



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0042267  
(43) 공개일자 2011년04월26일

(51) Int. Cl.  
C09D 183/02 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)  
C09D 1/00 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7029366  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월30일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2010년12월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/049205  
(87) 국제공개번호 WO 2010/033288  
국제공개일자 2010년03월25일  
(30) 우선권주장  
61/077,143 2008년06월30일 미국(US)

(71) 출원인  
에스티씨. 유엔엠  
미국 87106 뉴멕시코주 앨버커키 유니버시티 불러  
바드 에스이 801 스위트 101  
(72) 발명자  
키셀 데이비드 제이  
미국 87109 뉴 멕시코주 앨버커키 샌 페드론 4949  
아파트먼트 17  
브린커 찰스 제프리  
미국 87122 뉴 멕시코주 앨버커키 노스이스트 이  
글 네스트 드라이브 14  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

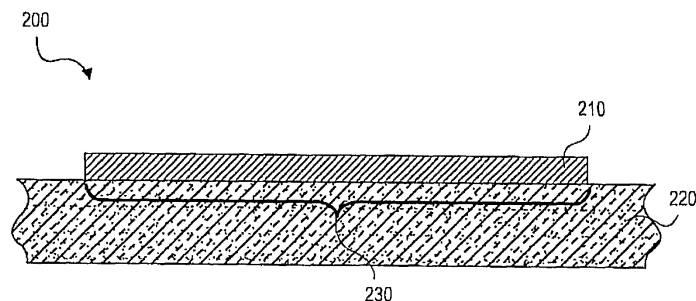
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 내구성 폴리머-에어로겔 기재의 초소수성 코팅 : 복합 재료

(57) 요약

폴리머-에어로겔 복합 코팅 및 이러한 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 포함하는 물품을 제공한다. 예시적인 물품으로는 표면을 포함하고, 상기 표면은 적어도 하나의 영역과, 이 적어도 하나의 영역에 걸쳐 배치되는 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 포함하며, 상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 적어도 약 140°의 물 접촉각 및 약 1°미만의 접촉각 히스테리시스를 가진다. 상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 폴리머 및 초고 물 성분 축매화 폴리실리케이트 에어로겔을 포함할 수 있고, 상기 폴리머-에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함한다.

대표도 - 도2



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 방법으로서,

초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계로서, 상기 초소수성 코팅 용액은 제 1 용매에 분산된 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 포함하며, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크를 포함하는 단계,

제 2 용매에 분산된 1 종 이상의 폴리머를 포함하는 폴리머 용액을 초소수성 코팅 용액에 첨가하여 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 형성하는 단계,

상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액에서 폴리머를 제 1 온도에서 용해시키는 단계, 및

폴리머-에어로겔 복합 코팅에서 폴리머가 에어로겔을 적시게 하도록, 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 제 1 온도에 유지하면서, 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 기재 표면에 도포함으로써 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계는,

제 3 용매, 적어도 하나의 알콕시 실란 전구체, 물 및 산을 사용하여 형성되는 초고 물 함량 산성 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔을 제공하는 단계로서, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함하며, 다수의 다공내에는 유체가 배치되고, 이 유체는 제 3 용매를 포함하는 단계,

상기 폴리실리케이트 에어로겔의 다수의 다공에 배치된 유체를 상기 제 3 용매와 혼합불가능한 제 4 용매로 교체하는 단계,

실릴화제를 사용하여 표면 작용기를 유도하여 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 형성하는 단계,

표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 초소수성 코팅 용액을 제 1 용매에서 형성하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 알콕시 실란 전구체는, 메틸트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 메타크릴록시프로필트리메톡시 실란, 메르캅토프로필트리메톡시 실란, 클로로프로필트리메톡시 실란, 브로모프로필트리메톡시 실란, 요오드프로필트리메톡시 실란 및 클로로메틸트리메톡시 실란으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 실란 화합물, 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란 및 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄을 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

실릴화제는, 트리메틸클로로실란, 트리클로로메틸실란, 트리클로로옥틸실란, 헥사메틸디실라잔, 및 적어도 1 종의 소수성 배위자를 가진 어떠한 반응성 실란 중 하나 이상을 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 제 3 용매는 제 1 용매와 동일한 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 폴리실리케이트 에어로겔의 다수의 다공에 배치된 제 3 용매를 제 4 용매로 교체하는 단계는,

- (a) 초고 물 함량 산성 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔을 파괴하여, 파괴된 겔을 형성하는 단계,
- (b) 상기 파괴된 겔에 적어도 약 30 분 동안 약 40℃ ~ 약 60℃ 범위의 온도에서 제 4 용매를 첨가하는 단계,
- (c) 상기 파괴된 겔로부터 과잉의 제 4 용매 및 제 3 용매를 제거하는 단계, 및
- (d) 상기 단계 b 및 c 를 적어도 3 번 반복하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 실릴화제를 사용하여 표면 작용기를 유도하여 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 형성하는 단계는,

트리메틸클로로실란, 트리클로로메틸실란, 트리클로로옥틸실란, 헥사메틸디실라잔, 및 적어도 1 종의 소수성 배위자를 가진 어떠한 반응성 실란 중 1 종 이상을 포함하는 실릴화제를 상기 폴리실리케이트 에어로겔에 점차적으로 첨가하는 단계,

약 6 시간 ~ 약 10 시간 동안 약 40℃ ~ 약 60℃ 범위의 온도에서 실릴화제에 폴리실리케이트 에어로겔을 저장하여 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 형성하는 단계, 및

과잉의 실릴화제를 제거하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 코팅 용액을 제 1 용매에서 형성하는 단계는,

상기 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 제 4 용매로 세척하는 단계,

상기 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 제 1 용매로 적어도 두 번 세척하는 단계, 및

상기 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔에 제 1 용매를 첨가하여 코팅 용액을 형성하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용매는 제 2 용매와 동일한 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머는, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(부틸메타크릴레이트), 폴리(테트-부틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(부틸 아크릴레이트), 폴리(테트-부틸 아크릴레이트), 폴리(퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트) 및 어떠한 적절한 비닐 폴리머 중 1 종 이상을 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계는,

딥 코팅, 브러시 코팅, 롤러 코팅, 분무 코팅, 스핀 코팅, 주조 및 유동 코팅 중 적어도 하나를 사용하여 폴리

머-에어로겔 혼합 용액을 도포하는 단계를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

## 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계는,

제 1 온도보다 높은 제 2 온도까지 기재를 가열하는 단계를 더 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

## 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 기재 표면은 금속, 규소 웨이퍼, 유리, 세라믹, 플라스틱 및 직물 중 적어도 하나를 포함하는 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조 방법.

## 청구항 14

적어도 하나의 영역을 가진 표면과,

상기 적어도 하나의 영역에 걸쳐 배치되는 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 포함하는 물품으로서,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 1 종 이상의 폴리머 및 초고 물 함량 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔을 포함하고, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함하며,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 적어도 약  $140^\circ$  의 물 접촉각 및 약  $1^\circ$  미만의 접촉각 히스테리시스를 가지는 물품.

## 청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 실릴화제는 트리메틸클로로실란, 트리클로로메틸실란, 트리클로로옥틸실란, 헥사메틸디실라잔, 및 적어도 1 종의 소수성 배위자를 가진 어떠한 반응성 실란 중 하나 이상을 포함하는 물품.

## 청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 폴리머는, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(부틸메타크릴레이트), 폴리(테트-부틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(부틸 아크릴레이트), 폴리(테트-부틸 아크릴레이트), 폴리(퍼플루오로 옥틸 메타크릴레이트) 및 어떠한 적절한 비닐 폴리머 중 1 종 이상을 포함하는 물품.

## 청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 표면은 금속, 규소 웨이퍼, 유리, 세라믹, 플라스틱 및 직물 중 적어도 하나를 포함하는 물품.

## 청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 폴리머는 약 5 부피% ~ 약 50 부피% 양으로 폴리머-에어로겔 복합 코팅에 존재할 수 있는 물품.

## 청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 약 1800 시간 또는 그 이상에 대하여 내부식성을 나타내는 물품.

## 청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 자가 세척면, 반사 방지 코팅, 동결 방지 코팅, 성에 제거 코팅, 항균 코팅, 방오 코팅, 및 물 환경에서의 항력 저감 코팅 중 적어도 하나에 대해서 사용되는 물품.

## 청구항 21

제 14 항에 있어서,

상기 장치는 안테나, 창문, 자동차, 비행기, 빌딩, 식물, 보트, 물속에 부분적으로 및/또는 완전히 가라앉는 구조물 중 적어도 하나를 포함하는 물품.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 정부의 권리

[0002] 본 발명은, Sandia Corporation 과 미국 에너지부간의 협약 DE-AC04-94AL85000, 및 미국 공군 과학연구소 (U.S. Air Force Office of Scientific Research) 에 의해 수여된 협약 FA9550-06-C-0033 하에서 정부 지원에 의해 개발되었다. 미국 정부는 본 발명의 일정한 권리를 갖는다.

[0003] 관련 출원

[0004] 본 출원은, 2008년 6월 30일 출원된 미국 가특허 출원 일련번호 제61/077,143 호에 대해 우선권 주장하며, 그 전체가 본 명세서에 참조로서 인용된다.

[0005] 본 발명의 과제는 보호 코팅, 보다 자세하게는 폴리머-에어로겔 복합재에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0006] 에어로겔은 최대 99% 까지의 다공률을 가진 유일한 고형물이다. 이러한 많은 다공은 에어로겔에 다수의 유용한 특성을 부여하며, 이러한 특성은 높은 표면적, 낮은 굴절률, 낮은 유전 상수, 낮은 열손실 계수 및 낮은 음향 속도를 포함한다. 하지만, 종래의 초임계 에어로겔의 처리는 에너지 집약적이고 또한 종래의 에어로겔에서는 내구성이 부족하기 때문에, 이러한 에어로겔의 가능성은 일반적으로 실현되지 않았다. 더욱이, 대부분의 초소수성 코팅은, 환경적으로 친화적이지 않을 수 있고 또한 제조 비용이 효율적이지 않을 수 있는 불소를 포함한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 그리하여, 종래 기술의 상기 문제점과 다른 문제점을 해결하고 또한 내구적이며 값싼 초소수성 폴리머-에어로겔 코팅을 제공할 필요가 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 다양한 실시형태에 따라서, 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 방법이 있다. 이러한 방법은 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 초소수성 코팅 용액은 제 1 용매에 분산된 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 포함하며, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제 (silylating agent) 로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크를 포함한다. 상기 방법은, 또한 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 형성하도록, 제 2 용매에 분산된 1 종 이상의 폴리머를 포함할 수 있는 폴리머 용액을 초소수성 코팅 용액에 첨가하는 단계와, 제 1 온도에서 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액에서 폴리머를 용해시키는 단계를 포함한다. 이러한 방법은, 폴리머-에어로겔 복합 코팅에서 폴리머가 에어로겔을 적시게 하도록, 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 제 1 온도에 유지하면서, 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 기재 표면에 도포함으로써 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0009] 다양한 실시형태에 따라서, 표면을 포함하는 물품 (article) 이 있으며, 상기 표면은 적어도 하나의 영역과, 이 적어도 하나의 영역에 걸쳐 배치되는 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 포함하며, 상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 폴리머 및 초고 물 함량 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔을 포함할 수 있고, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함하며, 상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅은 적어도 약 140° 의 물 접촉각 및 약 1° 미만의 접촉각 히스테리시스를 가진다.
- [0010] 실시형태의 추가의 장점은 이하 설명부에서 부분적으로 설정되며 또한 설명으로부터 부분적으로 명백하거나, 본원의 실시예에 의해 습득될 수 있다. 이러한 장점은 첨부된 청구범위에서 특별히 지적인 요소 및 결합에 의해 실현되고 또한 달성된다.
- [0011] 진술한 일반적인 설명 및 이하의 상세한 설명 둘 다는 예시적이고 또한 단지 설명을 위한 것으로 청구된 바와 같이 본원을 한정하는 것은 아니다.
- [0012] 본 명세서의 일부에 포함되고 또한 이를 구성하는 첨부된 도면은 본원의 실시형태를 도시하고 또한 설명부와 함께 본원의 원리를 설명하는데 사용된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1 은 본원의 교시에 따른 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 방법을 도시한 도면, 및  
도 2 는 본원의 교시에 따른 예시적인 물품의 일부의 개략적인 단면도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본원의 실시형태에 대하여 자세히 설명되고, 이러한 실시형태의 예가 첨부된 도면에 도시되어 있다. 가능하다면, 도면 전체에서 동일한 도면 부호는 동일하거나 유사한 부분을 지칭하는데 사용된다.
- [0015] 본원의 광범위한 범위를 설정하는 수치 범위 및 파라미터는 대략적임에도 불구하고, 특정 예에 설정된 수치값은 가능한 한 정확하게 기재된다. 하지만, 어떠한 수치값은, 본래, 각각의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로 인해 불가피한 어떠한 에러를 포함한다. 더욱이, 본원에 기재된 모든 범위는 본원에 포함되는 어떠한 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "10 미만" 의 범위는 0 의 최소값 및 10 의 최대값 (포함) 사이의 어떠한 모든 하위 범위를 포함할 수 있고, 즉 어떠한 모든 하위 범위는 0 과 동일하거나 그보다 큰 최소값과 10 과 동일하거나 그 미만의 최대값, 예를 들어 1 ~ 5 를 가진다. 어떠한 경우에, 파라미터를 설명함에 따라 수치값이 음의 값이 될 수 있다. 이러한 경우에, "10 미만" 으로 기재된 범위의 예시적인 값은 음의 값, 예를 들어 -1, -2, -3, -10, -20, -30 등을 가정할 수 있다.
- [0016] 본원에 사용된 바와 같이, "소수성의" 또한 "소수성" 이라는 용어는 대략 85° 이상의 물 접촉각을 가진 표면 (예를 들어, 코팅 표면) 의 젖음성 (wettability) 을 말한다. "초소수성의" 또한 "초소수성" 이라는 용어는, 대략 150° 이상의 물 접촉각 및 매우 낮은 접촉각 히스테리시스 ( $\Delta\theta = \theta_A - \theta_B < 1$ ) 를 가진 표면 (예를 들어, 코팅 표면) 의 젖음성을 말한다. 통상적으로, 소수성 표면에서, 예를 들어 2 mm 직경의 물 적하물이 방울이지만 표면이 적절하게 경사지면 표면을 흐르지 않는다. 표면이 경사짐에 따라, 상기 적하물의 내리막 측에서의 젖음각은 증가하고, 오르막측에서의 젖음각은 감소한다. 전진하는 (내리막) 경계면이 다음의 고정물 표면의 증가분으로 전방으로 밀기 어렵고 또한 후퇴하는 (오르막) 경계면이 고정물 표면에서 조금 가는 것이 어렵기 때문에, 상기 적하물은 정지되거나 또는 그 장소에 고정되는 경향이 있다. 전진하는 접촉각과 후퇴하는 접촉각간의 차가 1° 미만이면, 소수성 표면은 낮은 접촉각 히스테리시스를 가지는 것으로 기재되어 있다.
- [0017] 본원의 교시의 다양한 실시형태에 따라서, 도 1 에서는 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 예시적인 방법 (100) 을 도시하고, 예를 들어 예시적인 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210) 이 도 2 에 도시되어 있다. 상기 방법 (100) 은 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계 (101) 를 포함할 수 있다. 초소수성 코팅 용액은 제 1 용매에 분산된 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 포함할 수 있고, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크를 포함한다.
- [0018] 다양한 실시형태에서, 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계 (101) 는, 제 3 용매, 적어도 하나의 알콕시 실란 전구체, 물 및 산을 사용하여 형성되는 초고 물 함량 산성 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔을 제공하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3 차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함한다. 다양한 실시형태에서, 다수의 다공내에는 유체가 분산될 수 있다. 예시적인 유체는, 제 1 용매, 알콕시 실란의 산성 촉매화 가수분해의 1 종 이상의 반응 생성물, 및 예를 들어 알콕시 실란 전

구체 등의 미반응 물질을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0019] 다양한 실시형태에서, 알콕시 실란 전구체는, 예를 들어  $(R')_xSi(OR)_{4-x}$  의 일반식을 가진 유기적으로 개질된 실란 모노머일 수 있고,  $x$  는 1 또는 2 이고,  $R$  및  $R'$  은 동일하거나 상이할 수 있으며 또한 예를 들어 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴기 또는 이들의 조합 등의 유기물기 (organic group) 를 포함할 수 있다. 알콕시 실란 전구체는, 메틸트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 메타크릴록시프로필트리메톡시 실란, 메르캅토프로필트리메톡시 실란, 클로로프로필트리메톡시 실란, 브로모프로필트리메톡시 실란, 요오드프로필트리메톡시 실란 및 클로로메틸트리메톡시 실란을 포함하는 1 종 이상의 실란 화합물, 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란 및 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄올을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 실시형태에서, 제 3 용매는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 및 물과 적어도 부분적으로 혼합가능한 어떠한 유기 용매 등의 어떠한 적절한 액체일 수 있다. 다른 실시형태에서, 산은, 예를 들어 1.0 N 염산 및 수소 이온의 어떠한 공급원 등의 어떠한 적절한 산일 수 있다.

[0020] 어떠한 실시형태에서, 초고 물 함량 촉매화 폴리실리케이트 에어로겔은, 알콕시 실란 전구체에 대한 물의 물비가 약 10 ~ 약 80 범위일 수 있고 또한 이러한 범위는 '초고 물' 함량의 특징을 유도할 수 있도록, 제 3 용매, 적어도 1 종의 알콕시 실란 전구체, 물 및 산을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 알콕시 실란 전구체에 대한 물의 물비는 약 80 보다 클 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리실리케이트 에어로겔은, 먼저 제 3 용매를 알콕시 실란 전구체에 첨가한 후 반응 혼합물을 형성하도록 물 및 산을 첨가함으로써 형성될 수 있다. 그 후, 이 반응 혼합물은 교반되어 대략 1 일 ~ 대략 90 일 기간 동안 약 15°C ~ 약 80°C 범위의 온도에 배치될 수 있고, 일부 경우에 있어서, 상기 반응 혼합물을 대략 3 일 ~ 대략 10 일 기간 동안 약 40°C ~ 약 60°C 범위의 온도에 배치한다. 반응이 완료되면, 폴리실리케이트 에어로겔은 오히려 굳어질 수 있고 또한 제 3 용매가 사용됨에 따라 투명체에서 불투명체로의 외관을 가질 수 있다. 폴리실리케이트 에어로겔은 이 단계에서 유리화 (loose) 되지 말아야 하고; 반응 용기의 바닥을 두드림으로써 폴리실리케이트 에어로겔 전체의 반향 (reverberation) 을 유발한다. 과잉의 물 및 더 높은 레벨의 산성 촉매는 합성의 가수분해부가 공정을 지배하고 또한 응축을 제한하게 할 수 있도록 한다. 미국특허출원공개 제 20080113188 호 및 2007년 5월 "Mechanical property characterization of sol-gel derived nanomaterials using an acoustic wave technique" 이라는 제목의 David J. Kissel 의 Master's thesis 에는, 실리카 겔을 형성하는 졸-겔 방법이 자세히 기재되어 있고, 이 문헌은 그 전체가 본원에 참조되었다.

[0021] 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계 (101) 는 또한 폴리실리케이트 에어로겔의 다수의 다공에 배치된 유체를 제 4 용매로 교체하는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리실리케이트 에어로겔은, 파괴된 겔에 제 2 용매를 첨가하기 전에 파괴된 겔을 형성하도록 파괴될 수 있다. 제 3 용매와 혼합불가능한 어떠한 적절한 용매, 예를 들어 헥산이 제 4 용매로 사용될 수 있다. 제 4 용매에서 파괴된 겔은 용매를 교체할 수 있도록 적어도 약 30 분 동안 약 40°C ~ 약 60°C 범위의 온도에 유지될 수 있다. 또한, 마지막으로, 과잉의 제 4 용매 및 유체는 파괴된 겔로부터 제거될 수 있다. 상기 단계들은 폴리실리케이트 에어로겔의 다수의 다공에 배치된 대부분의 유체를 교체하도록 적어도 한번, 바람직하게는 3 번 반복될 수 있다. 약 10°C 미만의 온도에서 냉간 저장부에 저장되기 전에, 상기 폴리실리케이트 에어로겔에는 새로운 제 4 용매가 첨가될 수 있다. 하지만, 일부 경우에 있어서, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실온에서 긴 수명을 가질 수 있기 때문에, 이 폴리실리케이트 에어로겔은 실온에서 새로운 제 4 용매에 저장될 수 있다.

[0022] 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계 (101) 는, 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 형성하도록, 1 종 이상의 실릴화제를 사용하여 폴리실리케이트 에어로겔의 표면 작용기를 유도하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리실리케이트 에어로겔의 표면 작용기를 유도하는 단계는, 실릴화 반응이 원래 발열반응이기 때문에 폴리실리케이트 에어로겔에 첨가하는 실릴화제를 점차적으로 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 실릴화제로서 예를 들어, 트리메틸클로로실란, 트리클로로메틸실란, 트리클로로옥틸실란, 헥사메틸디실라잔, 및 적어도 1 종의 소수성 배위자를 가진 어떠한 반응성 실란 등의 어떠한 적절한 실란이 사용될 수 있다. 실릴화 반응은 용매의 비등 (bubbling) 을 유발하고, 이러한 비등이 중지되자마자, 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 형성하도록 폴리실리케이트 에어로겔은 약 6 시간 ~ 약 10 시간 동안 약 40°C ~ 약 60°C 범위의 온도에서 실릴화제에 저장될 수 있고, 과잉의 실릴화제는 제거될 수 있다. 어떠한 특정 이론에 구속하려는 것은 아니지만, 제 2 용매는, 예를 들어 폴리실리케이트 에어로겔의 표면 히드록실 일부 (moieties) 등의 표면 작용기와 반응하기 위해 실릴화제의 운반을 보조하는 것으로 여겨진다.

[0023] 초소수성 코팅 용액을 제공하는 단계 (101) 는 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 코팅 용액을 제 1 용매에



서 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 제 1 용매의 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 코팅 용액은, 먼저 과잉의 제 4 용매로 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 세척하고 또한 코팅 용액을 형성하도록 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔에 제 1 용매를 첨가하기 전에 제 1 용매로 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 적어도 2 번 세척함으로써 형성될 수 있다. 어떠한 실시형태에서, 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔은 덩어리를 파괴하도록 고주파로 분해될 수 있고 또한 제 1 용매에 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 재분산시킬 수 있다. 어떠한 적절한 제 1 용매, 예를 들어 에탄올 등이 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 제 1 용매는 제 3 용매와 동일할 수 있다. 이 외에도, 제 1 용매는 제 3 용매와 상이할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 초소수성 코팅 용액의 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔은 약 0.1 wt% ~ 약 30 wt% 범위, 다른 경우에는 약 0.5 wt% ~ 약 10 wt% 의 농도를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 제 1 용매는 제 3 용매와 동일할 수 있다.

[0024] 도 1 로 다시 돌아가보면, 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 방법 (100) 은, 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 형성하도록 초소수성 코팅 용액에 폴리머 용액을 첨가하는 단계 (102) 를 포함할 수 있고, 상기 폴리머 용액은 제 2 용매에 분산된 1 종 이상의 폴리머를 포함할 수 있다. 에어로겔 매트릭스와 결합될 수 있고 또한 구조적 보강을 제공할 수 있는 어떠한 적절한 폴리머가 폴리머-에어로겔 혼합 용액의 형성시에 사용될 수 있다. 예시적인 폴리머로는 어떠한 적절한 코폴리머, 호모폴리머 또는 1 종 이상의 폴리머의 폴리머 혼합물일 수 있고, 폴리머로는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(부틸메타크릴레이트), 폴리(테트-부틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(부틸 아크릴레이트), 폴리(테트-부틸 아크릴레이트), 폴리(퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트) 및 어떠한 적절한 비닐 폴리머를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 툴루엔, 아세톤, 크실렌 및 에틸 아세테이트 등의 어떠한 적절한 제 2 용매가 폴리머를 용해시키는데 사용될 수 있다. 일부 경우에, 제 2 용매는 단일의 용매보다는 용매 시스템일 수 있다. 폴리머 용액의 폴리머는, 폴리머 유형, 폴리머의 분자량, 폴리머의 분자량 분포 등 (이에 한정되지 않음) 을 포함하는 다양한 인자에 따른 어떠한 적절한 농도를 가질 수 있다. 일부 경우에, 폴리머 용액의 폴리머는 약 1 wt% ~ 약 50 wt% 초과 범위, 다른 경우에는 약 5 wt% ~ 약 50 wt% 의 농도를 가질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 초소수성 코팅은 다량으로 존재할 수 있고, 폴리머 용액은 소량으로 존재할 수 있으며, 다량이라는 것은 약 0.5 이상의 체적 분율을 말하며, 소량이라는 것은 약 0.5 미만의 체적 분율을 말한다. 일부 경우에, 초소수성 코팅 용액에는, 약 0.05 ~ 약 0.25 의 체적 분율, 다른 경우에는 약 0.1 ~ 약 0.15 의 체적 분율로 폴리머 용액이 첨가될 수 있다. 하지만, 폴리머 용액은 어떠한 소망하는 양으로 초소수성 코팅 용액에 첨가될 수 있다.

[0025] 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 제조하는 방법 (100) 은, 또한 제 1 온도에서 폴리머-에어로겔 혼합 용액에 폴리머를 용해시키는 단계 (103) 와, 폴리머가 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 에어로겔을 적시도록, 제 1 온도에서 또는 제 1 온도보다 높은 온도에서 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 유지하면서 기재 표면에 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 도포함으로써 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계 (104) 를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 제 1 온도에서 폴리머-에어로겔 혼합 용액에 폴리머를 용해시키는 단계는, 폴리머가 용해될 때까지 제 1 온도에서 교반함에 따라 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 제 1 온도는 적어도 약 100℃, 다른 경우에는 적어도 약 50℃ 일 수 있고, 일부 다른 경우에는 적어도 약 실온일 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리머-에어로겔 혼합 용액은, 예를 들어 딥 코팅, 브러시 코팅, 롤러 코팅, 분무 코팅, 스핀 코팅, 주조 및 유동 코팅 등의 어떠한 적절한 기법을 사용하여 기재 표면에 도포될 수 있다. 예를 들어, 금속, 규소 웨이퍼, 유리, 세라믹, 플라스틱 및 직물 등의 어떠한 적절한 재료가 기재 표면에 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 폴리머-에어로겔 복합 코팅을 형성하는 단계 (104) 는 제 1 온도보다 높은 제 2 온도로 기재를 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 어떠한 실시형태에서, 제 2 온도는 약 50℃ ~ 약 300℃ 의 범위, 일부 경우에는 약 100℃ ~ 약 250℃ 범위일 수 있다. 하지만, 일부 실시형태에서, 폴리머 성분이 잘 분산되어 에어로겔 매트릭스에서 젖게 되면, 제 2 온도에서 기재를 가열하는 것은 필요하지 않을 수 있다. 더욱이, 제 2 온도까지 가열하는 것은, 제 2 용매, 폴리머, 폴리머 성분 등 (이에 한정되지 않음) 을 포함하는 다양한 요인에 따른다.

[0026] 어떠한 특정 이론에 구속하려는 것은 아니지만, 폴리머-에어로겔 혼합 용액의 처리시, 폴리머 및 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔은 가열전에 상 분리를 생성하도록 함께 혼합되는 것으로 여겨진다. 약 50℃ ~ 약 300℃ 범위로 가열함으로써, 폴리머가 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔을 코팅/적시게 된다. 더욱이, 증착시 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 조도가 유지됨으로써, 표면 유도 폴리실리케이트 에어로겔의 초소수성을 유지할 수 있다. 너무 많은 폴리머를 가짐으로써, 물 접촉각이 폴리머의 접촉각에 근접하게 될 수 있다.



[0027] 도 2에서는 본원의 교시의 다양한 실시형태에 따라서 예시적인 물품 (200)의 일부의 단면을 개략적으로 도시한다. 예시적인 물품 (200)은, 적어도 하나의 영역 (230)을 가진 표면 (220)과, 상기 적어도 하나의 영역 (230)에 걸쳐 배치되는 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)을 포함할 수 있으며, 상기 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 적어도 약 140°의 물 접촉각 및 약 1°미만의 접촉각 히스테리시스를 가질 수 있다. 금속, 규소 웨이퍼, 유리, 세라믹, 플라스틱 및 직물 (이에 한정되지 않음)을 포함하는 어떠한 적절한 재료가 표면 (220)의 적어도 하나의 영역 (230)에 대하여 사용될 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (220)은 1종 이상의 폴리머 및 초고 물 함량 산성 촉매화 폴리실리케이트 겔을 포함할 수 있고, 상기 폴리실리케이트 에어로겔은 실릴화제로 유도되는 표면 작용기를 가진 실리카 입자의 3차원 네트워크 및 다수의 다공을 포함할 수 있다. 에어로겔 매트릭스와 결합할 수 있고 또한 구조적 보강을 제공할 수 있는 어떠한 적절한 폴리머는, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)에 사용될 수 있다. 예시적인 폴리머는, 어떠한 적절한 코폴리머, 호모폴리머 또는 1종 이상의 폴리머의 폴리머 혼합물일 수 있고, 폴리머로는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(부틸메타크릴레이트), 폴리(테트-부틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(부틸 아크릴레이트), 폴리(테트-부틸 아크릴레이트), 폴리(페플루오로옥틸 메타크릴레이트) 또는 어떠한 적절한 비닐 폴리머를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 예시적인 실릴화제로는, 트리메틸클로로실란, 트리클로로메틸실란, 트리클로로옥틸실란, 헥사메틸디실라잔, 및 적어도 1종의 소수성 배위자를 가진 어떠한 반응성 실란을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 어떠한 적절한 양으로 1종 이상의 폴리머를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 폴리머는 약 5 부피% ~ 약 50 부피%의 양으로 폴리머-에어로겔 복합 코팅에 존재할 수 있다. 하지만, 폴리머는 폴리머-에어로겔 복합재의 에어로겔 성분의 작용면 조도를 여전히 유지할 수 있는 어떠한 적절한 양으로 폴리머-에어로겔 복합 코팅에 존재할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 약 0.2  $\mu\text{m}$  ~ 약 3  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 본원에 기재된 바와 같이 예시적인 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 약 600 nm에서 약 1.0 ~ 약 1.2 범위의 낮은 굴절률을 가질 수 있고 또한 선택적으로 투명할 수 있다.

[0028] 어떠한 실시형태에서, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 약 1800 시간 또는 그 이상에 대하여 내부식성을 가질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 예시적인 물품 (200)으로는, 안테나, 창문, 자동차, 비행기, 빌딩, 직물, 보트, 물속에 부분적으로 및/또는 완전히 가라앉는 구조물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않고, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 자가 세척면, 반사 방지 코팅, 결빙 방지 코팅, 성에 제거 코팅, 항균 코팅, 방오 코팅, 및 물 환경에서의 항력 저감 코팅 (이에 한정되지 않음)을 포함하는 광범위한 적용에 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 개시된 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 결빙 형성을 방지하기 위해 비행기 날개에 적용될 수 있다.

[0029] 일반적으로, 본원에 기재된 바와 같이 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 다른 초소수성 재료의 모든 이점을 제공하지만, 종래의 에어로겔보다 내마멸성을 포함하는 내구성을 보다 더 제공한다. 더욱이, 본원의 개시물 중 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)은 비용이 덜 들고 또한 생물학적 적용시 안전하다. 또한, 본원에 개시된 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210)의 제조시 플루오로-알킬 실란 및 유사한 플루오르화 시약을 사용하지 않음으로써, 폴리머-에어로겔 복합 코팅 (210) 및 그의 제조 방법 (100)은 환경 친화적이다.

[0030] 실시예가 이하 본원에 기재되어 있고 또한 상기 기재의 실시예에 사용될 수 있는 반응물의 상이한 양과 유형 및 반응 조건을 설명한다. 하지만, 상기 기재는 실시예에 사용된 바와 다른 반응물의 양과 유형 및 반응 조건으로 실시될 수 있고 또한 최종 장치는 다양한 상이한 특성을 가지며 전술한 기재 및 이하에 기재된 바에 따라서 사용함을 이해할 수 있다.

# [0031] 실시예 1 : 폴리머-에어로겔 복합재용 중합 성분, 폴리(메틸 메타크릴레이트)의 제조

[0032] 캡이 없는 약 25 ml 신틸레이션 (scintillation) 유리병에 폴리머, 폴리(메틸 메타크릴레이트)가 제조되었다. 메틸 메타크릴레이트는 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 및 연쇄 이동제로서 도데칸테티올 (dodecanethiol)을 사용하여 열적으로 중합되어 최종 분자량 분포를 왜곡시켰다. 폴리머 제조에 사용된 시약의 중량 비율은 표 1에 기재되어 있다.

표 1

| 재료명                 | 중량 비율    |
|---------------------|----------|
| 메틸 메타크릴레이트          | 0.982800 |
| 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) | 0.009828 |
| 도데칸에티올              | 0.007371 |

[0033]

[0034]

상기 사약의 완전 혼합 후에, 상기 용액은 약 170℃ 의 온도에서 고온 플레이트에 설정되었다. UV-경화를 위해, 대략 동일한 중량 비율의 광개시제가 사용되었고, 탈가스 (out gassing) 이후에 질소 퍼지를 실시하였다. 중합 후에, 상기 폴리머는 톨루엔에 용해된 후 잔류 모노머를 제거하기 위해 에탄올에서 여과 및 석출되었다. 에탄올을 제거한 후, 이 폴리머는 약 10 중량% 로 톨루엔에 다시 용해되었다. 그 후, 이 용액은 초소수성 코팅 용액에 첨가되어 복합 재료를 생성하게 되었다.

[0035]

실시예 2 : 초소수성 코팅 용액의 형성

표 2

| 재료명                 | 부피 비율          | 100mL 겔 부피에 대한 |
|---------------------|----------------|----------------|
| 에탄올                 | 0.0832 vol/vol | 8.32mL         |
| 테트라메틸오르소실리케이트(TMOS) | 0.0989 vol/vol | 9.89mL         |
| 탈이온수                | 0.8155 vol/vol | 81.55mL        |
| 1.0N 염산 (HCl)       | 0.0024 vol/vol | 0.24mL         |

[0036]

[0037]

리스트에 있는 순서대로 표 2 에 주어진 시약을 조합하였다. 반응 혼합물을 교반하였고 대략 120 시간의 기간 동안 약 50℃ 에 배치하였다. 반응이 완료되면, 겔이 형성되었다. 이러한 겔은 불투명한 외관을 가지며 또한 보다 더 단단해졌다. 깨끗한 도구 (예를 들어, 교반 로드, 스패츨라 등) 로 상기 겔을 파괴하고, 반응 용기에서 상기 파괴된 겔에 대략 100 ml 의 hexanes 을 첨가하였다. 약 50℃ 에서 적어도 30 분간 용매를 교환하게 하였다. 용매 교환 기간 이후에, 유리 피펫 및/또는 시린저로 과잉의 hexanes 을 제거하였고 적어도 한번 이상 hexanes 세척을 반복하였다. 과잉의 hexanes 을 배출한 후에, 상기 겔을 새로운 hexanes 에 냉간 저장하여 배치하였다. 이러한 반응의 발열 특성으로 인해, 겔에 약 8 ml ~ 약 12 ml 증가하여 대략 50 ml 의 트리메틸클로로실란 (TMCS) (또한 클로로트리메틸실란이라고 함) 을 점차적으로 첨가하였다. 비등이 중단되자마자, 반응 용기는 폐쇄되어 적어도 약 8 시간 동안 약 50℃ 에 배치되었다. 유리 피펫으로 과잉의 TMCS 를 제거하였고, 과잉의 hexanes (대략 100 ml) 으로 세척되었다. 적어도 한번 이상 hexanes 의 세척을 반복하였다. 과잉의 hexanes 을 제거한 후에, hexanes 으로 실시한 바대로, 과잉의 에탄올 (대략 100 ml) 로 세척되었고, 용액 제조 전에 적어도 한번 이상 에탄올 세척을 반복하였다. 마지막 세척 단계에서 과잉의 에탄올을 제거하였고, 초소수성 코팅의 소망하는 두께에 대하여 적절한 부피로 에탄올을 첨가하였다.

[0038]

실시예 3 : 폴리머-에어로겔 복합 코팅의 제조

[0039]

약 25 ml 의 신틸레이션 유리병에서, 약 0.8696 의 부피 비율로 실시예 2 의 초소수성 코팅 용액을 첨가하였다. 실시예 2 의 초소수성 코팅 용액에 약 0.1304 의 부피 비율로 실시예 1 의 폴리머/톨루엔 용액을 첨가하여 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 형성하였다. 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 약 50℃ 까지 가열하였고 폴리머가 용해될 때까지 교반하였다. 에어로겔 매트릭스내에서 폴리머의 적절한 분산을 보장하도록 상기 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 50℃ 에 유지하면서 이 폴리머-에어로겔 혼합 용액을 기재 표면에 도포하였다. 코팅

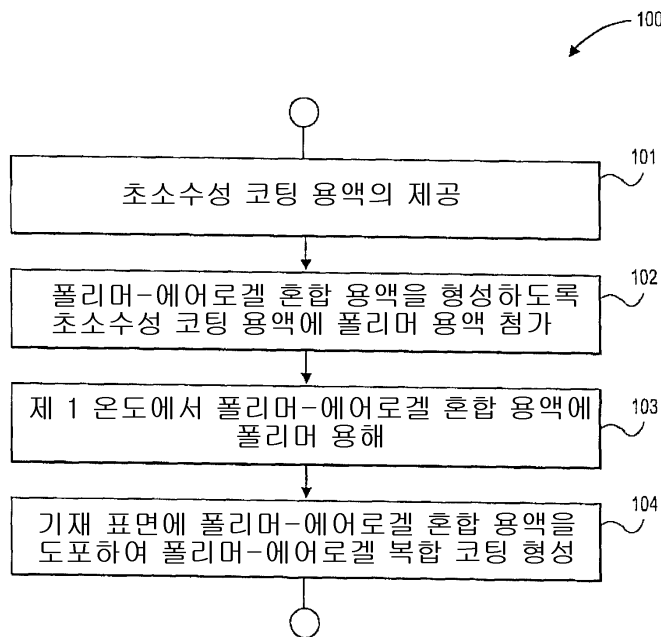
후에, 상기 기재를 적어도 약 2 분 동안 약 180℃ ~ 약 200℃ 범위의 온도에서 가열하여 약 144 nm 의 두께를 가진 폴리머-에어로겔 복합 필름을 형성하였다. 약 159.40° 및 159.30° 의 물 접촉각을 나타내는 폴리머-에어로겔 복합 필름이다. 파괴 마모 시험 후에, 폴리머-에어로겔 복합 필름은 약 143.00° 및 142.50° 의 물 접촉각을 나타내었다. 이러한 파괴 마모 시험은, 고무 장갑으로 덮여진 손가락으로 폴리머-에어로겔 복합 필름을 강하게 비빔으로써 실시된다. 그리하여, 폴리머-에어로겔 복합 필름은 내마멸성을 나타내었다.

[0040] 본 발명이 하나 이상의 구현에 대해 설명되지만, 첨부된 특허청구범위의 취지 및 범위에서 벗어나지 않고 설명된 예시에 대한 변형 및/또는 변경이 이루어질 수 있다. 또한, 본 발명의 특별한 특징이 수개의 구현들 중 단지 하나에 대해서만 개시될 수도 있지만, 이러한 특징은 어떠한 소정의 또는 특별한 기능에 대해 바람직할 수도 있고 이점을 가질 수도 있는 것과 같이 다른 구현의 하나 이상의 다른 특징과 결합될 수도 있다. 또한, 용어 "포함하는 (including)", "포함하다 (includes)", "가지는 (having)", "가지다 (has)", "갖는 (with)", 또는 그 변형은 상세한 설명과 특허청구범위 둘 중 하나에 사용되고, 이러한 용어는 용어 "포함하는 (comprising)" 과 유사한 방식으로 포괄하는 것으로 의도된다. 본원에 사용된 바와 같이, 문구 "하나 이상의", 예를 들어 A, B, 및 C 는 다음 중 어떠한 것을 의미한다: A, B 또는 C 단독; 또는 A 와 B, B 와 C, A 와 C 등 2 개의 조합; 또는 A, B 및 C 의 3 개의 조합.

[0041] 본원의 다른 실시형태는 본원에 기재된 본원의 명세서 및 실시를 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 상기 명세서 및 실시에는 단지 예시적인 것으로 고려되며, 본원의 실제 취지와 범위는 이하의 청구범위에 의해 나타내어진다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

