



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052709
(43) 공개일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C09D 7/40 (2018.01)
C09D 7/62 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0136044
(22) 출원일자 2018년11월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
전호탁
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1202호
이춘수
서울특별시 양천구 목동서로 130, 402동 1308호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

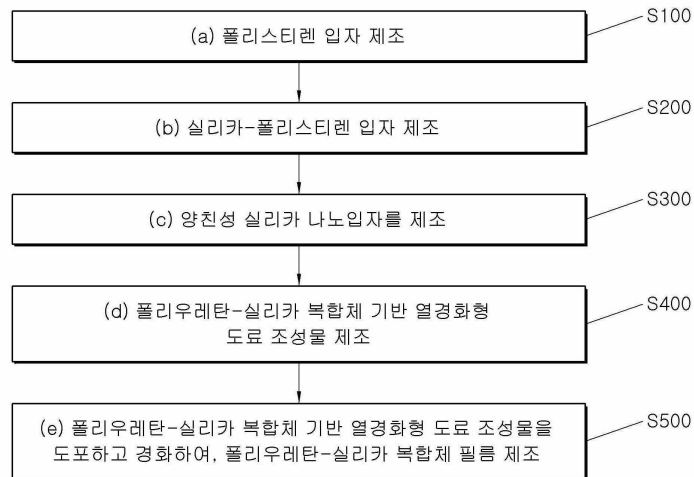
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물, 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리우레탄 및 구조내에 아민계 작용기와 불소계 작용기를 가지는 양친성 실리카 나노입자를 포함하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물, 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

C09D 5/16 (2013.01)

C09D 7/20 (2018.01)

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C08J 2375/04 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

김민수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

고현협

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄; 및

구조내에 아민계 작용기와 불소계 작용기를 가지는 양친성 실리카 나노입자를 포함하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양친성 실리카 나노입자는 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 경화촉진제, 표면조정제, 자외선흡수제, 부작증진제, 및 소포제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물.

청구항 5

폴리우레탄 필름, 상기 폴리우레탄 필름 상에 구조내에 아민계 작용기와 불소계 작용기를 가지는 양친성 실리카 나노입자를 포함하는 실리카층을 형성된 것을 특징으로 하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양친성 실리카 나노입자가 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름.

청구항 7

(a) 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계;

(b) 상기 폴리스티렌 입자와 실리카를 혼합하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계;

(c) 실리카-폴리스티렌 입자에 1차 표면 처리하고, 폴리스티렌 입자를 제거한 후, 2차 표면처리를 실시하여 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계; 및

(d) 상기 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄을 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계;

(e) 기판의 표면에 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포하여 코팅층을 형성하고, 코팅층을 경화하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-

실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

반응기에 스티렌(styrene) 단량체와 용매를 넣은 후 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하여 스티렌 용액을 제조하는 단계; 및

제조된 스티렌 용액을 일정 온도로 가열한 다음 개시제를 넣고 반응시켜 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 에틸 아세테이트, 클로로포름 및 헥산 중 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계는,

상기 스티렌 용액을 60℃ 내지 70℃ 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 스티렌 용액을 제조하는 단계에서 계면활성제 또는 안정제를 추가로 혼합하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride)인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

폴리스티렌을 분산시킨 폴리스티렌 용액과 실리카 나노입자를 분산시킨 실리카 용액을 1:1의 부피비로 일정시간 교반하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

0.1 mM 내지 10.0 mM 농도의 염화나트륨을 추가로 첨가하고 교반하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

실리카-폴리스티렌 입자를 카르복실기와 아민기 2종의 작용기를 갖는 제1화합물 또는 카르복실기와 불소계 작용기 2종의 작용기를 갖는 제2화합물에 넣고 교반하여 1차 표면 처리하는 단계;

1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란에 넣고 폴리스티렌 입자를 제거하는 단계; 및

폴리스티렌 입자가 제거된 1차 표면 처리된 실리카 입자에 카르복실기와 아민기 2종의 작용기를 갖는 제1화합물 또는 카르복실기와 불소계 작용기 2종의 작용기를 갖는 제2화합물 중 상기 1차 표면 처리하는 단계에서 사용한 화합물과 다른 화합물을 넣고 교반하여 2차 표면 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1화합물은 N-(테트라-부톡시카보닐)-베타-알라닌(N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanine)인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 제2화합물은 퍼플루오로옥타노익 에시드(Perfluorooctanoic acid)인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 18

제7항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 양친성 실리카 나노입자를 테트라하이드로퓨란에 분산시켜 실리카 용액을 제조하는 단계;

폴리우레탄과 경화제를 일정비율로 혼합하여 폴리우레탄 용액을 제조하는 단계; 및

상기 폴리우레탄 용액과 상기 실리카 용액을 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물에서 실리카 나노입자의 무게 비율은 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

청구항 20

제7항에 있어서,

상기 (e) 단계는,

상기 코팅층을 60℃ 내지 90℃ 온도로 경화하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화성 도료 조성물에 관한 것으로, 양친성 실리카 나노입자 제조 및 표면 처리 방법 기술을 개발하고, 이를 폴리우레탄 주체와 혼합하여 내지문 오염성이 향상된 폴리우레탄-실

[0001]

리카 복합체 기반 열경화성 도료 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지문 오염은 디스플레이 및 터치스크린의 시인성을 저하시켜 사용자의 불편을 야기할 수 있다. 그런데 자동차 기술이 발전하면서 자동차 계기판, 중앙정보 디스플레이뿐만 아니라, 내비게이션, 라디오, 에어컨 등의 조작패널에서도 디스플레이 및 터치스크린으로 대체되고 있기 때문에, 다한 고광택 표면처리 표면에 지문 방지 및 오염 개선의 필요성이 증가하고 있다. 따라서, 지문 오염의 가능성이 있는 영역이 확장되어 자동차용 내지문 표면 처리 기수의 필요성이 높아졌다.
- [0003] 지문을 남기는 성분에는 땀, 피지, 먼지 등이 포함되며, 현재 디스플레이 등의 표면 지문 방지를 위해 주로 무기 나노입자 또는 불소 코팅을 적용하여 오염물에 대한 접촉각 특성을 향상키는 방법을 사용하고 있다.
- [0004] 그러나 대부분의 내지문 표면 처리 연구에서 지속적 성능 평가가 이루어지지 않고 있으며, 표면 처리 공정의 복잡성 때문에 상용화에 걸림돌이 되고 있다.
- [0005] 내지문 표면 처리 기술에 관한 국내 특허 자료에 따르면, 주로 강판이나 디스플레이 표면의 지문 방지 처리를 목적으로 하여 아크릴 수지나 불소계 수지, 또는 표면 구조를 적용한 연구가 진행되었다. 예를 들어, 표면에 불소 계열 고분자를 도포하여 내지문성 특성을 향상시키는 방법이 제시되고 있지만, 이는 표면에 도포할 뿐이기 때문에 오염 방지제가 쉽게 없어져서 오염 방지에 대한 내구성이 저하되는 단점이 있다. 또한, 자외선 경화수지에 무기산화물 나노입자를 혼합하여 표면 요철 구조를 형성시키거나, 금속 미립자를 형성/제거하는 방법으로 다공성 표면 구조를 가지는 내지문성 필름을 제조하는 방법이 제시되고 있다. 이와 같은 방법은 표면 구조를 조절하는 공정의 복잡성 때문에 효과적인 생산성에 많은 제한점이 있을 수 있다.
- [0006] 또한, 내지문 표면 처리 기술에 관한 해외 연구는 아직 미흡한 수준이며, 특히 일본에서는 아크릴 수지나 표면 구조를 이용하여 특정 기관에 내지문 표면 처리 특허가 보고되고 있다. 예를 들어, 기관 표면에 아연, 크롬등과 같은 전기도금 표면 처리 방법 또는 불소계를 포함하는 수지 및 광중합성 수지를 이용한 내지문성 향상 재료에 대한 결과가 보고되고 있지만, 표면 요철 구조에 따른 내지문성 연구는 미흡한 수준이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허공보 제10-0553314호
(특허문헌 0002) 국제공개특허공보 제2012-158610호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 점을 감안한 본 발명은 내지문성을 확보할 수 있는 양친성 실리카 나노입자를 이용하여 폴리우레탄 필름 내에서의 상분리를 통하여 공정을 단순화하고 필름 표면에서의 요철 구조에 따른 내지문성을 향상시킬 수 있는 기술 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 보다 상세하게는 내지문성 확보를 위하여 부분적으로 불소화 표면 처리된 실리카 나노입자를 폴리우레탄에 혼합하여 실리카 나노입자의 상분리가 가능한 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 개발하고, 이를 자동차 내부 디스플레이 및 내장재 표면에 코팅하였을 때 지문방지 특성을 가지게 되는 것이다. 양친성 표면 처리된 실리카 나노입자를 사용, 코팅제 열경화 과정에서 일어나는 폴리우레탄-실리카 나노입자 복합체의 상분리 현상을 최적화하여 표면 요철 구조를 가지는 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 폴리우레탄 및 구조내에 아민계 작용기와 불소계 작용기를 가지는 양친성 실리카 나노입자를 포함하여

이루어질 수 있다.

- [0011] 상기 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물의 총 중량에 대해서 상기 양친성 실리카 나노 입자는 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만의 무게 비율로 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 경화제로는 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate), 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4-diphenylmethane diisocyanate), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트(dicyclohexyl methane diisocyanate) 및 이로부터 유도된 다관능성 이소시아네이트 중에서 선택된 어느 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 이러한 경화제는 전체 도료 조성물 중량에 대해서 1 중량% 내지 30 중량%로 사용하는 것이 좋으며, 만약 이의 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 도료 조성물의 경화가 일어나지 않아 도막의 물성 확보가 어렵다는 문제점이 있으며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 경화제의 양이 너무 많아서 가사시간이 짧아져서 작업상의 문제 등이 발생할 수 있으므로 상기 제시된 범위를 만족하는 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0015] 또한, 상기 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 첨가제로 경화촉진제, 표면조정제, 자외선흡수제, 부작증진제, 및 소포제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름은, 폴리우레탄 필름 및 상기 폴리우레탄 필름 상에 구조내에 아민계 작용기와 불소계 작용기를 가지는 양친성 실리카 나노입자를 포함하는 실리카층을 형성되어 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 실리카층을 형성하는 상기 양친성 실리카 나노입자는 전체 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만으로 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조 방법은, (a) 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계, (b) 상기 폴리스티렌 입자와 실리카를 혼합하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계, (c) 실리카-폴리스티렌 입자에 1차 표면 처리하고, 폴리스티렌 입자를 제거한 후, 2차 표면처리를 실시하여 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계, (d) 상기 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄을 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계, 및 (e) 기판의 표면상에 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포하여 코팅층을 형성하고, 코팅층을 경화하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0019] 상기 (a) 단계는 반응기에 스티렌(styrene) 단량체와 용매를 넣은 후 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하여 스티렌 용액을 제조하는 단계, 및 상기 제조된 스티렌 용액을 일정 온도로 가열한 다음 개시제를 넣고 반응시켜 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0020] 상기 스티렌 용액을 제조하는 단계에서 사용하는 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 에틸 아세테이트, 클로로포름 및 헥산 중 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 물 또는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [0021] 상기 스티렌 용액을 제조하는 단계에서 계면활성제 또는 안정제를 추가로 넣고 교반하여 스티렌 용액을 제조할 수 있다.
- [0022] 상기 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계는, 상기 제조된 스티렌 용액을 60℃ 내지 70℃ 온도로 가열할 수 있다.
- [0023] 상기 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride)를 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 (b) 단계는, 폴리스티렌을 분산시킨 폴리스티렌 용액과 실리카 나노입자를 분산시킨 실리카 용액을 1:1의 부피비로 일정시간 교반하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 (b) 단계에서는 0.1 mM 내지 10.0 mM 농도의 염화나트륨을 추가로 첨가하고 교반하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조할 수 있다.
- [0026] 상기 (c) 단계는, 실리카-폴리스티렌 입자를 카르복실기와 아민기 2종의 작용기를 갖는 제1화합물 또는 카르복실기와 불소계 작용기 2종의 작용기를 갖는 제2화합물에 넣고 교반하여 1차 표면 처리하는 단계, 1차 표면 처리

된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란에 넣고 폴리스티렌 입자를 제거하는 단계, 및 폴리스티렌 입자가 제거된 1차 표면 처리된 실리카 입자에 카르복실기와 아민기 2종의 작용기를 갖는 제1화합물 또는 카르복실기와 불소계 작용기 2종의 작용기를 갖는 제2화합물 중 상기 1차 표면 처리하는 단계에서 사용한 화합물과 다른 화합물을 넣고 교반하여 2차 표면 처리하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0027] 상기 제1화합물은 N-(테트라-부톡시카보닐)-베타-알라닌(N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanine)을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 제2화합물은 퍼플루오로옥타노익 에시드(Perfluorooctanoic acid)를 사용할 수 있다.

[0029] 상기 (d) 단계는, 상기 양친성 실리카 나노입자를 테트라하이드로퓨란에 분산시켜 실리카 용액을 제조하는 단계, 폴리우레탄과 경화제를 일정비율로 혼합하여 폴리우레탄 용액을 제조하는 단계, 및 상기 폴리우레탄 용액과 상기 실리카 용액을 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0030] 상기 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계에서 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 실리카 나노입자의 무게 비율은 0.3wt% 이상 10.7wt% 미만으로 포함할 수 있다.

[0031] 그리고 상기 (e) 단계는, 상기 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포하여 형성된 코팅층을 60℃ 내지 90℃ 온도로 경화하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 폴리우레탄 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 실리카 나노입자와 폴리스티렌(Polystyrene, PS) 복합 입자인 실리카-폴리스티렌 입자에 선택적인 표면 처리를 통하여 양친성 실리카 나노입자를 제조한다. 이렇게 제조된 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄과 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하면 실리카 나노입자와 폴리우레탄의 복합 비율 및 열경화 조건에 따라 코팅층의 안정성과 실리카 나노입자의 상분리 현상을 최적화 할 수 있는 효과가 있다.

[0033] 본 발명에 따른 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화성 도료 조성물은 코팅층 내에 상분리가 일어나 한 번의 코팅만으로도 두 개의 층이 형성될 수 있다. 특히, 상분리에 의해 형성된 각 층의 계면이 실질적으로 화학적 결합으로 결합되어 있기 때문에 각 층의 박리를 최소화 할 수 있으며, 또한 본 발명에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화성 도료 조성물을 사용하여 내지문성 및 투명도가 우수한 폴리우레탄 필름을 보다 단순화된 방법으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0034] 더 나아가, 본 발명에 따르면 다양한 산업분야에 광범위하게 사용되고 있는 폴리우레탄과 실리카 나노입자는 상대적으로 저렴한 가격에 쉽게 대량생산을 할 수 있는 효과를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 복합체 필름 제조 방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 사용된 실리카 나노입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카-폴리스티렌 입자에 대해 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 교반 조건에 따른 실리카-폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 6은 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율에 따라 제조되는 실리카-폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 7은 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 염화나트륨(NaCl) 수용액을 농도에 따라 제조되는 실리카-폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 8은 본 발명의 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 과정을 간략하게 나타낸 개략도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 과정을 간략하게 나타낸 개략도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 자조되는 양친성 실리카 나노입자의 종류를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계에서 1차 표면 처리 및 2차 표면 처리 공정을 통하여 제조된 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 12는 본 발명의 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계에서 표면 처리 과정 전과 후의 실리카 나노입자의 에멀전 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 마코팅을 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 제조 공정의 개략도이다.

도 14 및 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 광투과도를 측정한 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 접촉각 측정 결과이다.

도 17 및 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면을 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)으로 관찰한 사진이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따라 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하는 단계에서 양친성 실리카 나노입자의 상분리 현상을 나타낸 개략도이다.

도 20은 양친성 실리카 나노입자 종류와 경화 방법에 따른 접촉각 특성을 나타낸 결과이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 표면 특성을 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 관찰한 사진이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 단면을 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 단면을 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 단면을 에너지분산형 분광분석법(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)으로 측정한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조로 상세히 설명하며, 이러한 실시예는 일례로서 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으므로, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0037] 본 발명의 폴리우레탄 복합체 필름 제조 방법은 크게 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계, 제조된 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄을 일정비율로 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물 제조하는 단계 및 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포한 후, 경화하여 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성하는 단계로 구성될 수 있다.

[0038] 도 1에 도시된 바와 같이, 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 복합체 필름 제조 방법의 순서도를 개략적으로 나타낸 것으로, (a) 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S100), (b) 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S200), (c) 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계(S300), (d) 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계(S400), 및 (e) 기판의 표면에 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포하고 경화하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성하는 단계(S500)를 포함하여 구성된다.

[0039] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리우레탄 복합체 필름을 제조하기 위해서 (a) 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S100)는 에멀전 중합법 또는 분산 중합법을 이용하여 폴리스티렌 입자를 제조하며, 구체적으로 반응기에 스티렌(styrene) 단량체와 용매를 넣은 후 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하여 스티렌 용액을 제조하고, 그 다음 제조된 스티렌 용액을 일정 온도로 가열한 다음 개시제를 넣고 반응시켜 양의 전하(positive charge)를 갖는 폴리스티렌 입자를 제조할 수 있다.

- [0040] 상기 에멀전 중합법을 이용하여 폴리스티렌 입자를 제조하는 경우, 반응기에 스티렌(styrene) 단량체와 물을 넣은 후 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하여 스티렌 용액을 제조하는 단계 및 제조된 스티렌 용액을 일정 온도로 가열한 다음 개시제를 넣고 반응시켜 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0041] 또 다른 방법으로 분산 중합법을 이용하는 경우, 반응기에 스티렌(styrene) 단량체, 에탄올 및 안정제를 넣은 후 질소 분위기 하에서 일정시간 동안 교반하여 스티렌 용액을 제조하는 단계 및 제조된 스티렌 용액을 일정 온도로 가열한 다음 개시제를 넣고 반응시켜 폴리스티렌 입자를 제조하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0042] 실시예 1은 에멀전 중합법을 이용하여 폴리스티렌 입자를 제조한 것으로, 500mL 반응기에 스티렌(styrene) 단량체 20mL와 증류수 200mL를 넣은 후 질소분위기에서 290rpm의 속도로 균일하게 교반하여 준다. 약 30분 정도의 일정시간 동안 교반한 후 70℃ 반응 온도로 가열하여 주고, 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydro chloride, AIBA) 0.2g을 반응기에 넣고 12시간 이상 반응을 시켜준다. 반응이 끝난 후 원심분리기로 3000 내지 4000rpm으로 약 1시간 동안 원심분리하여 잔류하는 미반응물을 제거하여 폴리스티렌 입자를 제조하며, 최종 입도의 크기가 490nm인 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [0043] 실시예 2는 스티렌 단량체와 증류수의 교반 속도를 600rpm으로 변경한 것만 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 최종 입도의 크기가 200nm 인 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [0044] 실시예 3은 반응 온도를 60℃로 변경한 것만 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 최종 입도의 크기가 580nm 인 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [0045] 실시예 4는 250mL 반응기에 스티렌 단량체 24mL, 증류수 100mL 및 계면활성제로 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(Hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB) 0.12g을 넣은 후 질소 분위기에서 600rpm의 속도로 균일하게 교반하여 준다. 약 30분 정도의 일정시간 동안 교반한 후 70℃ 반응 온도로 가열하여 주고, 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(AIBA) 0.2g을 반응기에 넣고 12시간 이상 반응을 시켜준다. 반응이 끝난 후 원심분리기로 3000 내지 4000rpm으로 약 1시간 동안 원심분리하여 잔류하는 미반응물을 제거하여 폴리스티렌 입자를 제조하며, 최종 입도의 크기가 90nm인 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [0046] 실시예 5는 500mL 반응기에 스티렌 단량체 20mL와 에탄올 200mL, 그리고 안정제로 분자량 10000g/mol의 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 2.0g을 넣은 후 질소 분위기에서 160rpm으로 균일하게 교반하여 준다. 약 30분 정도 동안 교반한 후 70℃ 반응 온도로 가열하여 주고, 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(AIBA) 0.2g을 반응기에 넣고 12시간 이상 반응을 시켜준다. 반응이 끝난 후 원심분리기로 2000rpm으로 약 1시간 동안 원심분리하여 잔류하는 미반응물을 제거하여 폴리스티렌 입자를 제조하며, 최종 입도의 크기가 1300nm인 폴리스티렌 입자를 제조한다.
- [0047] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이며, 도시된 바와 같이 도 2의 (a)는 실시예 4에 따라 계면활성제 CTAB를 이용하여 제조된 폴리스티렌 입자의 입도 크기는 90nm이고, 도 2의 (b)는 실시예 2에 따라 제조된 폴리스티렌 입자의 입도 크기는 200nm 이고, 도 2의 (c)는 실시예 3에 따라 제조된 폴리스티렌 입자의 입도 크기는 580nm 이며, 도 2의 (d)는 실시예 5에 따라 제조된 폴리스티렌 입자의 입도 크기는 1300nm 이다.
- [0048] 그리고 도 2의 각각의 폴리스티렌 입자의 표면 전하를 제타전위(Zetasizer, Malvern Instruments) 측정을 통해 조사하였고, 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌 입자는 표면 전하가 모두 양의 전하를 갖는 것으로 측정되었다.

표 1

[0049]

폴리스티렌 입자 종류	직경 (nm)	표면 전하값 (mV)
실시예 4	90	+38.5
실시예 2	200	+43.4
실시예 3	580	+51.4
실시예 5	1300	+45.0

[0050]

그 다음, (b) 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S200)는 앞서 (a) 단계(S100)에서 제조한 양의 전하를

가지고 있는 폴리스티렌 입자와 음의 전하를 가지고 있는 실리카 나노입자를 정전기력 인력을 이용하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조한다.

[0051] 본 발명의 실시예에서 사용한 실리카 나노입자는 (주)영일화학으로부터 구입한 실리카 나노입자로 YGS-30, YGS-40, YGS-4040, YGS-4080를 사용하였다.

[0052] 도 3은 본 발명의 실시예에서 사용한 실리카 나노입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이며, 도 3의 (a)는 YGS-30이고, 도 3의 (b)는 YGS-40이고, 도 3의 (c)는 YGS-4040이며, 도 3의 (d)는 YGS-4080를 관찰한 사진이다.

[0053] 또한, 각각의 실리카 나노입자의 크기는 Dynamic Light Scattering (DLS)로 측정하고, 실리카 나노입자의 표면 전하는 표면 전하를 제타전위(Zetasizer, Malvern Instruments) 측정하였으며, 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0054]

실리카 나노입자 종류	직경 (nm)	표면 전하값 (mV)
YGS-30	20.62	-44.8
YGS-40	20.26	-44.3
YGS-4040	56.72	-46.3
YGS-4080	93.61	-48.9

[0055] 본 발명의 실리카-폴리스티렌 입자 제조 방법은 실리카 나노입자와 폴리스티렌 입자를 각각 1:1 부피비로 교반한 후, 결합하지 않고 잔류하는 과량의 실리카 나노입자는 원심분리기를 이용하여 제거하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조한다.

[0056] 실시예 6으로 실리카 나노입자로 YGS-40 또는 YGS-4040를 증류수에 분산시킨 0.4wt% 실리카 나노입자 용액 1mL 과 상기 실시예 2를 통해 제조된 폴리스티렌 입자를 증류수에 분산시킨 0.04wt% 폴리스티렌 입자 용액 1mL을 25℃ 온도에서 1분동안 볼텍스(vortex)로 교반한 후, 원심분리기 6000rpm에서 20분 동안 3번 반복하여 실시하여 과량의 실리카 나노입자를 제거하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조한다.

[0057] 여기서 상기 실리카 나노입자 용액과 폴리스티렌 입자 용액은 각각 1:1의 부피비가 되도록 3mL 또는 6mL 등으로 필요에 따라 변경할 수 있다.

[0058] 도 4는 본 발명에 따른 실리카-폴리스티렌 입자에 대해 나타난 것으로, 도 4의 (a)는 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 개략도, 도 4의 (b) 내지 도 4의 (d)는 순서대로 폴리스티렌 입자, 실리카 입자, 실시예 6에 따른 실리카-폴리스티렌 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

[0059] 도 4의 (a)에서처럼, 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S200)는 양의 전하를 갖는 폴리스티렌 입자에 음의 전하를 갖는 실리카 나노입자를 섞어주고 볼텍스(voltex)를 이용하여 1분간 교반하여 주면, 입자 서로간의 정전기적 인력에 의해 실리카-폴리스티렌 입자를 얻을 수 있다.

[0060] 이는 도 4의 (d)에서 나타난 바와 같이, 폴리스티렌 입자에 실리카 나노입자가 붙은 라즈베리(raspberry) 모양과 같은 형태의 실리카-폴리스티렌 입자가 형성됨을 확인할 수 있다.

[0061] 또한, 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S200)에서 교반 전과 후의 각 입자들의 표면 전하를 측정하였을 때, 하기 표 3에 나타난 바와 같이 양의 전하를 갖는 폴리스티렌 입자가 실리카 나노입자에 의해 음의 전하를 갖는 실리카-폴리스티렌 입자가 형성되었음을 확인하였고, 이와 같은 결과를 통해 성공적으로 실리카 나노입자가 붙어있는 폴리스티렌 입자를 제조하였음을 확인할 수 있다.

표 3

[0062]

구분	PS 입자	실리카 나노입자	실리카-폴리스티렌입자
표면 전하값(mV)	+43.4	-44.3	-43.1

- [0063] 더 나아가 실리카-폴리스티렌 입자를 제조 방법에서 미치는 영향 인자에 대해 조사하였으며, 그 결과에 대해 도 5 내지 도 7에 나타내었다.
- [0064] 도 5는 본 발명의 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 교반 방법과 반응 온도에 따른 실리카-폴리스티렌 입자의 형태를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0065] 도 5의 (a)와 (b)는 앞서 설명한 실시예 6에 따라 실리카 나노입자와 폴리스티렌 입자를 교반하는 방법으로 25℃ 온도에서 1분동안 볼텍스(vortex)로 교반하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자의 모습이다.
- [0066] 도 5의 (c)와 (d)는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 수행하되, 실리카 나노입자(YGS-40)와 폴리스티렌 입자를 교반하는 방법으로 25℃ 온도에서 1분동안 초음파(sonication)를 이용하여 교반하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자의 모습이다. 도 5의 (a)와 (b)와 비교하면, 부분적으로 실리카 나노입자가 붙어있는 실리카-폴리스티렌 입자로 실리카-폴리스티렌 입자가 제대로 형성되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0067] 초음파를 인가한 경우 초음파에 의해 실리카 나노입자와 폴리스티렌 나노입자 사이의 정전기적 인력이 방해됨으로써 실리카-폴리스티렌 입자가 형성되지 않은 것으로 판단된다.
- [0068] 도 5의 (e)와 (f)는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 수행하되, 실리카 나노입자와 폴리스티렌 입자를 교반할 때 반응 온도를 100℃로 1분동안 볼텍스(vortex)로 교반하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자의 모습이다. 여기서도 부분적으로 실리카 나노입자가 붙어있는 실리카-폴리스티렌 입자로 실리카-폴리스티렌 입자가 제대로 형성되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0069] 따라서 본 발명의 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계(S200)에서 실리카 나노입자와 폴리스티렌 입자를 교반하는 방법으로는 25℃ 반응 온도 조건으로 볼텍스(vertex)로 교반하는 것이 바람직함을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 6은 본 발명의 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율에 따른 실리카-폴리스티렌 입자의 형태를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0071] 도 6의 (a) 내지 (d)의 경우는 20 nm 크기의 실리카 나노입자를 이용하고, 폴리스티렌 입자로 90nm(도 6의 (a)), 200nm(도 6의 (b)), 580nm(도 6의 (c)), 1300nm(도 6의 (d))의 크기를 각각 이용하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자이다.
- [0072] 도 6의 (e) 내지 (g)의 경우는 50nm 크기의 실리카 나노입자를 이용하고, 폴리스티렌 입자로 200nm(도 6의 (e)), 580nm(도 6의 (f)), 1300nm(도 6의 (g))의 크기를 각각 이용하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자이다.
- [0073] 도 6에 도시된 바와 같이 90 nm 크기의 폴리스티렌 입자를 이용한 경우로 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율 값이 4.5인 것(도 6의 (a))을 제외하고, 나머지 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율 값이 10 이상인 도 6의 (b) 내지 (d)에서 라즈베리(raspberry) 형태의 실리카-폴리스티렌 입자를 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예로 50nm 크기의 실리카 나노입자를 이용한 경우는 200nm 크기의 폴리스티렌 입자를 이용한 경우로 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율 값이 4인 것(도 6의 (e))을 제외하고, 나머지 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율 값이 각각 10과 26인 도 6의 (f), (g)에서 라즈베리(raspberry) 형태의 실리카-폴리스티렌 입자를 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0074] 따라서, 폴리스티렌 입자와 실리카 나노입자의 크기 비율 값이 10 이상일 때, 실리카-폴리스티렌 입자가 성공적으로 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0075] 또한, 도 7은 발명의 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하는 단계에서 염화나트륨(NaCl) 수용액을 농도에 따른 실리카-폴리스티렌 입자의 형태를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0076] 폴리스티렌 입자와 실리카 입자들 사이의 이온 세기에 따라 라즈베리 형태의 실리카-폴리스티렌 입자 제조 영향을 조사하기 위하여, 50nm 크기의 실리카 나노입자(YGS-4040)와 200 nm 크기의 폴리스티렌 입자(실시예 2) 혼합 용액에 염화나트륨(NaCl) 수용액을 농도별로 첨가하여 실리카-폴리스티렌 입자를 제조하였다. 도 7의 (a)와 (b)는 0.1mM 염화나트륨 수용액, 도 7의 (c)와 (d)는 1.0mM 염화나트륨 수용액, 도 7의 (e)와 (f)는 10.0mM 염화나트륨 수용액, 도 7의 (g)와 (h)는 100.0mM 염화나트륨 수용액을 첨가하여 제조된 실리카-폴리스티렌 입자이다.
- [0077] 상기 도 6의 (e)와 같이 염화나트륨 수용액을 첨가한 경우에는 실리카 입자가 폴리스티렌 입자에 붙지 않는 것을 확인할 수 있는 반면에, 도 7에서 보는 것과 같이 염화나트륨 수용액을 첨가한 경우 라즈베리 형태의 실리카

-폴리스티렌 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.

- [0078] 특히, 염화나트륨 수용액의 농도가 0.1mM(도 7의 (a)와 (b))에서 10.0mM(도 7의 (e)와 (f))로 증가할수록 폴리스티렌 입자에 실리카 나노입자가 붙어있는 개수가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 도 7의 (g)와 (h)에서처럼 100.0mM 염화나트륨 수용액을 첨가한 경우에는 입자들의 뭉침 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0079] 따라서 적절한 농도의 염화나트륨 수용액의 첨가가 실리카-폴리스티렌 입자 형성에 영향을 줄 수 있음을 확인하였고, 100.0mM 미만의 염화나트륨 수용액을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] (c) 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계(S300)는, 도 8에 나타낸 바와 같이 상기 (b) 단계(S200)에서 제조된 실리카-폴리스티렌 입자에 1차 표면 처리하고, 폴리스티렌입자를 제거하는 동시에 2차 표면 처리를 실시함으로써, 양친성 실리카 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0081] 상기 표 2에 측정된 결과와 같이, 실리카 나노입자는 입자 표면에 수산화기(-OH)가 존재하기 때문에 음의 표면 전하 값을 갖고 있다. 따라서 실리카 나노입자 표면을 기능성 리간드와 화학적으로 결합시키기 위해서 카르복실기(-COOH)를 가지고 있는 유기물질과 DCC(N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide) 커플링 반응을 이용하여 도 9에 제시된 바와 같이 양친성 실리카 나노입자를 제조한다.
- [0082] 구체적으로 본 발명의 양친성 실리카 나노입자를 제조하기 위해 카르복실기를 공통으로 가지고 있으면서 폴리우리탄과의 상호작용을 위한 아민기를 가지고 있는 N-(테트라-부톡시카보닐)-베타-알라닌(N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanine, NBA)와 내지문성을 향상시키기 위해 불소계 작용기를 가지고 있는 퍼플루오로옥타노익산(Perfluorooctanoic acid, PFOA)를 각각 유기물질의 기능성 리간드로 이용하였다.
- [0083] 본 발명에서 표면처리된 양친성 실리카 나노 입자는 1차 표면 처리 및 2차 표면 처리 과정에서 치환되는 작용기의 종류에 따라 도 10 나타낸 것과 같이 3가지의 실리카 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0084] 구체적으로 아민계 작용기를 1차 표면처리하고, 불소계 작용기를 2차 표면처리한 아민-불소계 양친성 실리카 입자를 제조하기 위하여, 먼저 1차 표면 처리로써 실리카-폴리스티렌 입자에 N-(테트라-부톡시카보닐)-베타-알라닌(N-(tert-Butoxycarbonyl)- β -alanine, NBA), 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDAC), 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine, DMAP) 시약을 넣어주고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 잔류하는 과량의 시약은 원심분리기를 이용하여 제거한다.
- [0085] 그 다음 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 용매에 넣은 후, 퍼플루오로옥타노익산(Perfluorooctanoic acid, PFOA), N,N'-디사이클로헥실카르보디이미드(N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide, DCC), 4-디메틸아미노피리딘(DMAP)를 넣어주고 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 폴리스티렌입자를 제거하는 동시에 실리카 나노입자에 2차 표면 처리한다. 2차 표면 처리하고 잔류하는 과량의 시약은 원심분리기를 이용하여 제거한다.
- [0086] 실시예 7은 아민-불소계 양친성 실리카 입자를 제조한 것으로, 1차 표면 처리를 위하여 실리카-폴리스티렌 입자 용액 1mL에 NBA 18.9 mg, EDAC 19.17 mg, DMAP 12.22 mg을 넣고 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 THF 용매 1mL에 넣고 PFOA 41.4 mg, DCC 20.6 mg, DMAP 12.22 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.
- [0087] 실시예 8은 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 아민-불소계 양친성 실리카 입자를 제조한 것으로서, 1차 표면 처리를 위하여 실리카-폴리스티렌 입자 용액 3mL에 NBA 56.7 mg, EDAC 57.51 mg, DMAP 36.33 mg 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 THF 용매 3mL에 넣고 PFOA 124.2 mg, DCC 61.8 mg, DMAP 36.66 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.
- [0088] 실시예 9는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 아민-불소계 양친성 실리카 입자를 제조한 것으로서, 1차 표면 처리를 위하여 실리카-폴리스티렌 입자 용액 6mL에 NBA 113.4 mg, EDAC 115.02 mg, DMAP 72.66 mg을 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분 동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면

처리된 실리카-PS 입자를 THF 용매 3mL에 넣고 PFOA 248.4 mg, DCC 123.6 mg, DMAP 73.32 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.

[0089] 또 다른 양친성 실리카 입자 제조방법으로서, 불소계 작용기를 1차 표면처리하고, 아민계 작용기를 2차 표면처리한 불소-아민계 양친성 실리카 입자를 제조하기 위하여 1차 표면 처리로써, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자에 PFOA, DCC, DMAP 시약을 넣어주고 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 과량의 시약은 원심분리기를 이용하여 제거하여 준다. 그 다음 2차 표면 처리로써, 상기 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 넣은 후, NBA, DCC, DMAP 시약을 넣어주고 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 과량의 시약은 원심분리기를 이용하여 제거한다.

[0090] 실시예 10은 불소-아민계 양친성 실리카 입자를 제조한 것으로, 1차 표면 처리를 위하여 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 용액 1mL에 PFOA 41.4 mg, DCC 20.6 mg, DMAP 12.22 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 THF 용매 1mL에 넣고 NBA 18.9 mg, DCC 20.6 mg, DMAP 12.22 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.

[0091] 실시예 11은 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 불소-아민계 양친성 실리카 입자를 제조한 것으로서, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 용액 3mL에 PFOA 124.2 mg, DCC 61.8 mg, DMAP 36.66 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 THF 용매 3mL에 넣고 NBA 56.7 mg, DCC 61.8 mg, DMAP 36.66 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.

[0092] 실시예 12는 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자를 제조한 것으로서, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 용액 6mL에 PFOA 248.4 mg, DCC 123.6 mg, DMAP 72.66 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 2차 표면 처리를 위하여, 1차 표면 처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 THF 용매 3mL에 넣고 NBA 113.4 mg, DCC 123.6 mg, DMAP 73.32 mg를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다.

[0093] 또 다른 양친성 실리카 입자 제조방법으로서, 불소계 작용기로 1차 표면 처리한 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자를 제조하기 위하여 1차 표면 처리로써, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자에 PFOA, DCC, DMAP 시약을 넣어주고 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 과량의 시약은 원심분리기를 이용하여 제거하여 준다. 1차 표면처리 된 실리카-폴리스티렌 입자를 Tetrahydrofuran (THF) 용매에 넣은 후 20℃ 내지 30℃ 정도의 상온에서 24시간 동안 교반하여 폴리스티렌 입자를 제거한다. 원심분리기를 이용하여 불소-하이드록실계 작용기로 표면 처리된 실리카 나노입자를 얻는다.

[0094] 실시예 13은 불소-하이드록시계 양친성 실리카 나노입자를 제조한 것으로, 1차 표면 처리를 위하여, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 용액 1mL에 PFOA 41.4 mg, DCC 20.6 mg, DMAP 12.22 mg 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 1차 표면처리된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 넣은 후 상온에서 24시간 동안 교반하여 PS 입자를 제거한다. 원심분리기 13000 rpm에서 20분 동안 3번 반복 실시하여, 불소-하이드록시계 양친성 실리카 입자를 얻는다.

[0095] 실시예 14는 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 불소-하이드록시계 양친성 실리카 나노입자를 제조한 것으로서, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 용액 3mL에 PFOA 124.2 mg, DCC 61.8 mg, DMAP 36.66 mg 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 1차 표면처리 된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 넣은 후 상온에서 24시간 동안 교반하여 폴리스티렌 입자를 제거한다. 원심분리기 13000 rpm에서 20분 동안 3번 반복 실시하여, 불소-하이드록시계 양친성 실리카 나노입자를 얻는다.

- [0096] 실시예 15는 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 수행하되 각 단계에서 첨가되는 물질의 함량을 변경하여 불소-하이드록시계 양친성 실리카 나노입자를 제조한 것으로서, 에탄올 용매에 분산되어 있는 실리카-폴리스티렌 입자 6mL에 PFOA 248.4 mg, DCC 123.6 mg, DMAP 72.66 mg을 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 준다. 교반이 끝난 후, 원심분리기 6000 rpm에서 20분동안 3번 반복 실시하여 과량의 시약을 제거한다. 1차 표면처리 된 실리카-폴리스티렌 입자를 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 넣은 후 상온에서 24시간 동안 교반하여 폴리스티렌 입자를 제거하여 준다. 원심분리기 13000 rpm에서 20분 동안 3번 반복 실시하여, 불소-하이드록시계 양친성 실리카 나노입자를 얻는다.
- [0097] 도 11은 본 발명의 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계에서 1차 표면 처리 및 2차 표면 처리 공정을 통하여 제조된 입자를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0098] 도 11의 (a)와 (b)는 실리카-폴리스티렌 입자에 1차 표면 처리를 진행한 후의 입자 모양을 관찰한 모습으로, 폴리스티렌 입자에 실리카 입자가 붙어있는 라즈베리(raspberry) 모양의 실리카-폴리스티렌 입자가 유지됨을 확인할 수 있었으며, 이후 폴리스티렌 입자 제거 및 2차 표면 처리를 실시한 후 입자의 모습은 도 11의 (c)와 (d)에 도시된 바와 같이 폴리스티렌 입자는 제거되고 실리카 나노입자만 존재함을 확인할 수 있다.
- [0099] 이렇게 표면 처리되어 제조된 실리카 나노입자가 소수성 및 친수성의 양친성을 갖는지 확인하기 위해 극성-비극성 에멀전 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0100] 제조된 실리카 나노입자가 양친성을 가지고 있다면 계면활성제의 역할을 수행하므로 극성(물)과 비극성(오일) 계면에서의 에멀전 형성 여부에 의해 간접적으로 확인할 수 있으며, 이와 같은 에멀전 테스트를 위하여 극성 용액로 물과 비극성 용액으로 클로로포름(chloroform)을 각각 이용하였다.
- [0101] 도 12의 (a)는 표면처리 전 실리카 나노입자, (b)는 아민계 작용기로만 표면 처리된 실리카 나노입자, (c)불소계 작용기로만 표면 처리된 실리카 나노입자, (d) 아민-불소계로 표면 처리된 양친성 실리카 나노입자의 모습을 관찰한 것이고, 도 12의 (e)는 양친성 표면처리된 실리카 나노입자에 의해 형성된 에멀전의 모식도를 나타낸 것이다.
- [0102] 그 결과 도 12의 (d)에 나타낸 것과 같이 양친성으로 표면처리된 실리카 나노입자만이 에멀전을 형성하고 있음을 형성하고 있음을 확인 할 수 있으며, 또한 이와 같은 결과를 통해 본 발명의 실시예를 통해 성공적으로 양친성 실리카 나노입자가 형성되었음을 알 수 있다.
- [0103] (d) 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조하는 단계(S400)는 상기 양친성 실리카 나노입자를 제조하는 단계(S300)에서 제조된 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄을 함께 혼합하여 폴리우레탄 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 제조한다.
- [0104] 구체적으로 폴리우레탄 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 (주)노루비케미칼로부터 제공받은 폴리우레탄과 경화제를 일정 비율로 혼합하여 주고, 테트라하이드로퓨란(THF) 0.5mL에 분산되어 있는 표면 처리된 실리카 나노입자를 그 혼합 용액에 넣고 혼합하여 도료 조성물을 제조하며, 구체적인 폴리우레탄 복합체 기반 열경화형 도료 조성물의 각 조성의 함량은 아래 표 4에 나타내었다.
- [0105] 그 다음으로 단계로 (e) 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성하는 단계(S500)는 소정의 기관의 표면에 상기 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 도포하고 경화하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 형성할 수 있다.
- [0106] 구체적으로 하기 표 4에서의 각각의 조성비로 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물은 도 13에 도시된 바와 같이 ABS(acrylonitril-butadiene-styrene) 기관에 유리 막대를 이용하여 바코팅을 실시하여 60 내지 90℃ 온도에서 경화시켜 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 얻는다.
- [0107] 이때 얻어지는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 두께는 사용된 폴리우레탄과 경화제의 양과 전체 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물에서 실리카 나노입자의 무게 비율에 따라 달라지게 된다.

표 4

구분	복합체 1	복합체 2	복합체 3	복합체 4
폴리우레탄	1.5g	0.3g	0.3g	0.15g
경화제	0.5g	0.1g	0.1g	0.05g
실리카 나노입자	0.006g	0.006g	0.024g	0.024g
필름 두께	40 μ m	20 μ m	20 μ m	10 μ m

실리카 나노입자 무게비	0.3wt%	1.5wt%	5.7wt%	10.7wt%
--------------	--------	--------	--------	---------

- [0109] 도 14는 양친성 실리카 나노입자의 무게 비율에 따른 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 광택도 변화를 나타낸 것으로, 도 14의 (a)는 일반적인 폴리우레탄 필름이고, (b)는 복합체 1, (c)는 복합체 2, (d)는 복합체 3, (e)는 복합체 4의 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 각각의 광투과도를 자외선-가시 분광기(UV-vis spectroscopy)를 이용하여 측정하였다.
- [0110] 도 14에 나타난 바와 같이, 도 14의 (a) 내지 (c)는 양친성 실리카 나노입자의 종류와 상관없이 외관상 투명한 필름이 제조되었음을 확인하였다.
- [0111] 또한 도 15에 나타난 바와 같이 각 필름의 광투과도는 모두 비슷한 경향을 나타내었다. 이를 통하여 양친성 실리카 나노입자가 폴리우레탄 필름의 투명도에 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.
- [0112] 다만, 복합체 4로 10.7wt%의 실리카 나노입자가 들어가 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우 외관상 낮은 광택도를 관찰할 수 있으며, 이때 형성된 필름 두께는 10 μ m로 측정되었다.
- [0113] 따라서 본 발명에서 제조되는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름은 기존의 폴리우레탄 필름의 광택도를 유지해야 하기 때문에, 제시된 바와 같이 복합체 1 내지 복합체 3의 도료 조성물을 이용하여 표면 특성 및 서로 다른 종류의 실리카 나노입자를 이용하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 상분리를 알아보았다.
- [0114] 도 16은 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 물을 이용하여 접촉각을 측정한 결과이며, 각각 실리카 나노입자로 표면 처리되지 않는 실리카 나노입자(이하 'OH'라고도 함), 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자(이하 'NH₂-F'라고도 함), 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(이하 'F-NH₂'라고도 함)를 이용하여 80℃ 온도로 경화되어 형성된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 접촉각 특성을 나타낸 것이다.
- [0115] 도 16에서 나타난 것처럼, 표면 처리되지 않는 실리카 나노 입자(OH)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름보다 표면 처리한 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자(NH₂-F)와 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH₂)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면에서의 접촉각이 높게 측정되었다. 이중에서 불소계 작용기가 상대적으로 많이 표면처리된 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH₂)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서의 접촉각이 상대적으로 우수한 것으로 측정되었으며, 또한 표면 처리된 양친성 실리카 나노입자의 양이 많을수록 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서의 접촉각이 증가되는 특성을 보였다.
- [0116] 이와 같은 접촉각 특성 결과를 통해서 본 발명의 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 내에서 양친성 실리카 나노입자의 상분리 현상이 가능함을 간접적으로 확인할 수 있었다.
- [0117] 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면 특성을 조사하기 위하여 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 표면 이미지를 관찰하였고, 그 결과를 도 17과 도 18에 나타내었다.
- [0118] 도 17의 (b)는 0.3wt% 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자(NH₂-F)를 포함하는 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 80℃ 온도에서 경화시켜 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름이고, 도 17의 (c)는 0.3wt% 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH₂)를 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 80℃ 온도에서 경화시켜 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름이다.
- [0119] 도 17에 도시된 바와 같이, 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자(NH₂-F)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면에서는 실리카 나노입자를 관찰할 수 없었던 반면에, 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH₂)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면에서는 실리카 나노입자를 관찰할 수 있었으며, 이때 필름 표면에서 관찰된 실리카 나노입자의 높이는 4 내지 10nm로 측정되었다.
- [0120] 도 18의 (b)는 5.7wt% 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자(NH₂-F)를 포함하는 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 80℃ 온도에서 경화시켜 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름이고, 도 18의 (c)는 5.7wt% 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH₂)를 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물을 80℃ 온도에서 경화시켜 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름이다.
- [0121] 도 18에 도시된 바와 같이, 양친성 실리카 나노입자의 양을 증가시켰을 경우 아민-불소계 양친성 실리카 나노입

자($\text{NH}_2\text{-F}$) 및 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면 모두에서 실리카 나노입자를 관찰할 수 있었으며, 이때 필름 표면에서 관찰된 실리카 나노입자의 높이는 아민-불소계 양친성 실리카 나노입자($\text{NH}_2\text{-F}$)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우 4 내지 6nm로 측정되고, 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우 4 내지 10nm로 측정되었다.

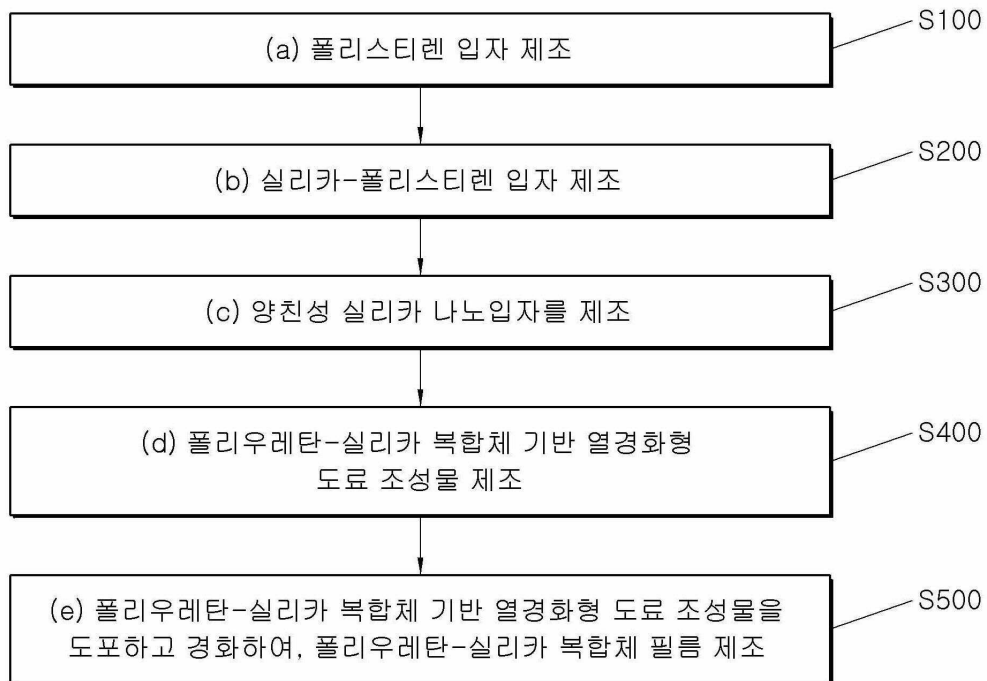
- [0122] 이 결과를 통하여, 표면 처리된 양친성 실리카 나노입자를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서 양친성 실리카 나노입자의 상분리가 가능함을 알 수 있고, 특히 불소-아민계 표면 처리된 실리카 나노입자를 이용한 경우에 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서 상대적으로 상분리가 잘 일어났음을 알 수 있다. 이와 같이 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서의 상분리는 도 19와 같이 나타낼 수 있다.
- [0123] 그리고 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하는 단계(S500)에서 경화 방법에 따른 효과적 상분리를 현상을 알아보기 위해 도 20의 (a)에서처럼 5.7 wt%의 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용하여, 다양한 경화 방법으로 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하였다. 여기서 경화방법으로는 열판(hot plate) 위에서 닫힌 시스템(close system), 열린 시스템(open system) 및 대류식 오븐(convection oven)을 이용하여 측정하였다.
- [0124] 도면에 도시되지는 않았으나 각각 제조 방법으로 제조된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면의 접촉각 특성을 비교하였을 때 열판(hot plate) 위에서 열린 시스템(open system)으로 경화한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우에서 상대적으로 높은 접촉각이 측정되었음을 확인하였다.
- [0125] 아울러, 실리카 나노입자 크기에 따른 접촉각 특성도 확인하고자 20 nm 및 50 nm 크기의 실리카 나노입자를 이용하여 양친성 표면 처리를 실시하였으며, 이러한 입자들을 복합체 3의 조성으로 혼합하여 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하여 접촉각 특성을 확인하였다.
- [0126] 그 결과 실리카 나노입자 크기는 접촉각에 큰 영향을 주지 않았다. 이는, 그림 18의 원자현미경(AFM) 이미지에 서처럼, 상분리 된 실리카 나노입자의 뭉침 현상으로 인해 일정한 표면 요철 구조가 형성되지 않았기 때문인 것으로 판단된다.
- [0127] 더 나아가, 불소-아민계 및 불소-하이드록실계로 표면처리된 실리카 나노입자가 상분리에 미치는 영향을 알아보 고자 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2) 및 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이 용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하고, 각각의 필름 표면의 접촉각 특성을 비교하였으며, 그 결과를 도 20의 (b)와 (c)에 각각 나타낸다.
- [0128] 도 20의 (b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 상대적으로 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자를 이용한 폴리우레탄- 실리카 복합체 필름의 경우 상대적으로 높은 접촉각이 측정되었다.
- [0129] 도 21은 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2) 및 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이 용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 표면 특성을 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 관 찰한 결과이다.
- [0130] 도 21에 도시된 바와 같이, 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2) 및 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면에서 모두 실리카 나노입자를 관찰할 수 있었다. 필름 표면에서 관찰된 실리카 나노입자의 양을 비교하면, 상대적으로 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름에서 더 많이 관찰되었다. 또한, 필름 표면에서 관찰된 실리카 나 노입자의 높이는, 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우 4 내지 10nm로 측정된 반면, 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복 합체 필름의 경우 6 내지 19 nm로 측정되었다.
- [0131] 이를 통하여, 불소-아민계 표면 처리된 실리카 나노입자가 폴리우레탄 필름의 상분리 현상을 이용하여 내지문성 필름 제조에 효과적인 것으로 판단된다.
- [0132] 또한, 도 22는 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 상분리를 확인하기 위하여, 불소-아민계 양친성 실리카 나노입 자(F-NH_2) 및 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이용하여 복합체 3의 조성으로 형성된 도료

조성물로 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하여 각각의 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 단면을 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하였다.

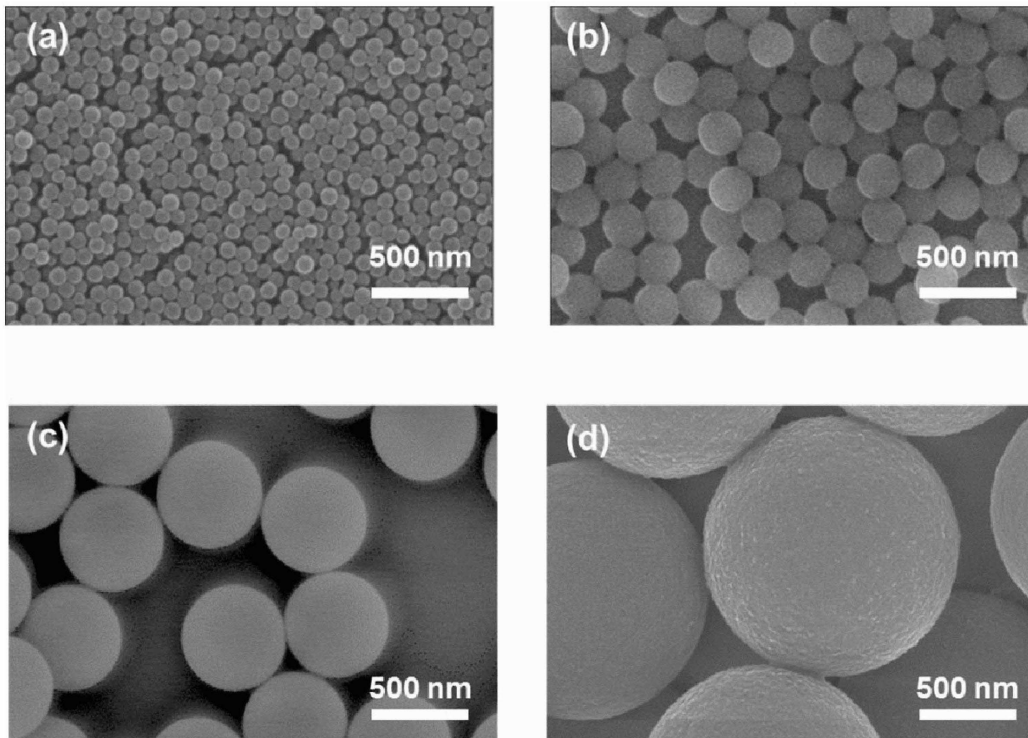
- [0133] 그 결과 도 22의 (a)에서처럼 불소-아민계 양친성 실리카 나노입자(F-NH_2)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 표면에 실리카 나노입자가 많이 관찰되었고, 반면에 도 22의 (f)에서처럼 불소-하이드록실계 양친성 실리카 나노입자(F-OH)를 이용한 폴리우레탄-실리카 복합체 필름의 경우 필름 표면이 아닌 필름 아래 부분에 실리카 나노입자가 관찰되었다.
- [0134] 추가적으로 복합체 필름의 상분리 여부를 확인하기 위하여, 불소-아민계 표면 처리된 실리카 나노입자를 이용한 복합체 필름의 단면을 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰하였다. 이를 위해 Pt 스퍼터링(sputtering)을 실시하고, 필름을 50 nm 두께로 박편(microtoming)을 진행하여 단면을 투과 전자 현미경(TEM)로 관찰하였다.
- [0135] 그 결과 도 23에서 보는 것과 같이, 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 표면 근처에서 실리카 나노입자가 확인되었다. 그리고 각 부분의 확대 이미지를 관찰하였을 때(도 23의 (b), (c), (e), (f), (g)), 실리카 나노입자가 있는 부분과 없는 부분이 존재하였다. 이는, 필름 표면에 부분적으로 실리카 나노입자가 관찰되었던 원자현미경(AFM) 및 주사 전자 현미경(SEM) 이미지와 상응하는 결과이다.
- [0136] 따라서, 본 발명의 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물이 경화되어 폴리우레탄-실리카 복합체 필름을 제조하는 과정에서 표면처리된 양친성 실리카 나노입자의 상분리가 일어났음을 확인할 수 있었다.
- [0137] 더 나아가, 폴리우레탄-실리카 복합체 필름 단면의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지에서 원소 성분을 확인하기 위하여 에너지분산형 분광분석법(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)를 측정하였으며, 그 결과를 도 24에 나타내었다.
- [0138] 도 24에서 보는 것과 같이, Si, O, Pt 성분을 검출할 수 있었으며, 이를 통하여 필름 표면에 실리카 나노입자가 존재하는 것을 확인할 수 있었다
- [0139] 전술된 바와 같이, 본 실시예에 따른 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 기반 열경화형 도료 조성물 및 내지문성이 향상된 폴리우레탄-실리카 복합체 필름은 양친성 실리카 나노입자와 폴리우레탄을 혼합하여 실리카 나노입자의 상분리를 유도하고 표면 요철 구조를 형성함으로써 접촉각 특성을 향상시킬 수 있었다. 특히, 양친성 실리카 나노입자 중 불소-아민계로 표면 처리된 실리카 나노입자가 복합체 필름 내에서의 상분리를 일으키는데 적합한 것을 확인할 수 있었다.
- [0140] 본 발명의 구성은 상기의 실시예를 통해 그 우수성이 입증되었지만 상기의 구성에 의해서만 반드시 한정되는 것은 아니고 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변경 및 변형이 가능하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

도면

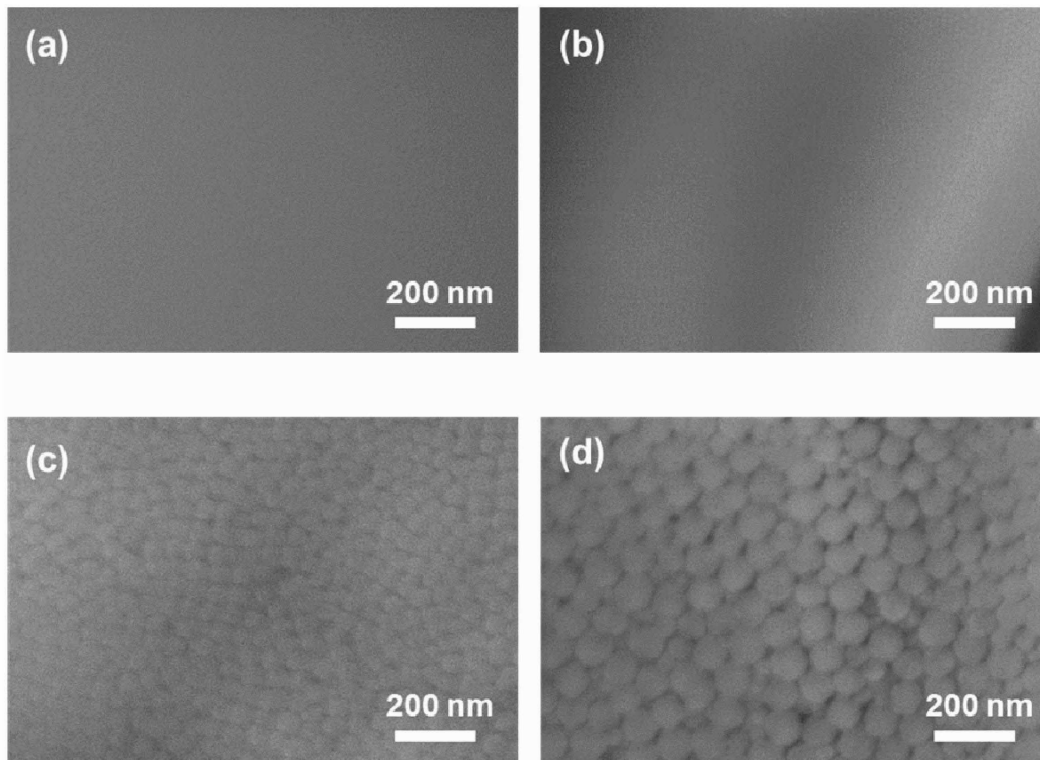
도면1



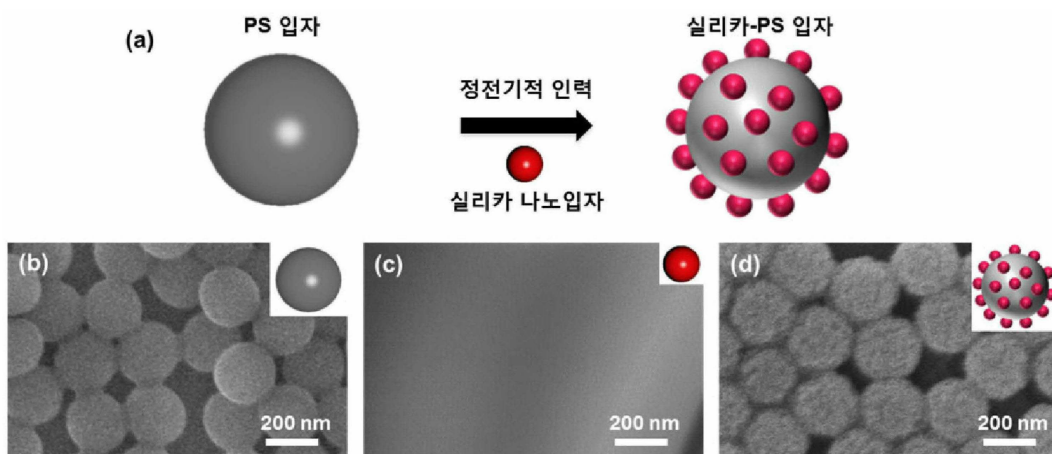
도면2



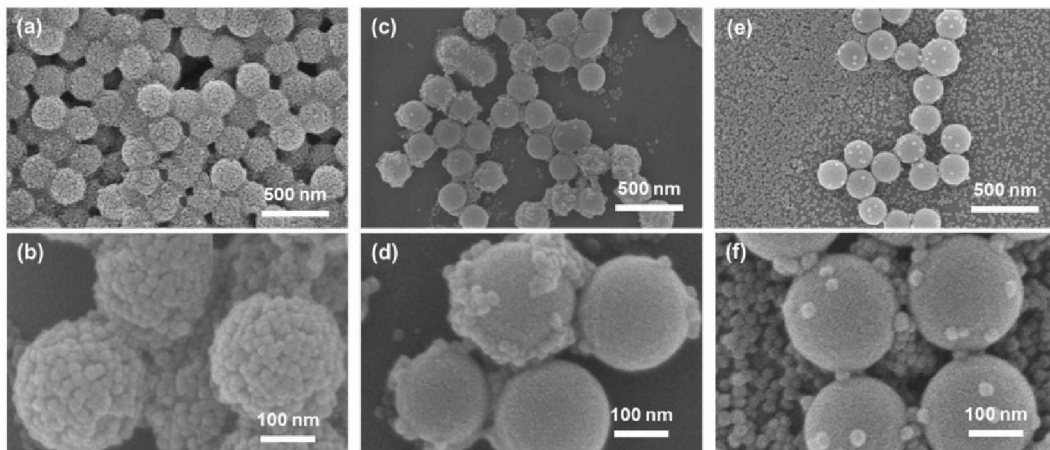
도면3



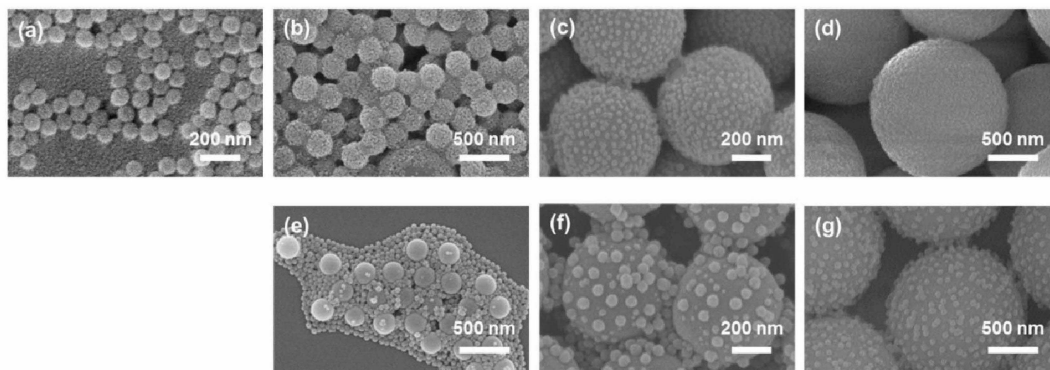
도면4



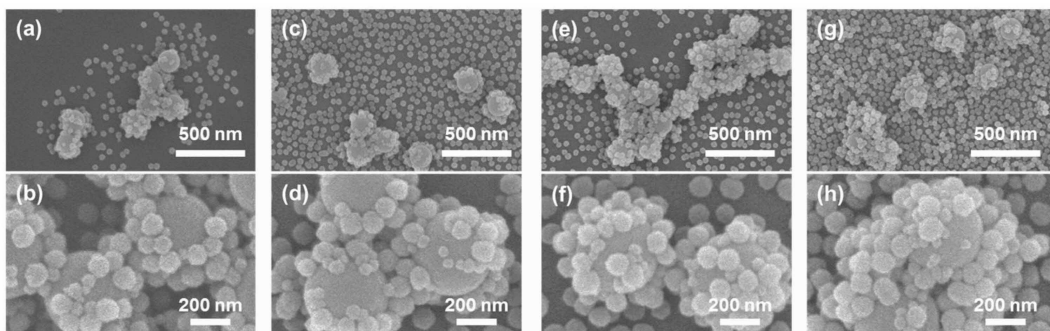
도면5



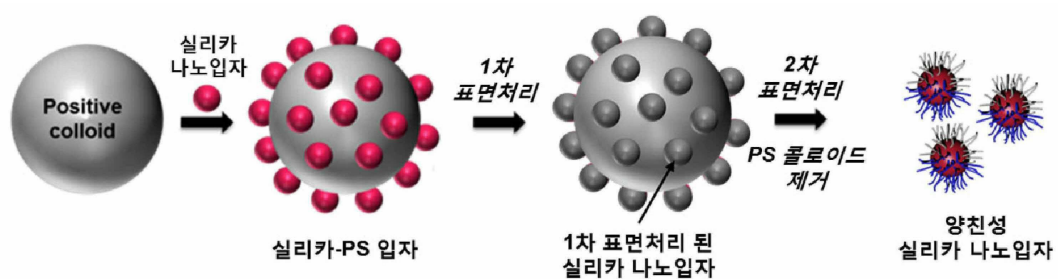
도면6



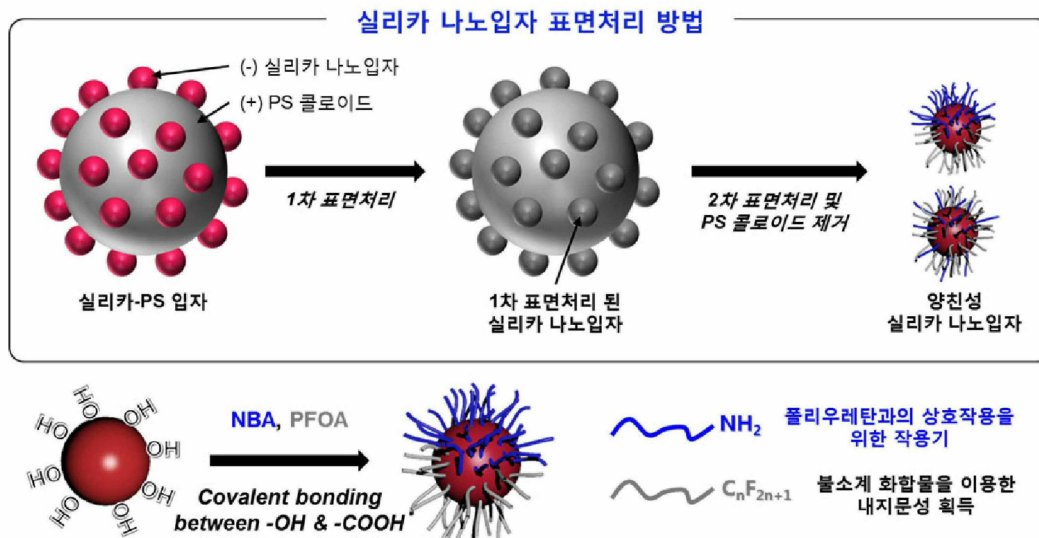
도면7



도면8



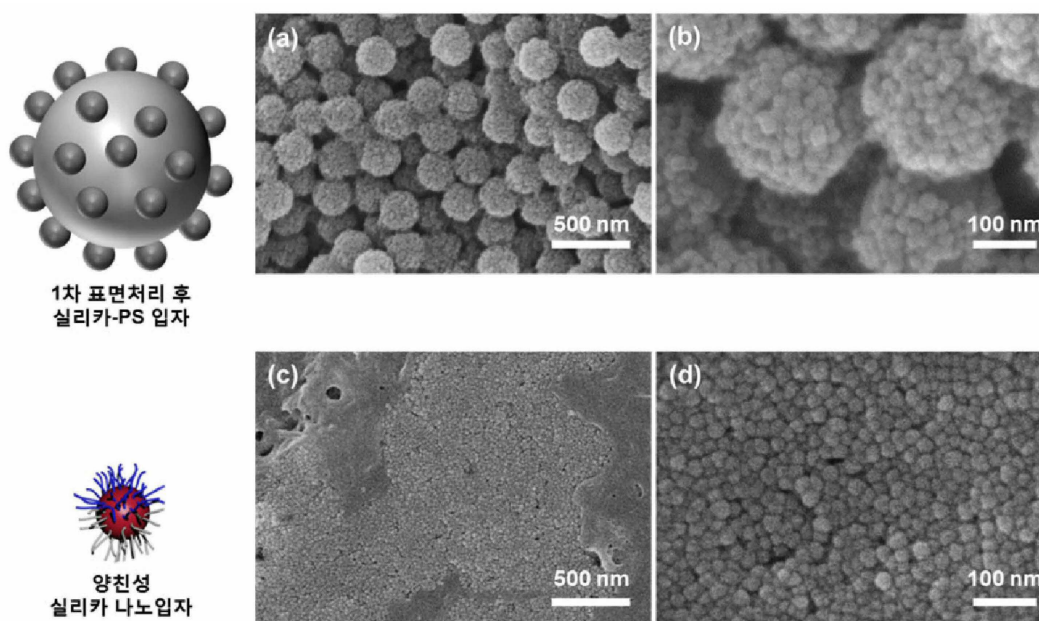
도면9



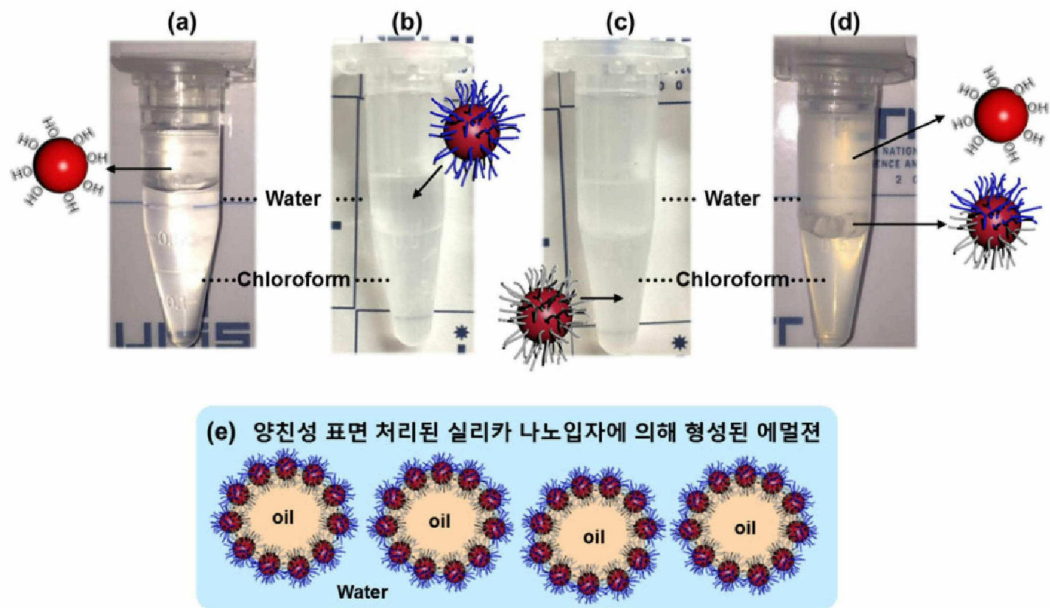
도면10



도면11



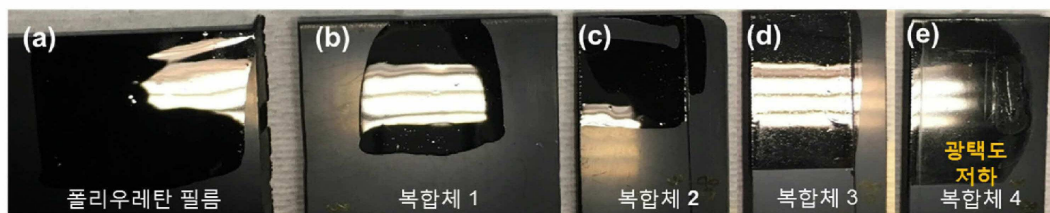
도면12



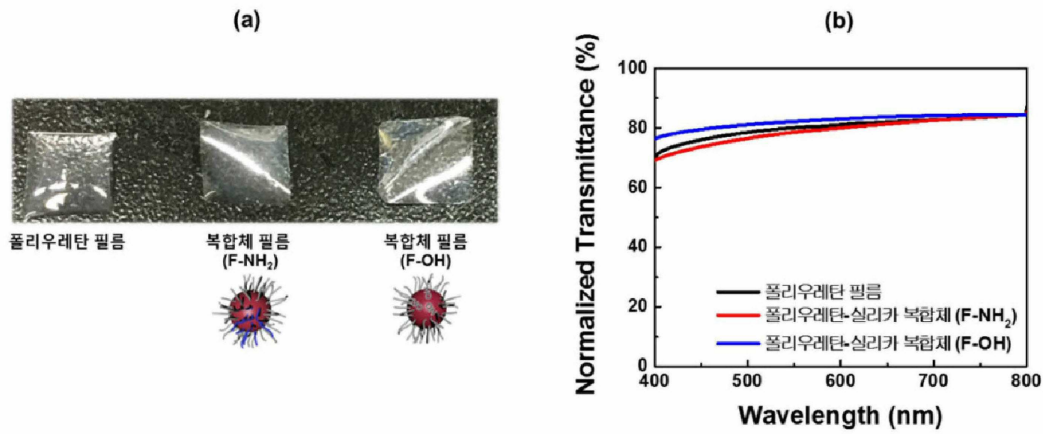
도면13



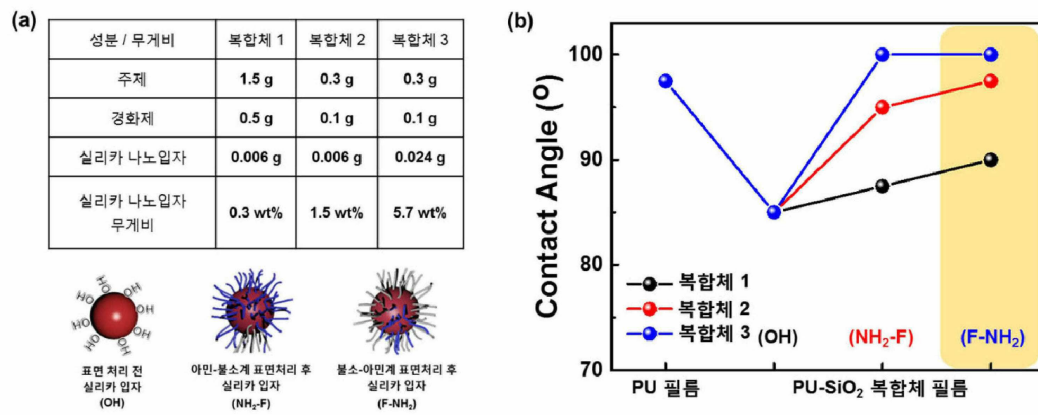
도면14



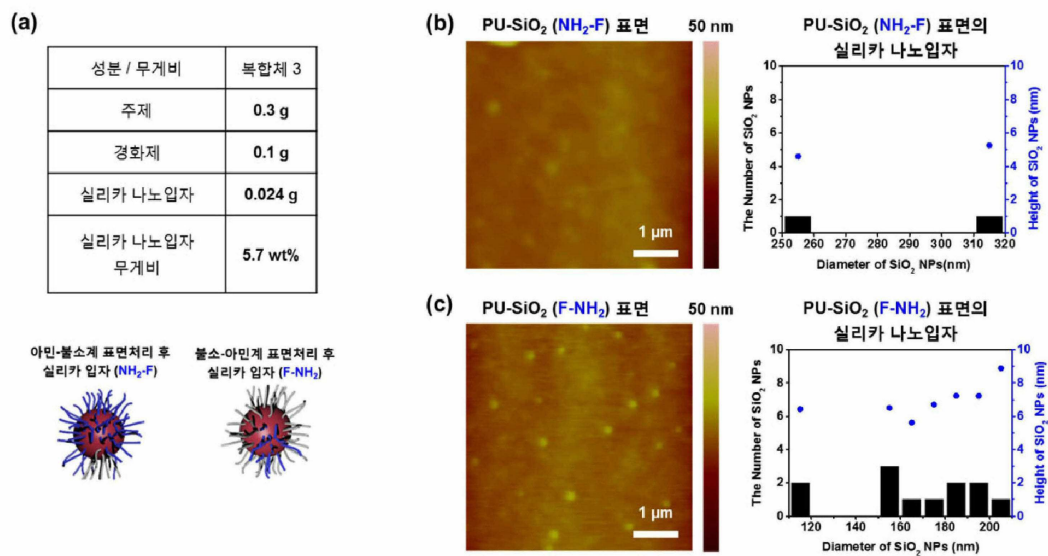
도면15



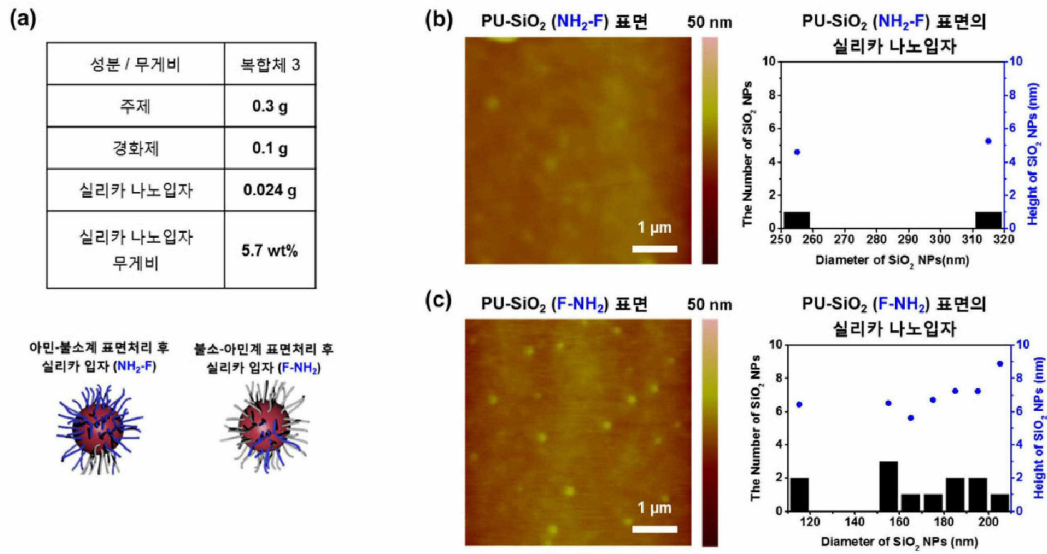
도면16



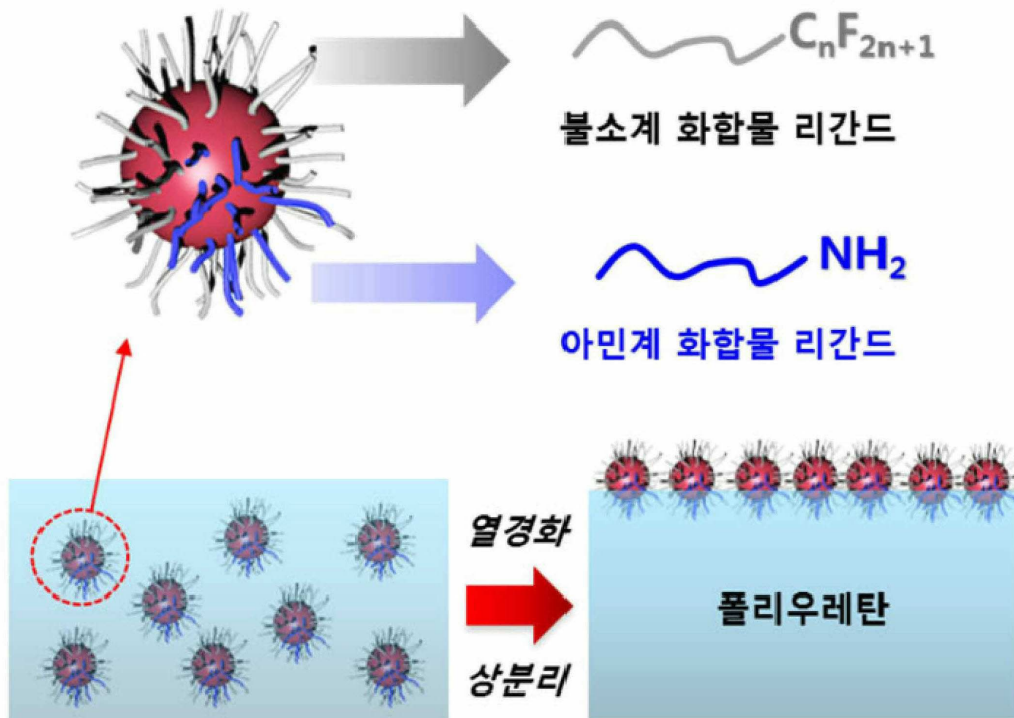
도면17



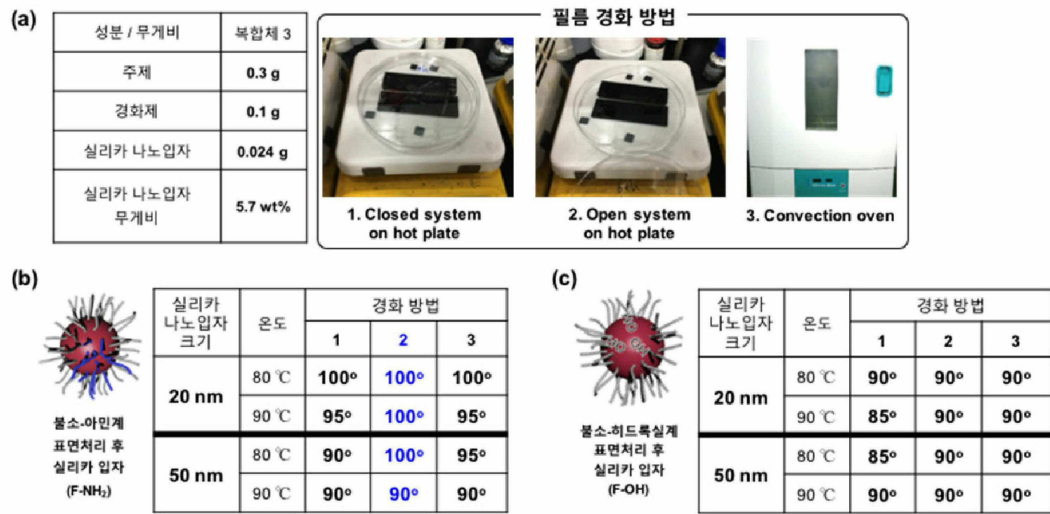
도면18



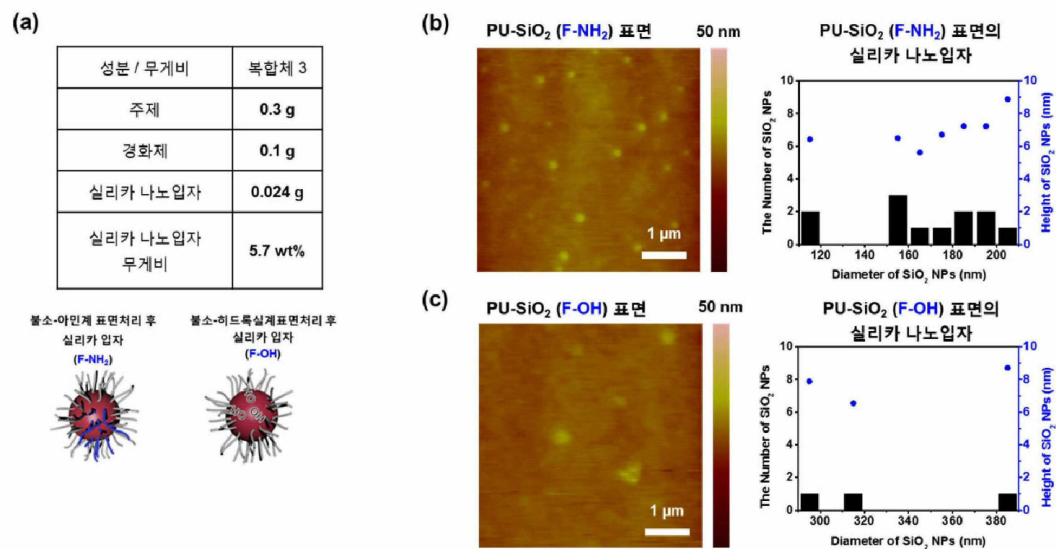
도면19



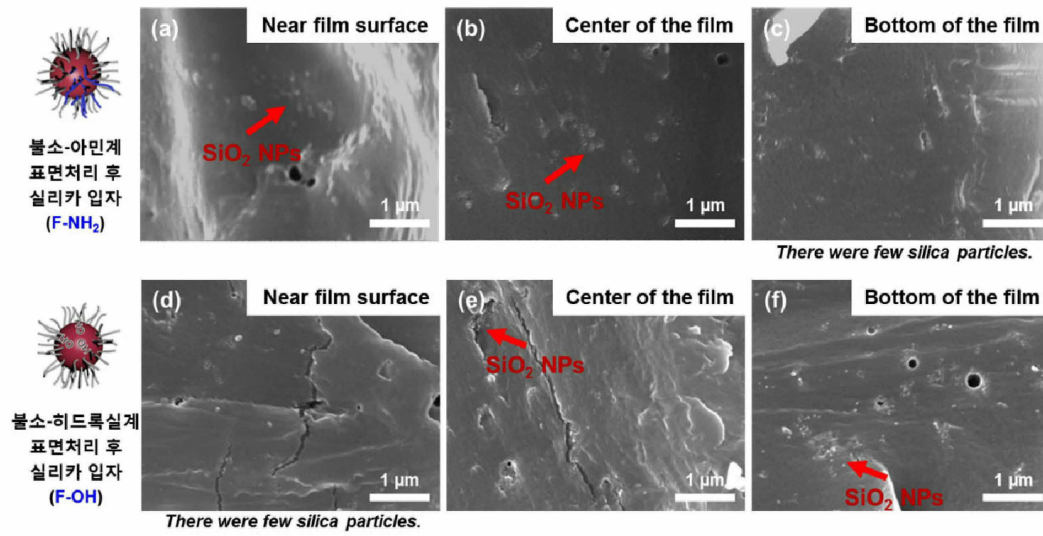
도면20



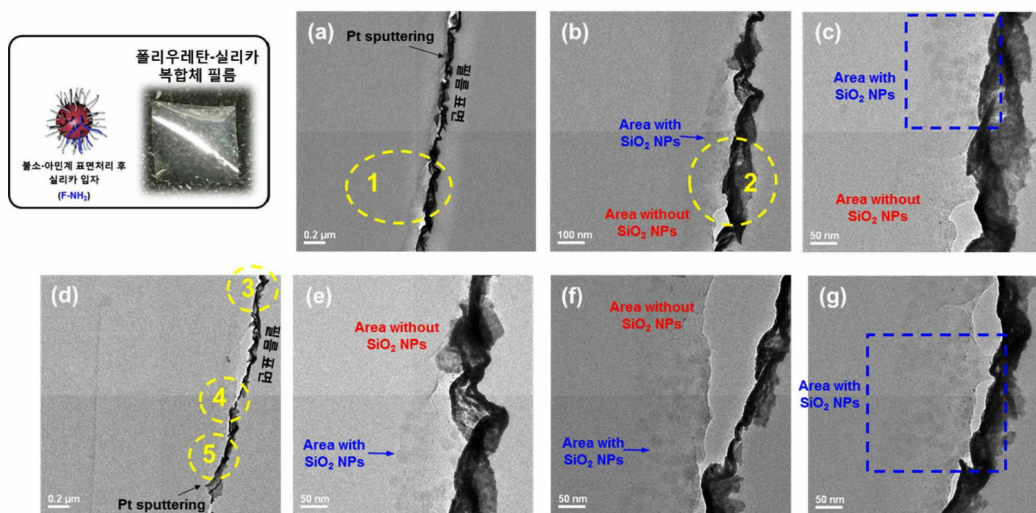
도면21



도면22



도면23



도면24

