



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월25일
(11) 등록번호 10-2470307
(24) 등록일자 2022년11월21일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09D 7/61</i> (2018.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01)
 <i>C08J 7/056</i> (2020.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C09D 161/04</i> (2006.01) <i>C09D 161/28</i> (2006.01)
 <i>C09D 7/63</i> (2018.01) <i>C09J 161/28</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09D 7/61</i> (2018.01)
 <i>C08J 5/18</i> (2021.05)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0006599
 (22) 출원일자 2022년01월17일
 심사청구일자 2022년01월17일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 JP56008463 A*
 KR1020100107605 A*
 KR1020200145239 A*
 KR1020190111143 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 주식회사 일신웰스
 충청북도 청원군 강내면 부용남이길 111-30</p> <p>(72) 발명자
 박병서
 충청북도 청주시 흥덕구 강내면 부용남이길 111-30
 박상혁
 충청북도 청주시 흥덕구 강내면 부용남이길 111-30
 조연기
 충청북도 청주시 흥덕구 강내면 부용남이길 111-30</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **친수성 코팅 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

친수성 물질로 개질된 열가소성 수지를 포함하는 친수성 코팅 조성물에 관한 것으로, 상기 친수성 코팅 조성물을 이용하여 내스크래치성이 우수하고 무적성이 장기간 지속되며 투명성과 비점착성이 우수한 코팅 필름을 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/056 (2022.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C09D 161/04 (2013.01)

C09D 161/28 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09J 161/28 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체로부터 유래된 열경화성 수지; 무기 콜로이드졸; 및 실란 커플링제;를 포함하고,

상기 열경화성 수지는 친수성 물질로 개질된 것인, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 변성수지, 멜라민 변성수지, 멜라민-우레아 변성수지, 페놀-우레아 변성수지 및 우레탄 변성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단량체는 멜라민 또는 페놀을 포함하는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 친수성 물질은 당류 화합물 또는 다가알코올을 포함하는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 조성물 총 중량에 대해 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지 0.1 내지 20 중량%; 무기 콜로이드졸 50 내지 90 중량%; 및 실란 커플링제 0.1 내지 5 중량%; 을 포함하는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

계면활성제를 더 포함하는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 계면활성제는 상기 조성물 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량% 포함되는, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무기 콜로이드졸은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, ZnO-Al , Nb_2O_3 , SnO 및 MgO 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합인, 무적 필름 코팅용 조성물.

청구항 9

(a) 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체를 친수성 물질과 혼합하여 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 준비하는 단계; 및

(b) 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액에, 상기 개질된 열경화성 수지를 혼합하는 단계;를 포함하는 무적 필름 코팅용 조성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는 pH 3 내지 7 조건에서 수행되는 것인, 무적 필름 코팅용 조성물의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 단량체와 친수성 물질은 1:01 내지 1:2의 중량비로 혼합되는 것인, 무적 필름 코팅용 조성물의 제조방법.

청구항 12

기재 필름; 및 상기 기재 필름 상에 코팅되며, 제1항에 따른 무적 필름 코팅용 조성물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 무적성 코팅 필름.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 기재 필름은 열가소성 수지를 포함하는 것인, 무적성 코팅 필름.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 열가소성 수지는 폴리올레핀계 수지인 것인, 무적성 코팅 필름.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 코팅 필름은 농업용인, 무적성 코팅 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 무적성 및 내스크래치성이 우수한 친수성 코팅 조성물 및 이의 제조방법과, 상기 조성물을 이용한 코팅 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 비닐하우스용으로 사용하는 대부분의 열가소성 필름은 소수성이어서 주위 온도가 수증기의 이슬점보다 낮거나 같아지면 응축이 발생하여 필름 표면에 물방울이 맺힌다. 이러한 현상 때문에 햇빛의 투과율이 낮아지고 응축된 물방울이 작물 위로 낙하하여 작물의 생육을 지연시키거나 부패를 야기하는 문제점이 있다.

[0004] 대한민국 공개특허 KR 10-2003-0093013 A는 필름 제조에 무적제, 유적제, 방담제 등으로 불리는 첨가제를 사용하는데, 이는 필름 제조시 수지와 함께 첨가하며 필름 제조 후 첨가제가 표면으로 이행되면서 무적 효과를 발휘한다. 무적제는 필름의 표면장력을 감소시켜 물방울이 표면에 닿을 때 얇은 물층을 형성하게 함으로써 물방울 응축 현상을 억제하고 투과율을 높이는 기능을 한다. 첨가형 무적제는 원료가 필름 표면으로 이행되면서 기능을 발휘하기 때문에 초기 무적성은 양호하나 원료가 모두 소진된 후에는 기능이 손실된다. 따라서 종래의 수단으로 제조한 농업용 필름의 경우, 일정 기간이 경과하면 다시 수증기의 응축현상이 발생하는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 대한민국 공개특허 KR 10-2019-0111143 A는 실리카, 알루미늄 등의 무기 콜로이드 졸과 유기실란, 계면활성제를 이용하여 친수성 코팅제를 제조하는 기술을 제공한다. 친수성인 콜로이드 입자가, 기재인 소수성의 플라스틱 필름 위해 부착되지 않으므로, 콜로이드 입자를 기재 위에 강력히 부착시키기 위해 바인더로서 실란 커플링제를 사용하여 필름과 부착력을 높였다. 한편, 이들을 함유하는 조성물은 플라스틱 필름이나 시트의 수분 접촉각을 낮게 하여 친수성을 향상시켰으나, 코팅 후의 내스크래치성, 고온 친수성, 투명성 등이 좋지 않은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 일 목적은, 내스크래치성이 우수하고 무적성이 장기간 지속되는 친수성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 일 목적은, 내스크래치성이 우수하고 무적성이 장기간 지속되는 친수성 코팅 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일 목적은, 상기 친수성 코팅 조성물을 포함하는 코팅 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명의 일 측면은, 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체로부터 유래된 열경화성 수지; 무기 콜로이드졸; 및 실란 커플링제;를 포함하고, 상기 열경화성 수지는 친수성 물질로 개질된 것인 친수성 코팅 조성물을 제공한다.

[0014] 이때 상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 변성수지, 멜라민 변성수지, 멜라민-우레아 변성수지, 페놀-우레아 변성수지 및 우레탄 변성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 단량체는 멜라민 또는 페놀을 포함할 수 있다.

[0016] 또한 상기 친수성 물질은 당류 화합물, 다가알코올, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 조성물은 조성물 총 중량에 대해 친수성 첨가제로 개질된 열경화성 수지 0.1 내지 20 중량%; 무기 콜로이드졸 50 내지 90 중량%; 및 실란 커플링제 0.1 내지 5 중량%; 을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수 있고, 상기 계면활성제는 조성물 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량% 포함될 수 있다.

[0019] 상기 무기 콜로이드졸은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, ZnO-Al , Nb_2O_5 ,

SnO 및 MgO로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체를 친수성 물질과 혼합하여 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 준비하는 단계; 및 (b) 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액에, 상기 개질된 열경화성 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는 친수성 코팅 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 이때 상기 (a) 단계는 pH 3 내지 7 조건에서 수행될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 (a) 단계에서 단량체와 친수성 물질은 1:01 내지 1:2의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 일 측면은, 기재 필름; 및 상기 기재 필름 상에 상기 친수성 코팅 조성물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 코팅 필름을 제공한다.
- [0026] 이때 상기 기재 필름은 열가소성 수지를 포함할 수 있으며, 상기 열가소성 수지는 폴리올레핀 수지일 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 코팅 필름은 농업용 코팅 필름일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 친수성 물질로 개질된 열가소성 수지를 포함하는 친수성 코팅 조성물에 관한 것으로, 상기 친수성 코팅 조성물을 이용하여 내스크래치성이 우수하고 무적성이 장기간 지속되며 투명성과 비점착성이 우수한 코팅 필름을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0033] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명의 일 측면은, 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체로부터 유래된 열경화성 수지; 무기 콜로이드졸; 및 실란 커플링제;를 포함하고, 상기 열경화성 수지는 친수성 물질로 개질된 것인, 친수성 코팅 조성물을 제공한다.
- [0036] 이때 상기 단량체는 친수성 물질과 반응할 수 있는 것으로서, 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기 중 어느 하나 이상을 포함하는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 멜라민, 페놀 또는 우레아를 포함할 수 있다. 상기 열경화성 수지는 예를 들면 페놀 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 변성수지, 멜라민 변성수지, 멜라민-우레아 변성수지, 페놀-우레아 변성수지 또는 우레탄 변성 수지일 수 있다. 상기 열경화성 수지는 상기 단량체와 친수성 물질로 이루어지는 화합물의 반응 생성물인 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 일 실시예는 멜라민을 축합반응에서 포름알데하이드 등의 알데하이드를 사용하지 않고 수산화기를 포함하는 친수성 물질을 사용함으로써 수지에 높은 친수성을 부여하였으며, 수지가 필름 표면에 강하게 고정되도록 하여 필름의 내스크래치성을 높이고 초기 무적성, 장기 무적성, 반복 무적성(내수성)의 작용 효과를 현저히 개선하였다.
- [0037] 상기 단량체의 일 예로써 멜라민(melamine)은 가교력이 우수하여 다양한 산업분야에서 가교제로 사용되고 있다. 그러나 멜라민은 친수성이 없기 때문에 첨가량이 늘어날수록 내구성은 높아지지만 무적성이 낮아지는 문제점이 있어서, 과량의 멜라민을 사용할 경우 무적성이 단기간에 저하되어 첨가량에 제한이 있을 수 있다.
- [0038] 상기 친수성 물질은 예를 들어 당류 화합물, 다가알코올, 또는 이들 모두를 포함할 수 있고, 구체적으로는 단당류, 이당류, 다당류, 글루코스, 과당, 설탕, 맥아당, 유당, 텍스트로스, 말토오스, 트레할로스, 프룩토스, C1-20의 다가알코올, C1-15의 다가알코올, C1-10의 다가알코올, C1-5의 다가알코올, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 다가알코올은 분자 내에 하이드록시기(-OH)를 두개 이상 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 폴리글리세린, 솔비톨, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 펜타에리쓰리톨, 크실리톨, 만니톨, 펜타에리쓰리톨일 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0039] 상기 친수성 코팅 조성물은 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 조성물 총 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%로 포함할 수 있는데, 반드시 상기 중량 범위에 한정되는 것은 아니고, 0.1 내지 15 중량%, 0.5 내지 15 중량%, 3 내지 15 중량%, 또는 5 내지 15 중량% 포함할 수도 있다. 또한, 상기 친수성 코팅 조성물은 무기 콜로이드졸을 조성물 총 중량에 대해 50 내지 90 중량%로 포함할 수 있는데, 반드시 상기 중량 범위에 한정되는 것은 아니고, 60 내지 90중량%, 또는 65 내지 85 중량% 포함할 수도 있다. 또한 상기 친수성 코팅 조성물은 실란 커플링제를 조성물 총 중량에 대해 0.1 내지 5 중량%로 포함할 수 있는데, 반드시 상기 중량 범위에 한정되는 것은 아니고, 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.1 내지 2 중량% 포함할 수도 있다.
- [0040] 상기 친수성 코팅 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수도 있다. 상기 계면활성제는 일반적으로 사용하는 비이온성, 양이온성, 음이온성 또는 양쪽 이온성 계면성활성제 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 상기 계면활성제는 조성물 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량%으로 포함될 수 있는데, 반드시 상기 중량 범위에 한정되는 것은 아니고, 0.5 내지 8 중량%, 1 내지 7 중량%, 또는 2 내지 6 중량%으로 포함될 수 있다.
- [0041] 상기 무기 콜로이드졸은 실란 커플링제와 반응이 가능한 무기물을 적어도 한 종류 포함하는 것일 수 있고, 상기 무기물은 평균 입경이 1 내지 100 nm인 무기 나노입자일 수 있다. 상기 무기 나노입자는 예를 들면 금속 산화물 일 수 있고, Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , $BaTiO_3$, TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, $ZnO-Al$, Nb_2O_3 , SnO 또는 MgO 일 수 있다. 상기 무기 나노입자는 도막 내에 균일하게 형성되어 내스크래치성, 연필경도 등의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 상기 무기 콜로이드졸은 직접 제조하거나 시판되는 것을 구입하여 사용할 수 있고, 시판되는 제품을 사용하는 경우 용매에 10 내지 80 중량% 농도로 분산된 것을 사용할 수도 있다. 또는 상기 콜로이드졸은 알루미늄나졸, 실리콘나졸 또는 이들 모두를 포함하는 것일 수도 있고, 고형분 함량이 10% 내지 50%, 또는 10% 내지 30%인 것을 사용할 수도 있다.
- [0042] 상기 실란 커플링제(Silan coupling agent)는 무기재료(실리카, 유리, 금속 등)와 친화성 또는 반응성을 가지는 가수분해기와, 유기재료(유기합성수지 등)와 화학결합하는 유기 관능기를 가지고 있어 무기재료와 유기재료를 결합시키는 기능을 하여 기계적 강도, 내수성, 접착성 등을 향상시키는 역할을 한다. 실란 커플링제는 예를 들면, 에폭시계 실란, 실란 에스테르 또는 아크릴계 실란일 수 있다. 실란 커플링제의 구체적인 예로는, 글리시독시메틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리하이드록시실란, 3-글리시독시프로필디메틸하이드록시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필디메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리부톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 5,6-에폭시헥실트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로톡시실란, 테트라이소프로톡시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라-sec-부톡시실란, 테트라-tert-부톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 사이클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란 또는 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란일 수 있다. 실란 커플링제는 무기물과 졸-겔(sol-gel process)에 의해 결합할 수 있다. 가수분해기는 물에 의해 가수분해되어 실라놀기($Si-OH$)로 된 후 무기 콜로이드졸 입자와 같은 무기질 표면의 $-OH$ 와 수소결합을 형성함으로써 접착되기 어려운 무기물과 유기물의 결합력을 향상시키는 역할을 하며, 유기관능기는 필름 표면의 반응기와 반응하여 코팅층이 물에 의해 쉽게 유출되지 않도록 한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예는 하이드록시기를 포함하는 친수성 물질과 반응시켜 축합반응 함으로써 열경화성 수지에 높은 친수성을 부여하였으며, 무기 콜로이드졸, 실란 커플링제와 함께 상기의 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 사용함으로써 코팅 조성물이 필름의 표면에 강하게 고정되어 내스크래치성을 높이고 무적성이 장기간 유지되며 투명성과 비점착성이 높아 필름면끼리 달라붙지 않는 필름을 제조할 수 있도록 하였다.
- [0045] 본 발명의 다른 일 측면은, 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체를 친수성 물질과 혼합하여 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 준비하는 단계; 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액에, 상기 개질된 열경화성 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는 친수성 코팅 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 이하, 상기 친수성 코팅 조성물의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

- [0048] 상기 친수성 코팅 조성물의 제조방법은, 1차 아민기, 2차 아민기 및 수산화기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 단량체를 친수성 물질과 혼합하여 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 준비하는 단계(이하, 개질 단계라고도 함)를 포함한다. 이 단계는 pH 3 내지 7 조건에서 수행될 수 있는데, 반드시 이 조건에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 4 내지 7, 또는 5 내지 7 조건에서 수행될 수도 있다. 상기 pH 범위 조절을 위해, 상기 개질 단계에서 pH 조절제를 함께 사용할 수 있으며 pH 조절제는 단량체와 친수성 물질의 혼합용액의 pH를 3 내지 7 범위로 조절할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 초산(아세트산), 시트르산, 인산, 염산, 타르타르산, 숙신산, 말산, 글리콜산, 푸마르산, 옥살산, 이타콘산, 트리카발산, 스테아르산, 피루브산, 아세트아세트산, 글루타콘산, 멜리트산, 이소시트르산, 아스코르브산, 이미노아세트산, 프로피온산, 헵타노산, 카프릴산, 노나노산, 데카노산, 운데실산, 팔미트산, 또는 이들의 염 등을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 개질 단계에서는 통상의 용매를 함께 사용할 수 있고 용매의 종류에 특별히 제한이 있는 것은 아니나 예를 들면 증류수, 또는 에탄올, 메탄올, 아세톤, 메틸렌클로라이드, 아세토니트릴, 헥세인, 사이클로헥세인, 벤젠, 에틸아세테이트, 에테르, 테트라하이드로퓨란, 부탄올, 톨루엔, 사염화탄소, 클로로포름 또는 메틸렌클로라이드와 같은 유기용매 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 개질 단계에서는 혼합 용액을 30 °C 내지 100 °C에서 30분 내지 120분 동안 교반하여 친수성 물질로 개질된 열가소성 수지 용액을 얻을 수 있는데, 상기 온도 조건은 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 30 °C 내지 80 °C, 40 °C 내지 80 °C, 40 °C 내지 70 °C 또는 40 °C 내지 60 °C에서 수행될 수도 있으며, 상기 시간 조건도 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 30분 내지 100분, 40분 내지 90분, 50분 내지 80분 동안 교반할 수도 있다.
- [0051] 상기 개질 단계에서는 단량체와 친수성 물질의 중량비를 1:0.1 내지 1:2, 1:0.1 내지 1:1.5, 1:0.5 내지 1:1.5, 또는 1:0.7 내지 1:1.3로 혼합할 수도 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 친수성 코팅 조성물의 제조방법은, 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액에, 상기 개질된 열경화성 수지를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0054] 상기 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액은 통상의 유기 용매를 함께 포함할 수 있고, 유기 용매의 종류에는 특별한 제한이 있는 것은 아니나 예를 들면 증류수, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 메틸렌클로라이드, 아세토니트릴, 헥세인, 사이클로헥세인, 벤젠, 에틸아세테이트, 에테르, 테트라하이드로퓨란, 부탄올, 톨루엔, 사염화탄소, 클로로포름 또는 메틸렌클로라이드 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 무기 콜로이드졸 및 실란 커플링제를 포함하는 혼합용액에 개질된 열경화성 수지를 혼합할 때는 계면활성제를 함께 투입하여 혼합할 수도 있다. 그 다음에는 30 °C 내지 80 °C에서 60분 내지 300분 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있는데, 상기 온도 조건은 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 30 °C 내지 70 °C, 40 °C 내지 70 °C, 또는 40 °C 내지 60 °C에서 수행될 수도 있으며, 상기 시간 조건도 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 100분 내지 280분, 120분 내지 240분, 150분 내지 210분 동안 수행될 수도 있다.
- [0057] 본 발명의 다른 일 측면은, 기재 필름; 및 상기 친수성 코팅 조성물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 코팅 필름을 제공한다.
- [0058] 상기 기재 필름은 열가소성 수지를 포함할 수 있는데, 열가소성 수지로는 예를 들면 폴리올레핀계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리에스테르계 수지 등을 포함할 수 있다. 폴리올레핀계 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 에틸렌계 공중합체 등이 있고, 구체적으로는 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체, 또는 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체의 금속염(아이오노머)일 수 있고, 폴리염화비닐계 수지는, 폴리염화비닐, 염화염화비닐·에틸렌 공중합체, 염화비닐·아세트산비닐 공중합체, 염화비닐·메틸메타크릴레이트 공중합체, 또는 폴리염화비닐리덴일 수 있고, 폴리에스테르계 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 또는 폴리부틸렌나프탈레이트(PBN)일 수 있다.
- [0059] 상기 친수성 코팅 조성물을 기재 필름 상에 코팅할 때는 물에 희석하여 사용할 수 있는데, 예를 들면 코팅 조성물과 물의 희석 비율이 1:2 내지 1:20, 1:10 내지 1:20, 또는 1:12 내지 1:18이 되도록 희석하여 사용할 수 있다. 일반적으로 폴리올레핀 필름과 같은 열가소성 필름은 표면이 소수서이기 때문에 표면 처리를 하여 반응기를 형성할 수 있다. 표면 처리 방법으로는 화학적 처리, 코로나 방전 처리, 기계적 처리, 자외선(UV) 처리, 활성 플라즈마 처리 또는 글로우 방전 처리 등이 있으며 적절히 선택하여 수행할 수 있다.

- [0060] 상기 친수성 코팅 조성물을 포함하는 코팅층을 기재 필름에 코팅하는 방법으로는 공지의 코팅 방법을 사용할 수 있고, 예를 들면 그라비어(gravure) 코팅, 스프레이(spray) 코팅, 딥(dip) 코팅(침지 코팅), 플로우(flow) 코팅, 롤투롤(roll to roll) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blades) 코팅 또는 에어 나이프(air knife) 코팅을 통해 수행할 수 있다. 상기 코팅 후에는 50 ℃ 내지 100 ℃에서 30초 내지 5분 동안 열풍건조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 온도 조건은 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 60 ℃ 내지 90 ℃에서도 수행할 수 있으며, 시간 조건도 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 30초 내지 180초, 또는 60초 내지 180초 동안 수행할 수도 있다.
- [0061] 상기 코팅 필름은 농업용 필름으로 사용할 수 있다. 농업용 필름은 예를 들면 농업용 비닐하우스 설치를 위하여 사용되는 필름 또는 시트일 수 있다. 이때 상기 필름의 제조 시에는 무적제, 유적제, 방담제 등 농업용 필름의 제조에 사용하는 첨가제를 사용할 수도 있다.
- [0063] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명의 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] <실시예 1-1> 친수성 코팅 조성물 제조-1
- [0066] 단계 1: 개질된 열경화성 수지(멜라민 수지) 제조
- [0067] 액상 멜라민 3 g, 에탄올 6 g을 혼합하고, 초산을 사용하여 pH를 6으로 설정한 후 친수성 물질로서 글루코스 3 g을 투입하였다. 그 다음 50 ℃에서 1시간 동안 교반하여 개질된 열경화성 수지로서 개질된 멜라민 수지 용액을 제조하였다.
- [0069] 단계 2: 친수성 코팅 조성물 제조
- [0070] 먼저 콜로이드졸(콜로이드 실리카, 콜로이드 알루미늄) 70 중량%, 증류수 10 중량%, 에탄올 2 중량% 및 실란 커플링제((3-클리시딜옥시프로필)프리메톡시실란) 0.5 중량%을 혼합하고, 혼합액을 6시간 동안 300 rpm으로 교반하여 불투명한 흰색을 나타내는 용액을 얻었다. 이 용액에 비이온성 계면활성제 LA-7(폴리옥시에틸렌 알킬(C12~14) 에터/알콜(C12~14) 에톡시레이트, Cas No. 68439-50-9) 3 중량%와 상기 단계 1에서 제조한 개질 멜라민 수지 용액 9.5 중량%을 투입한 후 3시간 동안 50 ℃에서 교반하여 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0072] <실시예 1-2> 친수성 코팅 조성물 제조-2
- [0073] 실시예 1-1의 단계 1에서 글루코스 대신 과당을 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0075] <실시예 1-3> 친수성 코팅 조성물 제조-3
- [0076] 실시예 1-1의 단계 1에서 글루코스 대신 설탕을 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0078] <실시예 1-4> 친수성 코팅 조성물 제조-4
- [0079] 실시예 1-1의 단계 1에서 글루코스 대신 글리세린을 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0081] <실시예 1-5> 친수성 코팅 조성물 제조-5
- [0082] 실시예 1-1의 단계 1에서 글루코스 대신 디글리세린을 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0084] <실시예 1-6> 친수성 코팅 조성물 제조-6
- [0085] 실시예 1-1의 단계 1에서 글루코스 대신 펜타에리스리톨을 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0087] <실시예 1-7> 친수성 코팅 조성물 제조-7
- [0088] 실시예 1-1의 단계 1에서 멜라민 대신 페놀을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.
- [0090] <실시예 1-8> 친수성 코팅 조성물 제조-8

[0091] 실시예 1-1의 단계 1에서 멜라민 대신 페놀을 사용하고, 글루코스 대신 설탕을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.

[0093] <비교예 1-1> 개질되지 않은 열경화성 수지를 포함하는 코팅 조성물 제조-1

[0094] 실시예 1-1의 단계 1에서 친수성 물질 및 초산을 투입하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[0096] <비교예 1-2> 개질되지 않은 열경화성 수지를 포함하는 코팅 조성물 제조-2

[0097] 실시예 1-7에서 친수성 물질 및 초산을 투입하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1-7과 동일한 방법으로 친수성 코팅 조성물을 제조하였다.

[0099] 상기 실시예 1-1 내지 1-8 및 비교예 1-1 내지 비교예 1-2의 열경화성 수지 및 친수성 물질을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	열경화성 수지	친수성 물질
실시예 1-1	멜라민	글루코스
실시예 1-2	멜라민	과당
실시예 1-3	멜라민	설탕
실시예 1-4	멜라민	글리세린
실시예 1-5	멜라민	디글리세린
실시예 1-6	멜라민	펜타에리스리톨
실시예 1-7	페놀	글루코스
실시예 1-8	페놀	설탕
비교예 1-1	멜라민	-
비교예 1-2	페놀	-

[0103] <실시예 2-1 내지 2-8> 친수성 코팅 조성물이 코팅된 필름 제조

[0104] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-8에서 제조한 각각의 친수성 코팅 조성물을 물과 1:15로 희석하여 준비하였다. 0.1 T 두께의 선형저밀도폴리에틸렌(LDPE) 필름 표면을 코로나 방전처리기(송원전기 제조, Corona surface voltage 220 V, Load-adj 0~10, Load-current 0~10 A, 처리바 0.4 m)를 이용하여 Load-adj 6, Load-current 4 A 및 처리바 0.4 m 조건에서 방전 처리하였다. 표면 처리 후 표면 장력이 40~50 mN/m인 필름을 코팅액 조성물에 함침하여 코팅하고(딥 코팅), 80 ℃ 오븐에서 2분 동안 열풍건조하였다. 건조된 필름은 상온에서 12시간 이상 방치하였다.

[0106] <비교예 2-1 내지 비교예 2-2> 코팅 조성물이 코팅된 필름 제조

[0107] 상기 비교예 1-1 내지 비교예 1-2에서 제조한 코팅 조성물을 이용하여 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 코팅 조성물이 코팅된 필름을 제조하였다.

[0109] <실험예 1> 코팅 필름의 초기 무적성 분석

[0110] 코팅 필름의 초기 무적성 정도를 확인하기 위하여 40 ℃ 항온조를 20 ℃ 실험실에 설치한 후 30° 경사를 두어 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2의 필름을 가로 25 cm x 세로 40 cm 넓이의 항온조 상부에 접혀지지 않도록 부착하였다. 항온조 설치 직후부터 물방울이 맺힌 면적이 10%가 될 때까지 걸린 시간을 측정하여 하기 기준에 따라 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때 경과 시간이 짧을수록 초기 무적성이 우수하다.

[0111] A: 설치 후 10분 미만

[0112] B: 설치 후 10분 이상 20분 미만

[0113] C: 설치 후 20분 이상 30분 미만

[0114] D: 설치 후 30분 이상

[0116] <실험예 2> 코팅 필름의 장기 무적성 분석

- [0117] 코팅 필름의 무적성이 장기간 유지되는지 여부를 확인하기 위하여, 40 °C 항온조를 20 °C 실험실에 설치한 후 30° 경사를 두어 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2의 필름을 가로 25 cm x 세로 40 cm 넓이의 항온조 상부에 접혀지지 않도록 부착하였다. 항온조 설치 후 20일 동안 필름 표면의 물방울 맺힘 정도를 육안으로 관찰하여 하기 기준에 따라 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0118] A: 물방울이 거의 맺히지 않은 투명한 상태
- [0119] B: 물방울이 면적의 25% 이하로 맺혀있는 상태
- [0120] C: 물방울이 면적의 25% 내지 50%로 맺혀있는 상태
- [0121] D: 물방울이 면적의 50% 이상 맺혀있는 상태
- [0123] **<실험예 3> 코팅 필름의 반복 무적성 분석**
- [0124] 코팅 필름의 내수성을 확인하기 위하여, 40 °C 항온조를 20 °C 실험실에 설치한 후 30° 경사를 두어 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2의 필름을 가로 25 cm x 세로 40 cm 넓이의 항온조 상부에 접혀지지 않도록 부착하였다. 항온조 설치 3일 후 필름을 제거하여 상온에서 완전 건조시킨 후 항온조에 재설치하여 필름 표면의 물방울 맺힘 정도를 육안으로 관찰하여 하기 기준에 따라 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0125] A: 물방울이 면적의 10% 이하로 맺혀있는 상태
- [0126] B: 물방울이 면적의 10% 내지 30%로 맺혀있는 상태
- [0127] C: 물방울이 면적의 30% 내지 60%로 맺혀있는 상태
- [0128] D: 물방울이 면적의 60% 이상 맺혀있는 상태
- [0130] **<실험예 4> 코팅 필름의 내스크래치성 분석**
- [0131] Rubbing 시험기(OCEAN SCIENCE 제조, 모델명: COAD.108, POWER: AC220 V 60 Hz)를 사용하여 코팅층이 마찰에 견디는 정도를 평가하였다. 200 g 추를 사용하여 하중으로 가하고 일정한 속력으로 40회 마찰을 반복하였다. 40 °C 항온조를 20 °C 실험실에 설치한 후 30° 경사를 두어 측정하고자 하는 필름을 항온조 상부에 부착한 후 마찰에 의해 무적성이 저하된 면적을 육안을 관찰하여 하기 기준에 따라 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0132] A: 코팅층의 박리 면적이 전체의 10% 미만
- [0133] B: 코팅층의 박리 면적이 전체의 10% 내지 40%
- [0134] C: 코팅층의 박리 면적이 전체의 40% 내지 80%
- [0135] D: 코팅층의 박리 면적이 전체의 80% 이상
- [0137] **<실험예 5> 코팅 조성물의 필름 도포력 분석**
- [0138] 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2에서 딥 코팅 후 열풍건조를 완료한 필름을 육안으로 관찰하여 하기 기준에 따라 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0139] A: 필름 전체 면적에 균일하게 코팅
- [0140] B: 얼룩 면적이 전체 면적의 10% 미만
- [0141] C: 얼룩 면적이 전체 면적의 10% 내지 50%
- [0142] D: 얼룩 면적이 전체 면적의 50% 이상
- [0144] **<실험예 6> 코팅 필름의 점착력 분석**
- [0145] 코팅된 면의 점착력을 확인하기 위하여 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2 필름을 각각 코팅면끼리 마주보게 접은 후 20 kg 무게를 가하며 80 °C 오븐에서 24시간 보관 후 UTM을 사용하여 180° peeling시 필요한 힘을 측정하였다. 이때, 점착력이 높을 경우 필름을 펼칠 때 코팅면 사이가 붙는 현상이 발생한다. 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0147] **<실험예 7> 코팅 필름의 투명성 분석**
- [0148] 실시예 2-1 내지 실시예 2-8 및 비교예 2-1 내지 비교예 2-2 필름의 투명성을 확인하기 위하여 Colormeter를 사

용하여 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 결과 값이 낮을 수록 투명하다.

표 2

[0150]

	초기 무적성	장기 무적성	반복 무적성	내스크래 치성	투명성	도포성	점착력 (N)	투명성
실시예 2-1	A	A	A	B	A	A	0.0080	23.25
실시예 2-2	A	A	A	A	A	A	0.0088	23.16
실시예 2-3	A	A	A	A	A	A	0.0048	23.48
실시예 2-4	A	A	A	C	A	A	0.0053	21.91
실시예 2-5	A	B	B	C	A	A	0.0058	23.81
실시예 2-6	A	A	A	A	A	A	0.0059	21.34
실시예 2-7	A	A	A	A	A	A	0.0042	22.11
실시예 2-8	A	A	A	A	A	A	0.0052	23.41
비교예 2-1	A	D	D	A	A	A	0.0252	23.14
비교예 2-2	A	D	D	A	A	A	0.0248	23.42
LDPE필름 (무처리)	D	D	D	D	A	D	0.0314	16.65

[0152]

상기 표 2를 통해 확인할 수 있듯이 친수성 물질로 개질된 열경화성 수지를 포함하는 친수성 코팅 조성물로 코팅한 필름은 초기, 장기, 반복 무적성과 내스크래치성이 우수하여 농업용 필름 등의 제조에 유용하게 사용될 수 있으며, 투명성 및 도포성이 우수하여 코팅 제조 공정이 용이한 장점이 있다.

[0153]

한편 친수성 물질로 개질되지 않은 열경화성 수지를 포함하는 조성물로 필름을 코팅한 비교예 2-1 및 비교예 2-2는 초기 무적성은 우수하였으나 장기, 반복 무적성이 좋지 못하여 지속적인 무적성이 필요한 농업용 필름에 사용하기에 적합하지 못한 것을 알 수 있다.

[0155]

이상, 본 발명을 바람직한 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.