피란계 화합물을 에스테르류, 케톤류 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산소함유 비양자성 극성 용매에 용해한 것으로 본 발명자들은 스피로피란계 화합물을 그대로 유-무기 혼성액에 추가하는 경우 스피로피란계 화합물의 유-무기 혼성액에서의 용해도가 좋지 않고 소색 속도가 느려지며, 스피로피란계 화합물을 메탄올 등의 알콜계 용매에 용해하여 추가하는 경우에도 소색속도가 느려지게 되어 바람직하지 못하였다. 따라서 본 발명에서는 스피로피란계 화합물을 용해하고 소색속도를 향상시킬 목적으로 에스테르류, 케톤류 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산소함유 비양자성 극성 용매를 사용하는 경우 용해도와 소색 속도 측면에서 우수한 결과를 달성할 수 있었다. 상기 에스테르류 용매로는 에틸아세테이트 또는 부틸아세테이트가 바람직하고, 상기 케톤류 용매로는 메틸에틸케톤 또는 메틸이소부틸케톤이 바람직하다.

[0036] 상기 산소함유 비양자성 극성 용매는 유-무기 혼성액의 졸-겔 매트릭스 내의 기공의 크기를 크게 하여 스피로피란의 자유부피를 확보하는 효과가 있으며, 이에 대하여는 본 발명의 도 4에서 나타난 바와 같이 에틸아세테이트 사용량 증가에 따라 소색 속도가 감소하는 것으로부터 추정할 수 있다.

[0037] 스피로피란계 화합물은 실란커플링제에 대하여 3 내지 30 몰%로 사용하는 것이 바람직하고, 상기 산소함유 비양자성 극성 용매의 사용량은 실란커플링제에 대하여 1 ~ 30 몰배인 것이 바람직하다. 상기 산소함유 비양자성 극성 용매의 사용량은 a)단계에서 이를 사용하는 경우 a)단계의 사용량 및 b)단계의 사용량을 합한 값이다.

[0038] 상기 스피로피란계 화합물의 사용량이 3 몰% 미만인 경우 광변색 효과가 미미한 점에서 불리할 수 있고, 30 몰%를 초과하는 경우 고가인 스피로피란 화합물이 과량으로 첨가되는 문제점이 발생할 수 있게 되며, 상기 에틸아세테이트 사용량은 실란커플링제에 대하여 1 몰배 미만인 경우 코팅막의 소색속도가 느려지는 점에서 불리할 수 있고, 30 몰배를 초과하는 경우 형성된 코팅막의 경도가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있게 된다.

[0039] 본 발명에 따른 스피로피란계 화합물은 통상적으로 알려진 것을 사용할 수 있으며, 아래 구조의 화합물들을 예시할 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.



[0040]

[0041] 본 발명은 상기 본 발명에 따른 광변색성 코팅액을 기재의 일면 또는 양면에 도포한 후 열경화 하는 것을 특징으로 하는 광변색성 코팅막의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 광변색성 코팅액은 광투과율이 우수하여 투명 기재에 적용하기에 적합하고, 상기 기재는 유리, 또는 폴리카보네이트, 폴리메틸메타아크릴레이트 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 투명 유기 고분자 기재를 사용할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 광변색성 코팅막은 상기 유기 고분자 기재에 대하여 접착력이 우수하므로 유기 고분자 기재에 적용하기에 매우 적합하다.

효 과

[0042] 본 발명에 따른 광변색성 코팅액에 의하여 형성되는 코팅막은 광변색성 물질의 소색 속도가 높고 유기 고분자 기재, 특히 폴리카보네이트 기재와의 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 코팅막의 경도 및 광투과율이 우수한 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0043] 아래에 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

[0044] [시험예 1]

[0045] 광 변색 염료인 6-NSP 0.001 mole을 용매인 MeOH(메탄올)와 EA 1 mole씩에 각각 용해시킨 용액을 UV로 1 min 동안 조사 후 UV-VIS Spectrometer로 용액의 흡광도를 실온(25℃)에서 측정하여, 용매 변화가 용액의 흡광도에 미치는 영향을 평가하고 그 결과를 도 3에 도시하였다. MeOH에 용해된 6-NSP 용액은 UV 조사 후 붉은색을 나타냈으며, 최대 흡광도 파장은 526 nm에서 나타났다. 이때 용액의 흡광도 값은 3.3으로 매우 높았지만 도 3에 도시한 바와 같이 30 min이 지나도 탈색을 보이지 않았다. 반면에 EA에 용해된 6-NSP 용액은 UV 조사 후 파란색을 나타내었으며 최대 흡광도 파장은 595 nm에서 나타났다. 이때 최대 흡광도 값은 0.35로 MeOH 용액에 비해 낮은 값을 보였지만 완전히 탈색되는데 걸리는 시간은 약 2 min으로 매우 빨랐다. 이는 극성용매인 MeOH에서는 용매와 광변색 염료 사이에 쌍극자-이온 상호작용이 형성됨으로써, 머로시아닌(merocyanine;MC)의 구조가 안정화되기 쉬우므로 MC에서 스피로피란(spiropyran;SP)으로 가는 역반응을 느리게 해, 소색시간이 길어지기 때문이다. 반면에 비극성 용매인 EA 중에서는 MC가 극성용매 보다도 불안정하므로, SP로의 역반응이 촉진되어 소색시간이 짧아지게 된다. 또한 EA는 스피로피란에 대한 용해도가 우수하기 때문에 MC로부터 SP로의 역반응을 촉진시켜 소색시간을 단축시키기에 에틸아세테이트(EA)가 매우 적합한 용매임을 알 수 있다.

[0046] [실시예 1] 광변색성 코팅액의 제조

[0047] 본 발명에 따른 광변색성 코팅액의 제조공정도를 도 2에 도시하였다. 본 실시예에서는 실란계 화합물로 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypopyl trimethoxysilane;GPTMS, 98%, Aldrich Chemical)와 메틸트리에톡시실란(methyl triethoxysilane;MTES, 98%, Aldrich Chemical)을 사용하여 메탄올(MeOH, 99.8%, DC Chemical) 및 물(H₂O)을 각각 0.1, 0.1, 0.1, 0.4 mole로 혼합하여 실온에서 1 h 동안 교반시킨 후에 가수분해 촉매인 질산(HNO₃)을 0.001 mole을 첨가하고, 다시 5 h 동안 교반시킨 후 열 경화제인 에틸렌디아민(ethylene diamine;EDA, 99%, Aldrich Chemical) 0.005 mole을 첨가하여, 1 h 동안 교반시켜 유-무기 혼성 용액을 제조하였다.

[0048] 다양한 물(mole)(1.0, 1.4, 2.0, 2.5, 3.0)수로 미리 조절된 에틸아세테이트(EA, 99.5%, Samchun Chemical)에 6-NSP 0.01 mole을 각각 용해시키고, 이 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가한 후 상온에서 30 min 동안 교반하여 최종 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 다양한 광 변색 코팅 용액의 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

[0049] 앞에서 제조된 코팅 용액을 스핀 코터(Spin 1200, Midas)를 이용하여 700 rpm에서 1 min 동안 0.5 mm 두께의 폴리카보네이트(PC) 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 기재에 용액을 코팅한 후 표면에 부착시키기 위해 100℃에서 2 h 동안 열 경화시켜 광 변색 코팅 막을 제조하였다. 그 후 상온에서 냉각시킨 코팅 막의 물성을 측정하였다.

[0050] 제조된 코팅막에 대한 물성은 아래의 방법으로 평가하였으며 평가 결과는 도 4 내지 도 6에 나타내었다.

[0051] UV 조사

[0052] 광 변색 염료인 6-NSP 중의 C=O 결합의 닫힌 구조를 열린 구조로 변화시키기 위해 파장 365 nm를 갖는 UV 조사기(VL-4.LC, UV lamp 4 W, Vilber Lourmat)를 사용하였다.

[0053] 흡광도

[0054] UV 조사 후 코팅 막의 가시광선 영역에서의 최대 흡광도 파장 (λ_{max})에서의 소색 속도를 분석하기 위해 상온에서 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하였다.

[0055] 투과도

[0056] UV 조사 전의 가시광선 영역에서의 코팅 막의 투과율을 측정하기 위해 UV-Visible Spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하였다.

[0057] 연필경도

[0058] 연필경도는 연필경도 측정기 (CT-PC1, Coretech.)에 연필경도 측정용 연필을 45° 로 끼우고, 일정 하중 (500g) 을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[0059] 접착력

[0060] ASTM D3359에 근거하여 경화된 코팅 층에 커터(cutter)로 바둑판 모양의 홈을 낸 후, 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집으로 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.

[0061] 미세구조

[0062] 기재인 PC 지지체 위에 코팅된 코팅 층의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅 층의 두께와 막의 표면 형상을 주사 전자현미경 (SEM, JSM-6335F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 이때 가속전압은 10 kV이었으며 다양한 배율로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

[0063] [표 1]

시료명	에틸아세테이트 (mole)	코팅액 상태	코팅액의 점도(cp)	연필경도	접착력
EA10	1.0	붉은색, 투명용액	1.42	2B	5B
EA14	1.4	붉은색, 투명용액	1.13	4B	5B
EA20	2.0	붉은색, 투명용액	1.05	6B	5B
EA25	2.5	붉은색, 투명용액	0.95	below 6B	5B
EA30	3.0	붉은색, 투명용액	0.73	below 6B	5B

[0064]

[0065] 표 1의 모든 조성에서 UV 조사 후의 코팅 막은 파란색을 나타내었다. EA10 시료는 580 nm에서 최대 흡광도 파장을 나타내었지만, EA의 첨가량이 증가함에 따라 EA14 시료 이후부터는 595 nm로 최대 흡광도 파장이 이동함을 알 수 있다.

[0066] 표 1의 모든 조성의 코팅 용액은 투명한 붉은 색을 나타내었으며 EA10 코팅 막의 연필경도는 2B이었으나, EA30 시료의 연필경도는 6B이하로 EA의 첨가량이 증가함에 따라 연필경도는 감소하였다. 이는 EA의 첨가량이 증가함에 따라 표면경도를 나타내는 코팅 막 내의 실록산기의 농도가 감소하기 때문으로 판단된다. 반면에 모든 조성에서의 코팅 막의 기재와의 부착성은 5B로 좋은 결과를 나타내었다.

[0067] 표 1의 조성에 대한 코팅막의 단면 구조를 SEM으로 확인한 결과 EA의 첨가량이 1.0, 1.4, 2.0, 3.0 mole인 경우에 코팅 막의 두께는 각각 1.625, 1.354, 0.656, 0.112 μ m를 나타냈으며, EA의 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 두께는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 표 1에 나타나듯이 코팅 용액 중의 EA의 첨가량이 증가됨에 따라 용액의 점도가 감소되기 때문에 코팅 막의 두께가 얇아진다고 사료된다. 또한 코팅한 막의 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관측한 모든 경우 제조된 코팅 막은 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다.

[0068] 또한 투과율을 확인한 결과 표 1의 모든 조성에서 투과율은 90%로 기재인 PC의 투과율과 같았다.

[0069] 도 4는 표 1에 나타난 여러 조성의 코팅 막을 상온으로 유지된 암실에서 UV 광원 365 nm에서 2 min 동안 조사한 후에, Fig. 4에서 나타난 각각의 코팅 막들의 최대 흡광도 파장에서 코팅 막의 시간에 따른 소색 속도를 나타낸 그림이다. EA의 양이 10에서 14로 증가될 때에는 UV 조사 2 min 후의 초기 흡광도는 0.74에서 0.78로 증가하는

경향을 보였으나, EA의 첨가량이 30일 경우 초기 흡광도는 0.63으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 EA의 첨가량이 증가함에 따라 흡광도가 반감기($\tau_{0.5}$)까지 소색되는 시간은 EA10일 때 10 min에서 EA20, EA25, EA30일 때 각각 8 min, 7 min, 6 min으로 소색 속도가 빨라짐을 보였다. 이는 EA의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 막 중의 실리카 매트릭스 내의 기공의 크기가 커지게 되고, 기공 내에서의 6-NSP의 활동영역이 증가되므로 MC의 SP로의 역반응이 촉진되므로 소색속도가 빨라진다고 해석될 수 있다.

[0070] 도 5는 코팅 막의 전형적인 착색-소색과정을 나타낸 그림이다. 코팅 막에 UV를 조사하면 코팅 막은 착색이 일어나 2 min 이내에 평형치인 A_0 의 흡광도를 나타내게 된다. 그 후 암실에 코팅 막을 방치하면 소색이 일어나 흡광도가 감소하게 되는데, 최종 평형상태에서의 흡광도는 A_1 , 임의의 시간 t 에서의 흡광도는 A_t 로 나타낼 수 있다.

[0071] 도 6은 상온에서 365 nm의 UV 광원을 사용하여 2 min 동안 조사한 후 암실에서의 소색반응에 대하여, 표 1의 각각의 코팅 막의 최대 흡광도 파장에서의 시간에 따른 흡광도 변화를 측정한 다음, 식(1)을 사용하여 코팅 막의 광반응 속도를 나타낸 그림이다. 코팅 막의 광반응 속도는 다음 (1)식과 같이 시간에 따른 흡광도의 변화를 이용하여 구할 수 있다.

$$-\ln \frac{A_t - A_1}{A_0 - A_1} = kt \quad (1)$$

[0072] [0073] (1)식에서 A_t 는 시간 t 에서의 코팅 막의 흡광도이며, A_0 는 초기 흡광도, A_1 는 최종 흡광도를 의미하며, k 는 광반응 속도 상수이다. 모든 조성의 코팅 막의 소색 반응 속도는 직선 형태의 1차 반응속도가 아닌, 곡선 형태의 2차 반응속도를 보여 줌으로써, 광 조사에 의해 형성된 6-NSP의 MC 구조가 SP 구조로 돌아오는 과정이 1차 속도를 따르는 MeOH계 보다는 빠름을 알 수 있었다[10]. 또한 용액 중의 EA양이 증가함에 따라 코팅 막의 소색속도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 전술한 바와 같이 EA의 양이 많을수록 MC의 구조가 더욱 불안정하므로, UV 조사 후의 소색 반응 속도가 더욱 빨라지기 때문으로 판단된다.

[0074] [실시예 2] 광변색성 코팅액의 제조

[0075] 실란커플링제인 글리시독시프로필 트리메톡시실란(glycidoxypopyl trimethoxysilane;GPTMS, 98%, Aldrich Chemical)과 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane;VTES, 98%, Aldrich Chemical)을 사용하여 에틸아세테이트(ethylacetate;EA, 99.5%, Samchun Chemical) 및 H_2O 와 반응시켜 sol-gel법에 의해 유-무기 혼성 용액을 합성하였다. 광 변색 물질로서 UV 조사 후에 높은 광 변색성을 보이는 spiropyran계 광 변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran (6-NSP, TCI)을 사용하였고, 6-NSP의 유-무기 혼성 용액과의 용해성을 향상시키기 위해 분산제로서 에틸아세테이트 (EA, 99.5%, Samchun Chemical)를 사용하였다.

[0076] 먼저 실란커플링제인 GPTMS와 VTES의 mole비를 다양하게 조절하여 (0.10:0, 0.09:0.01, 0.07:0.03, 0.05:0.05, 0.03:0.07, 0:0.10; 각 용액의 총량 0.10 mole) 6종류의 용액을 제조(표 2 참조)한 후, 이 용액들에 EA와 H_2O 의 양을 각각 0.40 mole씩 혼합하여 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 이 용액에 촉매인 HNO_3 0.001 mole을 첨가하고, 다시 5 h 동안 교반시킨 후 경화제인 에틸렌디아민(ethylene diamine;EDA, 99%, Aldrich Chemical) 0.005 mole을 첨가하여, 30 min 동안 교반시켜 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 그 후 EA 0.40 mole에 6-NSP 0.005 mole을 용해시킨 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가하고, 상온에서 30 min 동안 교반하여 최종 광 변색 코팅 용액을 제조하였다.

[0077] 앞에서 제조된 코팅 용액을 가지고 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅막을 형성하고 물성을 평가하였으며 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

[0078] [표 2]

시료명	GPTMS (mole)	VTES (mole)	코팅액 상태	코팅액의 점도(cp)	연필경도	접착력
G10V0	0.10	0	붉은색, 투명용액	-	-	-
G9V1	0.09	0.01	붉은색, 투명용액	2.0	1H	5B
G7V3	0.07	0.03	붉은색, 투명용액	1.8	HB	5B
G5V5	0.05	0.05	붉은색, 투명용액	1.6	1B	5B
G3V7	0.03	0.07	붉은색, 투명용액	1.5	2B	0B
G0V10	0	0.10	붉은색, 투명용액	-	-	-

[0079]

[0080]

표 2의 모든 조성의 코팅 용액은 연한 붉은색을 나타내었으며, 단독의 실란커플링제를 사용하였을 경우 (G10V0, G0V10) 코팅 용액은 PC 표면에 코팅 막을 형성하지 못했으나, GPTMS와 VTES의 2종의 실란커플링제 혼합물을 사용 시에는 (G9V1, G7V3, G5V5, G3V7) PC 표면에 코팅 막을 형성하였다. 표 2의 모든 조성에서 UV 조사 후의 코팅 막은 푸른색을 나타내었고, $\lambda_{\max}$ 를 나타내는 영역은 595 nm으로 동일하였다.

[0081]

표 2의 조성에 대한 코팅막의 단면 구조를 SEM으로 확인한 결과 G9V1, G7V3, G5V5, G3V7 시료의 경우 코팅 막의 두께는 각각 14.7, 6.9, 3.8, 1.1 μm 를 나타냈으며, GPTMS의 함유량이 증가함에 따라 코팅 막의 두께가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 표 2에 나타나듯이 코팅 용액 중의 GPTMS의 양이 증가됨에 따라 용액의 점도가 증가하기 때문으로 사료된다.

[0082]

코팅 막의 연필 경도는 G3V7, G5V5, G7V3, G9V1 시료에 대해, 각각 2B, 1B, HB, 1H로 GPTMS의 몰(mole) 조성이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 GPTMS의 함유량이 증가함에 따라 코팅 막의 두께가 두꺼워지는 영향과 GPTMS의 에폭시 관능기가 에틸렌디아민과 반응하여 형성하는 가교결합에 의한 것으로 추정된다. 코팅 막의 기재와의 부착력은 G9V1, G7V3, G5V5 시료에서는 5B의 좋은 부착력을 나타내었지만, G3V7 시료에서는 0B의 좋지 못한 부착력을 나타내었다. 이는 GPTMS 구조 내의 에폭시 관능기가 기재인 PC 시트 표면의 유기 관능기와 화학적 결합이 일어나 플라스틱 시트 위에 부착되는 역할을 하기 때문에, 코팅 용액 중에 GPTMS가 적정량 함유되었을 경우 좋은 부착력을 보이지만 GPTMS의 함유량이 적을 경우에는 부착력이 떨어지기 때문으로 판단된다.

[0083]

코팅한 막의 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관측한 모든 경우 제조된 코팅 막은 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다. 또한 투과율을 확인한 결과 표 1의 모든 조성에서 투과율은 90%로 기재인 PC의 투과율과 같았다.

[0084]

도 7은 표 2로 나타난 여러 조성의 코팅 막을 상온으로 유지된 암실에서 UV 광원 365 nm에서 2 min 동안 조사한 후에, 코팅 막들의 $\lambda_{\max}$ 에서 시간에 따른 소색 속도를 나타낸 그림이다. GPTMS의 mole조성이 증가함에 따라 초기 흡광도는 G3V7 시료의 0.60에서 G9V1 시료의 0.96으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 초기 흡광도 값이 반감기($\tau_{0.5}$)까지 감소되는 시간은 G3V7, G5V5, G7V3, G9V7 시료의 경우, 각각 27, 23, 16, 13 min으로 GPTMS의 mole조성이 증가함에 따라 소색 시간이 감소하는 경향을 보였다. 6-NSP의 MC 구조가 역반응에 의해 SP로 돌아갈 때, 극성이 작은 GPTMS에서의 MC구조가 VTES에서 보다 더욱 불안정하기 때문에 GPTMS의 mole조성이 증가함에 따라 소색 시간이 감소되는 것으로 사료된다.

[0085]

도 8의 (a)는 상온에서 365 nm의 UV 광원을 사용하여 2 min 동안 조사한 후 암실에서의 소색 반응에 대하여, 코팅 막의 $\lambda_{\max}$ (595 nm)에서의 시간에 따른 흡광도 변화를 측정한 다음, 소색 반응을 1차 반응으로 가정하여 시험예 1에 기재된 식(1)을 이용하여 코팅 막의 광반응 속도를 나타낸 그림이다. 모든 조성의 코팅 막은 UV 조사 후

10 min까지는 소색 속도가 곡선 형태의 2차 속도 식을 나타내어 소색 속도가 빠름을 알 수 있다. 반면에 10 min 이후에는 직선 형태의 1차 속도 식을 나타내어 소색 속도가 느려짐을 알 수 있다. 이는 UV 조사 직후 코팅 막의 MC구조는 매우 불안정하기 때문에 SP로의 역반응이 촉진되어 소색 시간이 빨라지지만, 시간이 지남에 따라 MC의 구조가 안정화되므로 역반응이 느려져 소색 시간이 느려지기 때문이다. 또한 도 8의 (b)는 도 8의 (a)에서 UV 조사 후 10 min 이후의 소색 반응의 광반응 속도 상수(k)를 구한 그림으로 G3V7, G5V5, G7V3, G9V7 시료에 대해, k는 각각 0.014, 0.015, 0.017, 0.022 s⁻¹로 GPTMS의 mole조성이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는 데, 이는 전술한 것처럼 극성이 작은 GPTMS의 비중이 코팅 용액 중에서 커지기 때문인 것으로 사료된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 스피로피란의 광조사에 의한 구조의 변화를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 광변색성 코팅액의 제조 공정도이다.

도 3은 광 변색 염료인 6-NSP가 용해된 용액에서 용매의 변화에 따른 흡광도의 차이를 도시한 것으로서 a)는 용매가 메탄올인 경우이고, b)는 용매가 에틸아세테이트인 경우를 나타낸 것이다.

도 4는 표 1에 나타낸 조성의 코팅 막들의 최대 흡광도 파장에서 코팅 막의 시간에 따른 소색 속도를 나타낸 그림이다.

도 5는 코팅 막의 전형적인 착색-소색과정을 나타낸 그림이다.

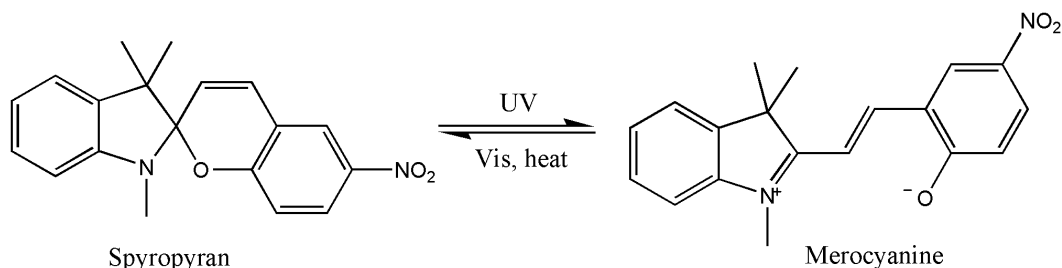
도 6은 표 1에 나타낸 조성의 코팅 막들의 UV 조사 후 암실에서의 소색반응에 대하여 광반응 속도를 나타낸 그림이다.

도 7은 표 2에 나타낸 조성의 코팅막에 대한 소색 속도를 나타낸 그림이다.

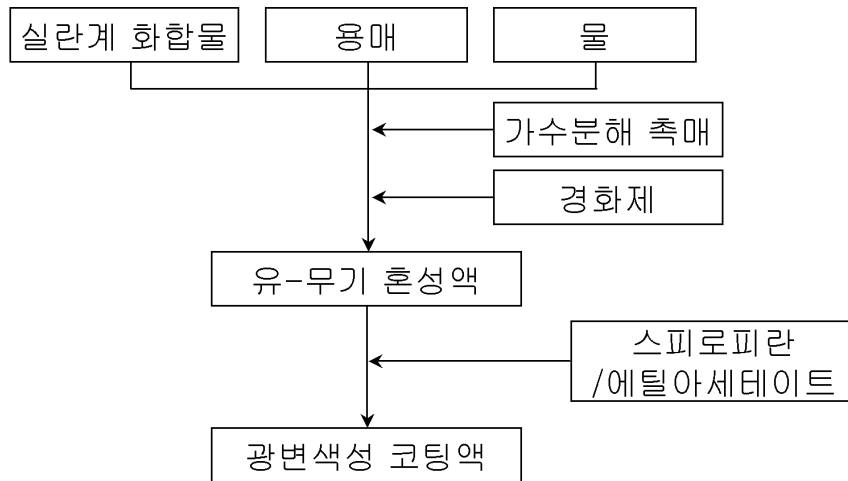
도 8은 표 2에 나타낸 조성의 코팅 막들의 UV 조사 후 암실에서의 소색반응에 대하여 (a)는 광반응 속도를 나타낸 것이고 (b)는 광반응 속도 상수(k)를 나타낸 것이다.

도면

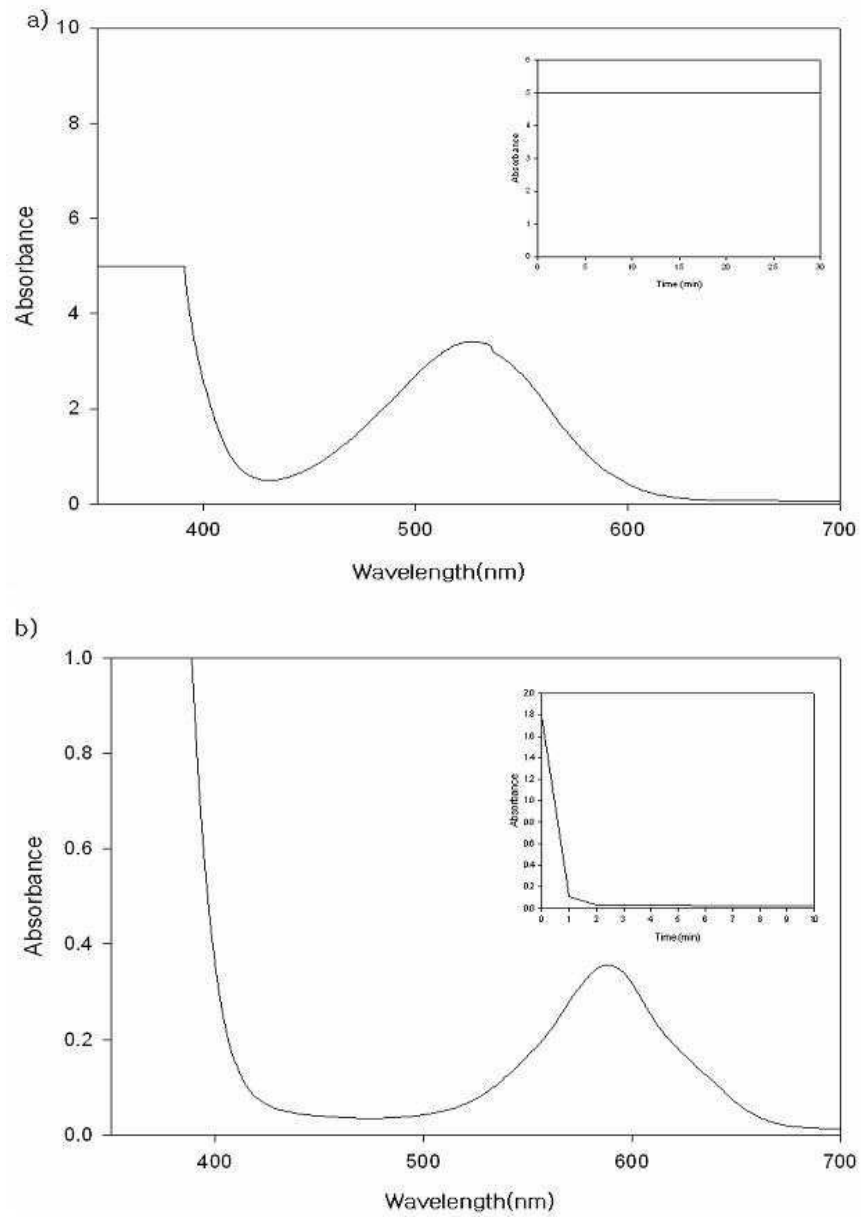
도면1



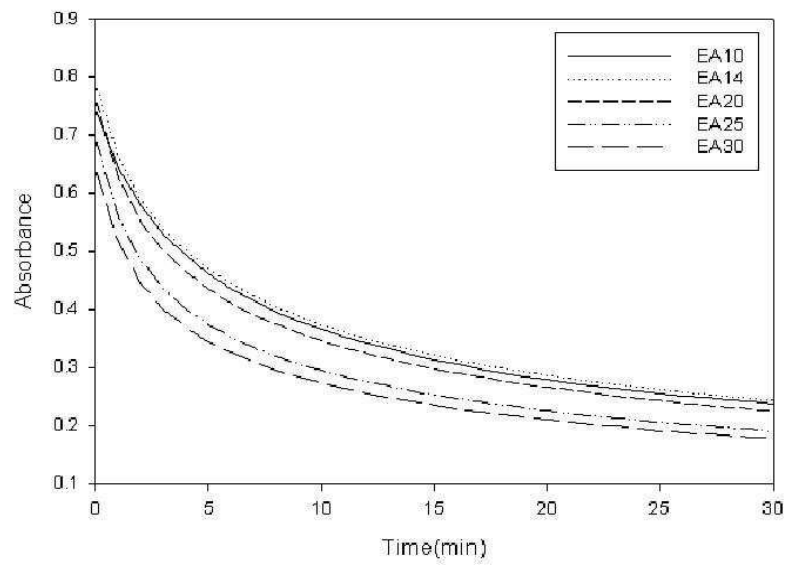
도면2



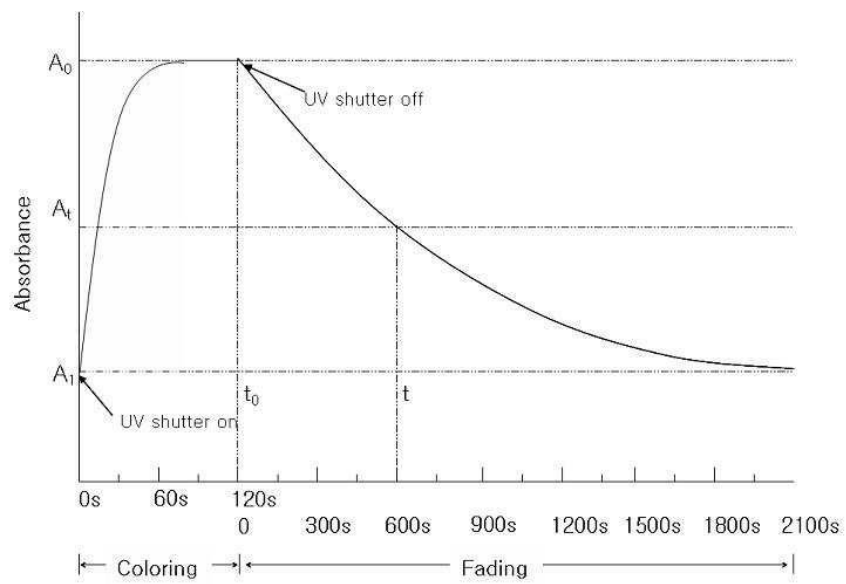
도면3



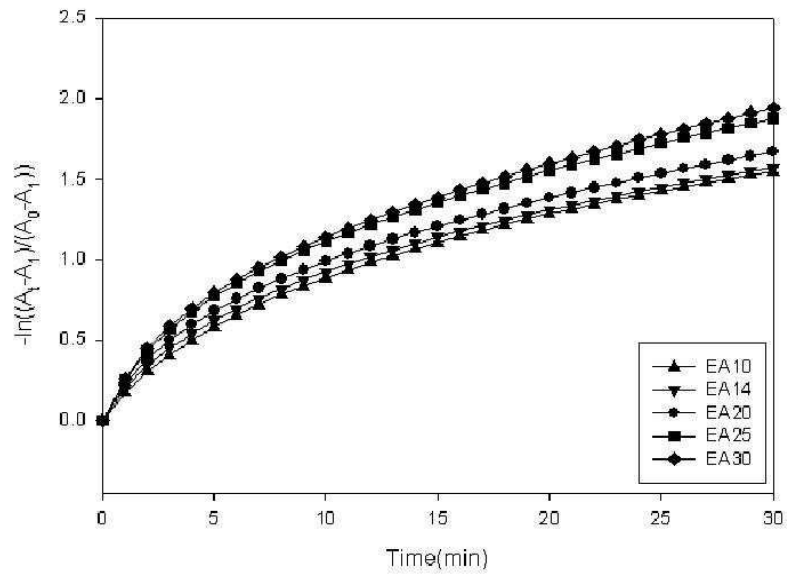
도면4



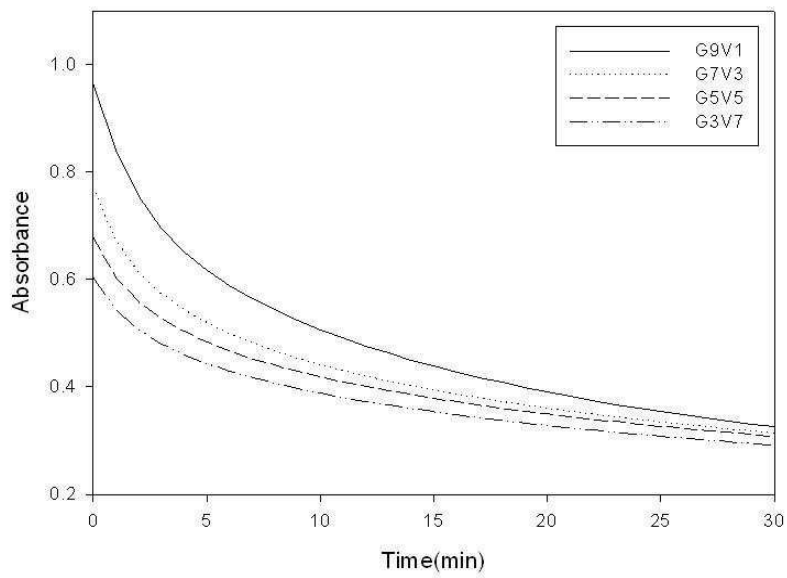
도면5



도면6



도면7



도면8

