

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 2월 27일 (27.02.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/030940 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007535
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 22일 (22.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0092005 2012년 8월 22일 (22.08.2012) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 609-735 부산시 금정구 부산대학교로 63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).
- (72) 발명자: 하창식 (HA, Chang Sik); 607-786 부산시 동래구 사직로 80, 128동 1202호 (사직동, 사직쌍용예가), Busan (KR). 나가판사르와난 (NAGAPPAN, Saravanan); 609-735 부산시 금정구 부산대학교로 63번길 2, 화공관 7307-2(장전동, 부산대학교), Busan (KR). 박진주 (PARK, Jin Joo); 608-040 부산시 남구 고동골로 72번길 49-1 (문현동), Busan (KR).
- (74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 611-803 부산시 연제구 중앙대로 1255, 2층 (거제동) 아너스특허법률사무소, Busan (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

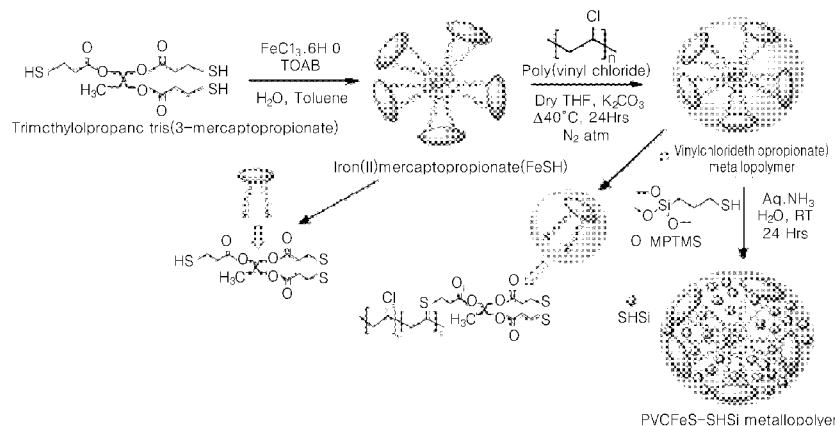
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PVC-BASED METALLOPOLYMER NANOCOMPOSITES, AND COATING COMPOSITION AND COATING FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체, 이를 포함하는 코팅 조성물 및 코팅막



(57) Abstract: The present invention relates to metallopolymer nanocomposites. More particularly, the present invention relates to PVC-based metallopolymer nanocomposites comprising: metal ions which form a core; nucleophilic thiol having three mercapto functional groups; and poly(vinyl chloride) (PVC). The present invention also relates to metallopolymer nanocomposites, the surfaces of which are modified with silica, the metallopolymer nanocomposites being formed by grafting silane compounds onto the metallopolymer nanocomposites and surface-treating the latter.

(57) 요약서: 본 발명은 금속-고분자 나노복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명은 코어를 형성하는 금속이온; 3개의 메르캅토 작용기를 가지는 구핵형(求核形) 티올; 및 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride, PVC)를 포함하는, PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체와, 상기 금속-고분자 나노복합체와 실란화합물을 그래프팅하여 표면처리한 것을 특징으로 하는, 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.



WO 2014/030940 A2

명세서

발명의 명칭: PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체, 이를 포함하는 코팅 조성물 및 코팅막

기술분야

- [1] 본 발명은 PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체와, 상기 복합체의 표면을 실리카로 개질한 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 중심에 금속 물질을 포함하도록 제조된 금속-고분자 나노복합체 (metallopolymer nanocomposite)는, 차세대 하이브리드 물질로서 최근 각광받고 있다. 이러한 금속-고분자 나노복합체는 중심에 전형원소(주족원소), 전이원소(전이금속원소), 희토류 원소 등을 포함하고 있고, 중심 금속과 연결 부분에 따라 다양한 구조를 가진다. 예를 들면 중심 금속이 고분자의 주쇄에 포함되어 있는지, 측쇄에 포함되어 있는지, 또는 중심 금속 자체가 직선형인지 가지형인지에 따라 다양하게 세분화된 구조를 가질 수 있게 되는바, 고분자는 무기재료에 비하여 기계적 성질을 제어하기 쉽고 성형성이 우수한 장점을 갖는다. 따라서 화학구조를 엄밀하게 설계함으로써 여러가지 기능을 금속-고분자 나노복합체에 부여할 수 있게 되는 것이다.
- [3] 한편, PVC(Polyvinyl chloride)는 폴리에틸렌(polyethylene)과 폴리프로필렌(polypropylene) 다음으로 많이 쓰이는 고분자 물질로서, 기계적 물성, 가공성 등 상용성이 우수하고, 부도체, 난연제 등의 다양한 응용 분야를 가지고 있으며, 특히 특히 가공이 쉽고 저렴하기 때문에 건설 분야에 폭넓게 사용되고 있다. 이에 PVC의 생산량은 2016년 40만 톤을 육박할 것으로 예상되고 있는 실정이다. 그러나, 이러한 PVC는 불안정한 염소(chlorine)와 내부의 알릴 클로라이드(allyl chloride)로부터 기인한 낮은 열적 안정성과 강도를 갖는 단점이 있다.
- [4] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 단점을 극복하기 위하여 PVC와 메르캅토 작용기를 갖는 구핵형 티올을 도입함으로써, 경제성과 상용성 및 다양한 응용분야에 활용할 수 있는 우수한 열적 안정성을 가지도록 한, PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체를 제조하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 따라서 본 발명은 PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [6] 또한 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 초발수성 코팅용 조성물을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [7] 또한, 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체의 표면을 개질함으로써 기계적

- 강도를 향상시킨 금속-고분자 나노복합체를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 상기 방오 코팅용 조성물을 도포하여 형성되는 방오 코팅막을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명은,
- [11] 코어를 형성하는 금속이온; 3개의 메르캅토 작용기를 가지는 구핵형(求核形) 티올; 및 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride, PVC)를 포함하는, PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.
- [12] 또한 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 초발수성 코팅용 조성물에 관한 것이다.
- [13] 또한 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체와 실란화합물을 그래프팅하여 표면처리한 것을 특징으로 하는, 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.
- [14] 또한 본 발명은 상기 개질된 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물에 관한 것이다.
- [15] 또한 본 발명은 상기 방오 코팅용 조성물을 기재에 도포하여 형성되는 방오 코팅막에 관한 것이다.

발명의 효과

- [16] 상술한 본 발명에 의하여 제공되는 금속-고분자 나노복합체는 PVC를 이용하면서도, 메르캅토 작용기를 가지는 구핵형 티올을 도입함으로써 우수한 열적 안정성을 가지는 효과가 있다. 또한 상기 금속-고분자 나노복합체는 구조적으로 초소수성을 나타내고, 열적 안정성이 있어 다양한 분야의 초발수성 코팅 조성물로 이용될 수 있다.
- [17] 또한, 실란화합물을 이용하여 상기 금속-고분자 나노복합체의 표면을 실리카로 개질함으로써 우수한 열적 안정성을 가지면서도 기계적 강도를 향상시킨 효과가 있다. 이와 같이 실리카로 표면개질된 금속-고분자 나노복합체는 기존의 PVC 필름에 비해서 매우 우수한 기계적 강도를 나타낼 뿐만 아니라, 우수한 방오횟성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면개질된 금속-고분자 나노복합체의 제조공정을 나타낸 것이다.
- [19] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질의 주기별 용액상태를 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- [20] 도 3은 PVC를 비롯한 각 물질의 FTIR 분석결과를 나타낸 것이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 물질의 FT-IR 분석결과를 나타낸

것이다.

- [22] 도 5는 200-450nm 범위에서 측정된 UV 흡광도를 나타낸 UV-가시광선 스펙트럼이다.
- [23] 도 6은 제조된 PVCFeS 메탈로폴리머의 반응 시간 간격별로 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [24] 도 7은 각 물질의 SEM(Scanning electron microscopy) 분석 이미지를 나타낸 것이다.
- [25] 도 8은 메탈로폴리머 용액을 유리 기판 위에 스핀코팅법으로 코팅한 후, 상온에서부터 다양한 온도에 이르기까지 다양한 시간별로 열처리한 후 투명도를 측정한 UV-가시광선 투명도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [26] 도 9는 메탈로폴리머 용액을 유리 기판 위에 스핀코팅법으로 코팅한 후, 상온에서부터 다양한 온도에 이르기까지 다양한 시간별로 열처리한 후의 광학 이미지를 나타낸 것이다.
- [27] 도 10은 열처리 전후, 증류수 세척 전후의 PVCFeS 메탈로폴리머에 대한 UV-가시광선 투명도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [28] 도 11은 PVC, PVCFeS 메탈로폴리머, 실리카가 개질된 메탈로폴리머의 물방울 정점측각을 측정하여 나타낸 것이다.
- [29] 도 12는 물방울 및 오일(methyl iodide) 정점측각 이미지를 나타낸 것이다.
- [30] 도 13은 PVC 필름 및 PVC 메탈로폴리머의 증류수 세척 전과 후의 물방울 정점측각을 나타낸 것이다.
- [31] 도 14는 PVCFeS 메탈로폴리머와 실리카가 개질된 메탈로폴리머의 물과 공기름에 대한 정점측각을 나타낸 것이다.
- [32] 도 15, 16, 17은 개질된 메탈로폴리머의 방오특성을 나타낸 것이다.

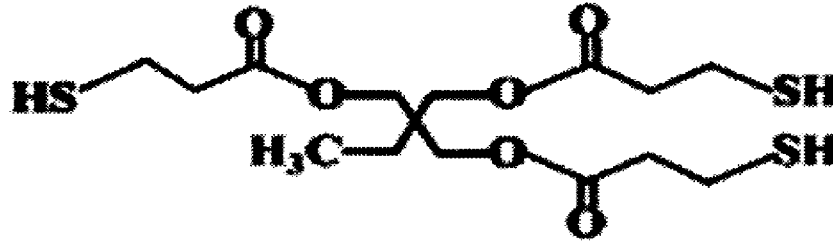
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [34] 일 양태로서 본 발명은 코어를 형성하는 금속이온; 3개의 메르캅토 작용기를 가지는 구핵형(求核形) 티올; 및 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride, PVC)를 포함하는, PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체에 관한 것으로, 상기 구핵형 티올이 가지는 2개의 메르캅토 작용기는 상기 금속이온과 배위 결합되고, 1개의 메르캅토 작용기는 상기 PVC와 염소치환반응으로 하이브리드 결합되어 PVC 기반의 금속-고분자로서 다양한 응용가능성을 가지면서도 열적안정성을 현저하게 향상시켜 우수한 열적 안정성을 갖도록 하는 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.
- [35] 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 금속이온은 Fe^{2+} , Ru^{2+} , Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mo^0 , Mo^{1+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , W^{2+} , W^{3+} , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Co^{1+} , Co^{2+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Ni^0 , Ni^{1+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , Zn^{1+} , Zn^{2+} , Au^{1+} , Au^{2+} , Ag^{1+} 및 Ag^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속이온인 것을 특징으로 한다.

[36] 또한, 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 구핵형 티올은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[37] <화학식 1>

[38]

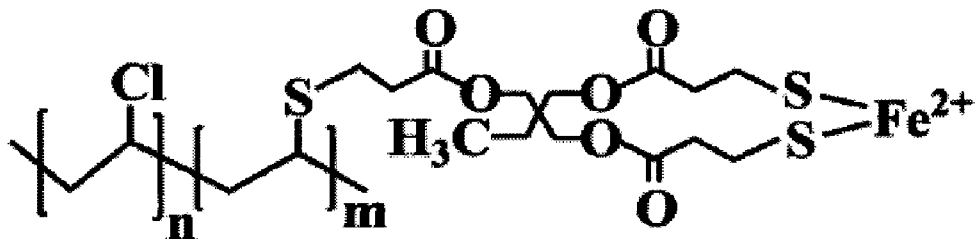


[39]

[40] 또한, 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 금속-고분자 나노복합체는 하기 화학식 2로 나타낸 화합물인 것을 특징으로 한다.

[41] <화학식 2>

[42]



[43]

[44] 다른 양태로서 본 발명은 상기 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 초발수성 코팅용 조성물에 관한 것이다.

[45]

[46] 또다른 양태로서 본 발명은 금속-고분자 나노복합체와 실란화합물을 그래프팅하여 표면처리한 것을 특징으로 하는, 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체에 관한 것으로, 열적 안정성이 우수하면서도, 표면개질에 의하여 기계적 강도를 현저하게 향상시키도록 한 PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체에 관한 것이다.

[47] 또한 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 실란화합물은 (3-메르카토프로필)트리메톡시실란, 또는 메틸트리메톡시실란인 것을 특징으로 한다.

[48]

[49] 또한 또다른 양태로서 본 발명은 상기 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물에 관한 것이다.

[50]

[51] 또한 또다른 양태로서 본 발명은 상기 방오 코팅용 조성물을 기재에 도포하여

형성되는 방오 코팅막에 관한 것이다.

[52] 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 기체는 분말(power), 플레이크(flake), 비드(bead), 볼(ball), 섬유(fiber), 필름(film), 시트(sheet), 칩(chip), 로드(rod), 와이어(wire) 및 위스커(whisker)로부터 선택되는 형상을 가지는 것을 특징으로 한다.

[53] 또한 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 기체는 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 나일론(Nylon), 폴리테트라플로루오에틸렌(PTFE), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트(PAR)로부터 선택되는 플라스틱류; 아크릴, 우레탄, 불소, 실리콘 에폭시, 비닐수지로부터 선택되는 수지류; 부틸고무, 클로로프렌 고무, SBR, EPR, SIS 고무로부터 선택되는 고무류; 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 점토(Clay), 돌(stone), 탈크(talc), 운모(mica)로부터 선택되는 세라믹 재료; 알루미늄, 구리, 니켈, 철, 아연, 황동으로부터 선택되는 금속 또는 합금재료; 탄소, 규소, 또는 황으로부터 선택되는 비금속 재료; 소금, 황산바륨으로부터 선택되는 금속 염 화합물; 합성지, 인화지, 포장지, 골판지로부터 선택되는 종이류; 및 이들 재료를 복합화한 복합재료(composite)로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[54] 또한 바람직하게는 본 발명에 있어서 상기 도포는 스핀(spin) 코팅, 캐스팅(casting) 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이 코팅, 딥(dip) 코팅, 플로(flow) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blade)와 디스펜싱(dispensing), 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅, 스크린 프린팅, 패드(pad) 프린팅, 그라비아 프린팅, 플렉소(flexography) 프린팅, 스텐실 프린팅, 임프린팅(imprinting), 제로그래피(xerography), 리소그래피(lithography), 유동층(Fluidized bed)코팅, 원자층 증착 ALD(atomic layer deposition)코팅, CVD(chemical vapor deposition), PVD(Physical vapor deposition) 이온 플라즈마 코팅, 정전(electrostatic)코팅 또는 전착(electrodeposition)코팅으로부터 선택되는 1종 이상의 방법으로 수행된 것을 특징으로 한다. 가장 바람직하게는 스핀코팅법 또는 캐스팅법으로 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 형태

[55] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하나, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[56] [실시예 1] **Iron (II) mercaptopropionate (FeSH) 전구체의 제조**

[57] 0.1081g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4mmol)을 5.0mL의 이차 증류수에 용해하고, 0.2558g의 TOAB(상분리촉매)를 10mL의 증류수에 용해시켰다. 상기 두 용액을 한 플라스크에 담은 후, 1100 rpm에서 15분 동안 N_2 퍼지 하에서 교반하여 15분 후, 용액의 상분리가 일어나면, 노란색의 유기층을 수용액 상에서 분리해내어 다른

플라스크에 옮겨 담고, 플라스크를 N₂ 퍼지하에서 0°C로 냉각시켰다.

- [58] 0.4787g의 TMSH (1.2mmol)를 상기의 용액에 투입 후 100 rpm으로 24시간동안 교반하였다. 이 때 TMSH를 용액에 투입하자마자 노란색의 용액이 녹색으로 변환 것은 Fe(III)가 Fe(II)로 전환되었기 때문이며, 이것은 24시간 교반 후에 연두색이 되었다. 이렇게 하여 제조된 용액은 Iron(II) mercaptopropionate(FeSH)전구체로서 「FeSH」로 명명하였다.

- [59] [실시예 2] PVCFeS 금속-고분자 복합체의 제조

- [60] 1.0g의 PVC를 19.0g의 정제된 THF 용매에 투입 후, 40°C에서 용해하고, 0.5528g의 K₂CO₃를 1.0g의 이차 증류수에 용해시켜 무수 K₂CO₃를 제조하였다. 상기 수용액을 PVC 용액에 투입한 후 40°C에서 3시간동안 교반하였다. 이 때, 1g의 FeSH 용액을 투입하면, 즉시 투명한 용액의 색이 진한 붉은색으로 변하며, 24시간동안 계속해서 반응하면 옅은 노란색으로 변하게 된다. 바닥에 형성된 약간의 수용액을 제거한 후, 옅은 노란색의 유기용액을 수득하고, 제조된 용액은 「PVCFeS 메탈로폴리머」로 명명하였다.

- [61] [실시예 3] 실리카로 표면개질된 PVCFeS 금속-고분자 복합체의 제조

- [62] 20ml 유리용기에 0.5000g의 PVCFeS 메탈로폴리머 용액을 투입하고, 5ml의 정제된 THF를 투입하여 용액을 희석하였다. 0.05 phr의 MPTMS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), 0.1g의 NH₃ 수용액, 0.1g의 증류수를 PVCFeS 용액에 투입한 후, 용액을 상온에서 24시간동안 격렬하게 교반하였다. 이렇게 하여 제조된 용액은 PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머로 명명하였다.

- [63] 상기와 동일한 방법으로, 0.01 phr의 MTMS로도 실험을 수행하여 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 「PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머」로 명명하였다.

- [64] 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 제조 과정은 도 1에 나타내었다.

[65]

- [66] 아울러, 본 실시예에서 제조된, 실리카로 표면개질된 금속-고분자 복합체(메탈로폴리머)는 MPTMS (0.01, 0.1, 0.2 phr), MTMS (0.05, 0.1, 0.2 phr)의 다양한 비율에서 제조하여, 유리 기판에 용액을 떨어뜨리고 1000rpm에서 60초 동안 코팅(스핀 코팅)하고, 80°C와 150°C에서 24시간동안 열처리한 후, 기계적 강도 및 방오 특성에 관하여 평가를 수행하였다.

[67]

- [68] 그 결과는 이하에서 도면을 참고하여 설명하기로 한다.

- [69] 도 1은 실리카로 표면개질된 비닐클로라이드티오프로피오네이트 메탈로폴리머((vinylchloridethiopropionate) metallopolymer)와 PCVFeS-SHSi 메탈로폴리머의 제조 과정을 나타낸 것이다.

- [70] 도 2는 주기별 용액의 상태를 나타낸 것으로, 용액의 안정성을 확인한 결과이다. (a)는 PVCFeS 메탈로폴리머를 6주간 보관하며 관찰한 결과로, 6주 후에 용액의 색, 농도에 전혀 변화가 없어 용액의 안정성이 매우 뛰어나함을 확인하였다. (b)는 PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머를 4주간 보관하며 관찰한 결과로,

4주 후에 용액의 색, 농도에 전혀 변화가 없어 용액의 안정성이 매우 뛰어남을 알 수 있다.

[71] 도 3은 각 물질의 FTIR(Fourier Transform Infra-red Spectroscopy) 분석결과를 나타낸 것이다.

[72] (a)는 PVC 분말

[73] - 2969, 2911, 2846 cm^{-1} : PVC의 $-\text{CH}_2$ asymmetric stretching과 약한 symmetric stretching 피크

[74] - 690, 607 cm^{-1} : PVC backbone에 있는 chlorine chain의 존재

[75] - 1430-961 cm^{-1} : PVC의 $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ stretching과 bending mode.

[76] (b) TMSH 모노머

[77] - 2567, 1732 cm^{-1} : 메르캅토 모노머의 S-H와 C=O 작용기 존재

[78] - 2967 cm^{-1} : $-\text{CH}_2$ asymmetric stretching 피크

[79] (c) Fe(III)를 톨루엔에 용해시킨 용액: 특별한 피크를 보이지 않았다.

[80] (d) FeSH 전구체: Fe(III)와 TMSH가 반응한 후에는 2554 cm^{-1} 에서 SH 기의 피크가 줄어드는 모습을 나타내었다. 이는 Fe(III) 이온과 SH 기가 반응했음을 의미한다.

[81] - 1732 cm^{-1} : 강한 카보닐 피크를 나타내었다. 이는 반응이 일어났음을 명확히 나타내는 것이다.

[82] (e) PVCFeS 메탈로폴리머: FeSH 전구체를 PVC에 투입함으로 인해, TMSH 모노머 그래프에서 S-H기가 완전하게 사라진 것을 확인하였다. 이로써 반응이 완전하게 일어남이 분명하게 확인되었다.

[83] (f) PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머

[84] - 2554 cm^{-1} : S-H기가 다시 나타남.

[85] - 1121, 1051, 467 cm^{-1} : Si-O-Si 피크.

[86] - 918, 1257, 802 cm^{-1} : 메르캅토프로필 실리카에 있는 Si-OH와 CH_2 기를 나타냄. 이는 메르캅토 실리카(mercapto silica) 작용기가 PVCFeS 메탈로폴리머와 반응할 수 있음을 나타내는 것이다.

[87] (g) PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머: S-H 피크를 제외하고는 PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머와 거의 비슷한 피크를 나타내었다.

[88] 도 4는 (a): FeSH 전구체, (b): PVCFeS (24시간 반응 후), (c): PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머, (d): PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머의 FTIR 분석결과를 나타낸 것으로, 2567 cm^{-1} 에서 나타나는 S-H 피크의 감소, 사라짐, 나타남을 통해 반응이 잘 이루어졌는지를 확인할 수 있다.

[89] 도 5는 200-450nm 범위에서 측정된 UV 흡광도를 나타낸 UV-가시광선 스펙트럼이다.

[90] (a) THF 용매

[91] (b) PVC를 THF 용매에 용해시킨 물질

[92] (c) Fe(III)를 물에 용해시킨 물질

- [93] (d) Fe (III)를 toluene에 용해시킨 물질
- [94] (e) TMSH
- [95] (f) FeSH
- [96] (g) PVCFeS의 30분 반응 후 물질
- [97] (h-j) PVCFeS 의 6시간, 12시간, 24시간 반응 후 물질
- [98] (k,l) PVCFeS-SHSi 와 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머 용액의 24시간 반응 후 물질
- [99] (a) 대조군으로서 THF 용액은 어떠한 흡수 피크도 보이지 않고 직선형인 반면, (b) THF 용액에 PVC를 투입한 후에는 216 nm에서 날카로운 피크를 나타내었고 203,206,208,232,236,253,260 nm에서 약한 피크들을 보였다. (c) Fe(III)를 증류수에 투입한 용액의 경우, 212-250 nm 그리고 310-370 nm 범위에서 넓은 피크를 보였다. (d) toluene-water 혼합액으로부터 Fe(III)가 톨루엔에 들어있는 용액을 상 분리해 낸 후, UV 흡수 피크를 살펴본 결과 212-278 nm로 넓은 피크가 이동하였고, 290-340nm와 345-410nm에서 두 개의 넓은 피크가 새롭게 나타났다. (e) TMSH모노머 에서는 235nm에서 강한 피크가 나타났다. (f) FeSH 전구체(TMSH 모노머와 Fe(III)를 톨루엔 용액상에서 반응한 것)의 경우, 215-275 nm 범위에서 넓은 밴드를 보였으며, 강도가 약해진 넓은 밴드가 290-340 nm와 345-410 nm 범위로 이동했다. 이 넓은 밴드의 강도가 약해진 것은 메르캅토 작용기에 의해서 Fe(III)이 Fe(II)로 감소되었기 때문이다. (g) 또한, FeSH 전구체의 두 개의 넓은 밴드는 PVCFeS 메탈로폴리머 피크에서 완전히 사라졌고, 반응시간이 계속됨에 따라 336 nm에서 새로운 피크가 시작되었다. 이것은 TMSH 모노머 내에 있는 메르캅토작용기와 PVC가 완벽하게 반응했기 때문이다. (h-j) 반응을 6, 12, 24시간동안 지속하는 동안 날카로운 피크는 220, 257, 263, 270 nm로 이동하였고 약한 피크들이 204, 208 nm에서 나타났다. 반응시간이 지속될수록 220 nm에서 나타나는 날카로운 피크는 약간 증가했고, 224 nm로 약간 이동하였다. 다른 강한 피크들이 253, 257, 263, 270, 336 nm에서 나타났고 이 피크들 역시 반응 시간을 증가시킬수록 약간씩 증가했다. (k,l) PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머의 경우에도 역시 235 nm에서 날카로운 피크가 관찰 되었고, 336 nm의 피크는 강도가 약해졌다. PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머의 경우에는 253, 263, 270 nm에서 강한 피크가 보였으며, 336 nm에서 완전히 감소된 피크를 보였다.
- [100] 도 6은 제조된 PVCFeS 메탈로폴리머의 반응 시간 간격별로 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [101] (a) 30분, (b) 1 시간, (c) 2 시간, (d) 3시간, (e) 4 시간, (f) 5 시간, (g) 6 시간, (h) 10 시간, (i) 12시간, (j) 24 시간을 의미하고, 이 결과는 24시간동안 반응이 점점 진행되는 것을 명확하게 보여준다.
- [102] 도 7은 각 물질의 SEM(Scanning electron microscopy) 분석 이미지를 나타낸 것이다.
- [103] (a) PVC 고분자: PVC 고분자를 스핀 코팅 한 후, 표면 관찰. PVC의 표면은

매끈하며, 몇몇 금이 가있는 듯한 표면 구조로 되어 있다.

- [104] (b) Fe(III) 용액이 톨루엔 내에 들어있는 상태: 이 물질은 유리 기판 위에 마이크로 사이즈의 거칠기를 형성했다.
- [105] (c) TMSH 모노머: 50-75nm 정도의 일정한 크기의 입자들이 표면에 고루 분산되어 있는 모습을 보였다.
- [106] (d) TMSH 모노머와 FeSH 용액을 80°C에서 24시간 동안 반응시킨 FeSH 전구체: 입자들의 크기가 약간 증가하였다. 이것은 TMSH와 Fe(III) 이온간에 화학적인 중합이 일어났기 때문이다. 증가된 입자들의 직경은 ~200nm 정도이다.
- [107] (e-g) 메탈로폴리머를 각기 다른 온도인 (e) 상온, (f) 40°C, (g) 80°C에서 열처리한 후의 표면 형태를 관찰한 결과로, FeSH 전구체와 PVC가 반응한 경우, 이 물질은 매끈한 층상구조와 표면 전체에 도포되어있는 약간의 입자들로 이루어져있다. 열처리 온도를 증가시킬수록 금이 가있는 듯한 모양에서 층상의 네트워크 구조로 표면이 변화함을 나타내었다.
- [108] (h) PVCFeS 메탈로폴리머: 다공성의 멤브레인 구조로 되어있다.
- [109] (i, j) PVCFeS-SHSi와 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머를 80°C에서 24시간 동안 열처리 한 결과, 표면에 다공성의 실리카 입자들이 제조됨을 확인할 수 있었다.
- [110] 도 8은 메탈로폴리머 용액을 유리 기판 위에 스핀코팅법으로 코팅한 후, 상온에서부터 다양한 온도에 이르기까지 다양한 시간별로 열처리한 후 투명도를 측정한 UV-가시광선 투명도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [111] (a) PVC, (b) PVCFeS (상온), (c) PVCFeS (40°C, 1시간), (d) PVCFeS (80°C, 1시간), (e) PVCFeS (100°C, 1시간), (f) PVCFeS (100°C, 7시간), (g) PVCFeS (120°C, 1시간), (h) PVCFeS (150°C, 30분), (i,j) PVCFeS-SHSi 와 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머 (150°C, 24시간)
- [112] PVC의 경우 스핀코팅된 PVC 필름은 98.0%의 투명도를 나타내었고, PVCFeS의 경우 상온에서 열처리한 후에는 95.5%의 투명도를 나타내었으나 열처리 온도를 상온에서부터 150°C까지 증가시킨 경우, 80°C까지 열처리 했을 때 까지는 투명도가 유지되었으나, 그 이상의 온도에서는 코팅된 메탈로폴리머 필름의 투명도는 점차적으로 떨어지는 것을 확인 하였다. 이는 고온에서 일어나는 메탈로폴리머의 분해로 인한 것으로서, 열처리 온도를 150°C까지 증가시킨 경우, 30분 이내에 투명한 색이었던 기판은 짙은 갈색 빛으로 변했고, 투명도는 6.5%까지 매우 낮아졌다. 이는 메탈로폴리머 체인이 약간 분해되었기 때문이다.
- [113] 반면, MPTMS와 MTMS가 반응되어 표면개질된 메탈로폴리머의 경우에는 150°C에서 24시간동안 열처리를 한 경우일지라도, 투명도가 더 좋아짐을 확인할 수 있었다.
- [114] 도 9는 메탈로폴리머 용액을 유리 기판 위에 스핀코팅법으로 코팅한 후, 상온에서부터 다양한 온도에 이르기까지 다양한 시간별로 열처리한 후의 광학 이미지를 나타낸 것이다.
- [115] (a-c) PVC (a) 상온, 24시간 (b) 80°C, 24시간 (c) 150°C, 24시간

- [116] (d-f) PVCFeS 메탈로폴리머 (d) 상온, 1시간 (e) 40°C, 1시간 (f) 80°C, 1시간 (g) 80°C, 24시간 (h) 100°C, 1시간 (i) 100°C, 7시간 (j) 120°C, 1시간 (k) 150°C, 30분
- [117] (l) PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머 (150°C, 24h), (m) PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머 (150°C, 24h)
- [118] 도 8의 결과와 마찬가지로, MPTMS와 MTMS가 반응되어 표면개질된 메탈로폴리머(l, m)의 경우에는 150°C에서 24시간동안 열처리를 한 경우일지라도, 투명도가 더 좋아짐을 확인할 수 있었다.
- [119] 도 10은 (a) 기준, (b) PVC 필름(80°C 열처리), (c, d) 증류수 세척전 40°C, 80°C에서 열처리한 PVCFeS 메탈로폴리머, (e, f) 증류수 세척후 40°C, 80°C에서 열처리한 PVCFeS 메탈로폴리머의 UV-가시광선 투명도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [120] 도 11은 PVC, PVCFeS 메탈로폴리머, 실리카가 개질된 메탈로폴리머의 물방울 정접촉각을 측정하여 나타낸 것으로, PVC 폴리머, PVCFeS 메탈로폴리머, 실리카가 개질된 메탈로폴리머를 80°C와 150°C에서 24시간동안 열처리한 후 스핀 코팅된 필름의 정접촉각을 측정한 것이다.
- [121] PVC 용액을 스핀 코팅한 후의 표면은 물에 대한 정접촉각이 80°C에서 열처리한 물질의 경우, $111.12^{\circ} \pm 6.0^{\circ}$ 로 소수성을 보였다. 같은 시료를 150°C에서 열처리한 경우에는 물에 대한 정접촉각이 $107.26^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 로 80°C 열처리한 경우에 비해 약간 감소했지만, 여전히 소수특성을 보였다. 이는 PVC 폴리머가 고온에서 약간 분해되었기 때문이다. TMSH 모노머의 경우, 150°C에서 열처리한 경우, 물에 대한 정접촉각은 $62.84^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$ 로 친수 특성을 보였다.
- [122] 상 분리 된 Fe(III) 용액의 경우 물방울 정접촉각이 $84.90^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 로 거의 소수성에 가까운 성질을 나타내었고, 150°C로 열처리 한 후에는 물방울 정접촉각이 $85.66^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 로 약간 증가하였다.
- [123] TMSH 모노머와 Fe(III)이온 용액이 반응한 후 80°C에서 열처리 한 경우에는, 물방울 정접촉각이 $93.90^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 로 소수성 거동을 나타내었고, 열처리 온도를 150°C로 증가시킨 경우, 그 물방울 정접촉각은 $82.23^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$ 로 약간 감소하였다.
- [124] PVCFeS 메탈로폴리머의 경우, PVC 폴리머와 FeSH 전구체의 반응에 의해 80°C에서 열처리시 물방울 정접촉각은 $142.65^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$, 150°C에서 열처리시 $143.27^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 로 초소수성에 가까운 물방울 접촉각을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [125] 실리카로 개질된 메탈로폴리머의 경우에도 마찬가지로, 80°C에서 열처리시 $113.98^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$, 150°C에서 열처리시 $112.20^{\circ} \pm 5.0^{\circ}$ 로 소수성의 물방울 접촉각을 나타내었다. 이 때 실리카 개질 전과 후의 소수성 변화는 체인 끝에 달려있는 친수성의 S-H기 때문이다. 또한 메틸 실리카가 개질된 메탈로폴리머의 경우에도 역시 기판에 코팅된 후에 소수성을 나타내었다.
- [126] 스핀 코팅된 물질의 기름 저항성은 메틸 요오드(Methyl iodide) 오일을 이용하여 실험했다. PVC 폴리머, TMSH 모노머, Fe(III)이 각각 톨루엔 안에

들어있는 상태, FeSH 전구체는 유리 기판에 코팅 후 각각 80°C의 열처리 후에는 친유성을 나타내었고, 열처리 온도를 150°C로 증가시킬 경우, 접착각이 증가하는 것으로 확인되었다. 또한, PVCFeS 메탈로폴리머는 두 가지 열처리 온도에서 모두 우수한 소유특성을 나타내었고, 개질된 메탈로폴리머는 Methyl iodide와 콩기름에 대해 친유성에서부터 부분적인 소유성을 나타내었다.

- [127] 도 12는 물방울 및 오일(methyl iodide) 정접촉각 이미지를 나타낸 것으로, 150°C에서 24시간 열처리하였을 때, (a-c) PVCFeS, PVCFeS-SHSi, PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머의 물방울 정접촉각 이미지이고, (d-f) PVCFeS, PVCFeS-SHSi, PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머의 오일 정접촉각 이미지이다.
- [128] 도 13은 PVC 필름 및 PVC 메탈로폴리머의 증류수 세척 전과 후의 물방울 정접촉각을 나타낸 것이다.
- [129] 도 14는 PVCFeS 메탈로폴리머와 실리카가 개질된 메탈로폴리머의 물과 콩기름에 대한 정접촉각을 나타낸 것이다.
- [130] 도 15, 16, 17은 개질된 메탈로폴리머의 방오특성을 나타낸 것이다.
- [131] 도 15, 16는 PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머를 유리 기판 위에 코팅 한 후, 150°C에서 24시간동안 열처리한 후 방오특성을 확인한 결과를 나타낸 것으로, 도 15는 유성펜으로 그리고 에탄올로 지우기를 10회 반복한 결과이고, 도 16은 수성펜으로 그리고 물로 지우기를 10회 반복한 결과를 나타낸 것이다. 도 17은 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머를 유리 기판 위에 코팅 한 후, 150°C에서 24시간동안 열처리하고, 상기 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머로 코팅된 유리기판 위에 유성펜으로 그리고 에탄올로 지우기를 10회 반복한 결과를 나타낸 것이다.
- [132] 아무것도 코팅되지 않은 유리 기판의 경우(도 15, 도 17의 uncoated)에는, 유성펜을 그었을 때 펜자국이 선명하게 남아 지워지지 않았다. 도 9 (a),(b)와 비교하여 보면 PVCFeS-SHSi 메탈로폴리머의 경우에는, 유성펜, 수성펜 둘 다의 경우에서 10회 이상 그리기 및 에탄올로 지우기를 반복해도 표면에 아무 것도 남아 있지 않았으며 투명한 상태가 유지되는 우수한 방오특성을 보였다. PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머의 경우에도 유성펜으로 그리고 지우기를 반복해도 표면에 아무 것도 남아 있지 않아 우수한 방오특성을 나타내었다. 또한 도 16를 참고하면, 우수한 초발수성 코팅막이 형성되어 수성펜으로 잘 그려지지 않는 특성을 나타내었다. 도 15 내지 도 17의 이러한 결과는 우수한 방오특성 뿐만이 아니라, 뛰어난 기계적 강도를 가진다는 점을 의미한다.

[133]

[134] [실험예 1] 굽힘 강도 테스트

[135] 굽힘 강도는 Yoshimitsu pencil hardness tester D-221 기기로 ASTM 방법(ASTM D 3363-74)에 의거하여 측정하였다. 제조 후, 유리 기판에 스핀 코팅되어진 물질을 80°C와 150°C에서 각각 열처리 한 후, PVC 폴리머, PVCFeS, PVCFeS-SHSi, PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머 각각의 연필 강도를 측정하였다.

[136] PVC 폴리머의 경우에는, 유리 기판에 잘 접착되는 성질을 가지고 있었으나,

강도는 다소 떨어지는 것으로 나타났다. HB 연필로 테스트를 한 경우에서도 굽힘이 지워지지 않고 남아있어 매우 약한 굽힘 강도를 보였다. PVCFeS 메탈로폴리머는 80°C에서 열처리한 샘플의 경우, F 연필강도를 통과하지 못하고, 매우 약한 기계적 강도를 보였다. 열처리 온도를 150°C로 높인 경우에는, 마찬가지로 F 연필 강도를 통과하지는 못했으나 그 굽힘의 정도가 더욱 개선된 것을 확인하였다.

[137] 이러한 결과 PVCFeS 메탈로폴리머는 매우 낮은 기계적 강도를 가지고 있음을 나타낸다.

[138] 실리카 단량체에 의하여 표면개질된 경우에는 이러한 기계적 강도 (굽힘 강도)가 강화되는 것으로 나타났다. MPTMS 단량체로 표면개질된 PVCFeS-SHSi 메탈로 폴리머를 제조하고 유리 기판에 스핀 코팅하여 80°C에서 열처리 한 후, 그 표면의 굽힘 강도를 측정한 결과, 3H의 향상된 결과를 나타내었다. 150°C까지 열처리 온도를 증가시킨 경우에는, 굽힘 강도가 8H 이상으로 현저하게 강화되었다. 이는 150°C의 온도에서 열처리를 함으로써 메탈로폴리머와 유리기판이 잘 접촉되었기 때문인 것으로 판단된다. MTMS 단량체로 표면개질된 PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머는 80°C 열처리시 1H, 150°C 열처리시 4H의 연필강도를 각각 나타내었다. 이 경우에서도 마찬가지로 열처리 온도를 증가시키자 표면의 굽힘 강도가 향상되었다.

[139]

[140] 이와 같이 본 발명에 의하여 제조된 금속-고분자 나노복합체(PVCFeS 메탈로폴리머)는, 80°C에서 열처리시 매우 높은 투명도 (85.7%)와 우수한 소수성($142.65^\circ \pm 3.0^\circ$), 우수한 소유성($120.87^\circ \pm 2.2^\circ$)을 나타내었고, 150°C에서 열처리시 투명도는 낮아졌으나(6.5%), 80°C에서 열처리한 경우에 비해 보다 향상된 소수성 ($143.27^\circ \pm 2.0^\circ$) 및 소유성($138.50^\circ \pm 3.0^\circ$)을 나타내었는 바, 본 발명의 금속-고분자 나노복합체가 열적 안정성이 우수하고, 코팅시 초발수의 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[141] 그러나 상기 금속-고분자 나노복합체는 F 연필강도에 미치지 못하는 낮은 강도 특성을 보였다. 이에, 이러한 기계적 강도 특성을 강화시키기 위해 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체(PVCFeS-SHSi, PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머) 를 제조하여 실험한 결과, 150°C에서 열처리시 그 투명도가 각각 87.0%, 67.5%이고, 기계적 강도가 각각 $\geq 8H$, $\geq 4H$ 이며, 물방울 접촉각이 각각 $112.20^\circ \pm 1.0^\circ$, $116.20^\circ \pm 2.0^\circ$ 로 확인되었는바, 즉, 본 발명에 의하여 제조된 실리카로 표면개질된 금속-고분자 나노복합체를 이용하여 코팅시 열적 안정성이 우수하고, 투명함은 물론 기계적 강도가 강화되고, 소수 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[142] 뿐만 아니라, 상기 PVCFeS-SHSi, PVCFeS-MeSi 메탈로폴리머에 대하여 수성, 유성 펜을 이용하여 그리기 및 지우기 테스트 결과를 통해 우수한 방오 특성 및 기계적 강도를 가짐을 확인할 수 있었는 바, 본 발명에 따른 실리카로

표면개질된 금속-고분자 나노복합체를 이용하여 코팅시 우수한 방오 코팅막을 형성할 수 있게된다.

산업상 이용가능성

- [143] 본 발명에 따라 제조되는 PVC 기반의 금속-고분자 나노복합체는 경제성과 상용성으로 여러 분야에 활용할 수 있을 것으로 기대되며, 특히 우수한 열적안정성 및 기계적 강도의 향상으로 다양한 분야의 초발수성 및 방오특성 관련 응용분야에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

청구범위

[청구항 1]

코어를 형성하는 금속이온;
3개의 메르캅토 작용기를 가지는 구핵형(求核形) 티올; 및
폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride, PVC)를 포함하는, PVC
기반의 금속-고분자 나노복합체.

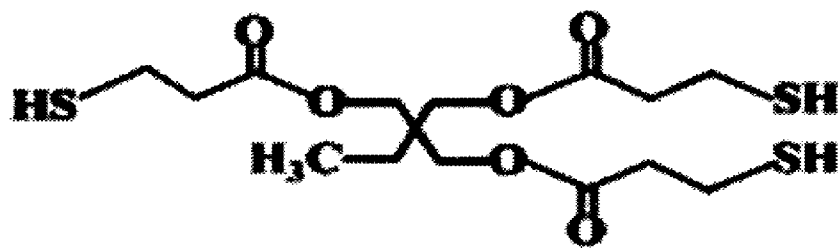
[청구항 2]

제 1 항에 있어서,
상기 금속이온은 Fe^{2+} , Ru^{2+} , Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mo^0 , Mo^{1+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , W^{2+} , W^{3+} , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Co^{1+} , Co^{2+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Ni^0 , Ni^{1+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , Zn^{1+} , Zn^{2+} , Au^{1+} , Au^{2+} , Ag^{1+} 및 Ag^{2+} 로 이루어진
군으로부터 선택된 어느 하나의 금속이온인 것을 특징으로 하는
금속-고분자 나노복합체.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,
상기 구핵형 티올은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는
금속-고분자 나노복합체.

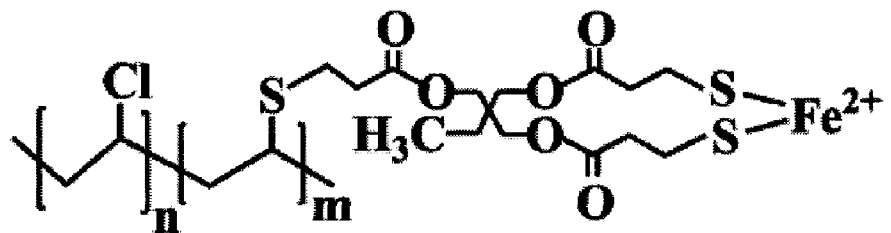
<화학식 1>



[청구항 4]

제 3 항에 있어서,
상기 금속-고분자 나노복합체는 하기 화학식 2로 나타낸 화합물인
것을 특징으로 하는 금속-고분자 나노복합체.

<화학식 2>



[청구항 5]

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 금속-고분자
나노복합체를 포함하는 초발수성 코팅용 조성물.

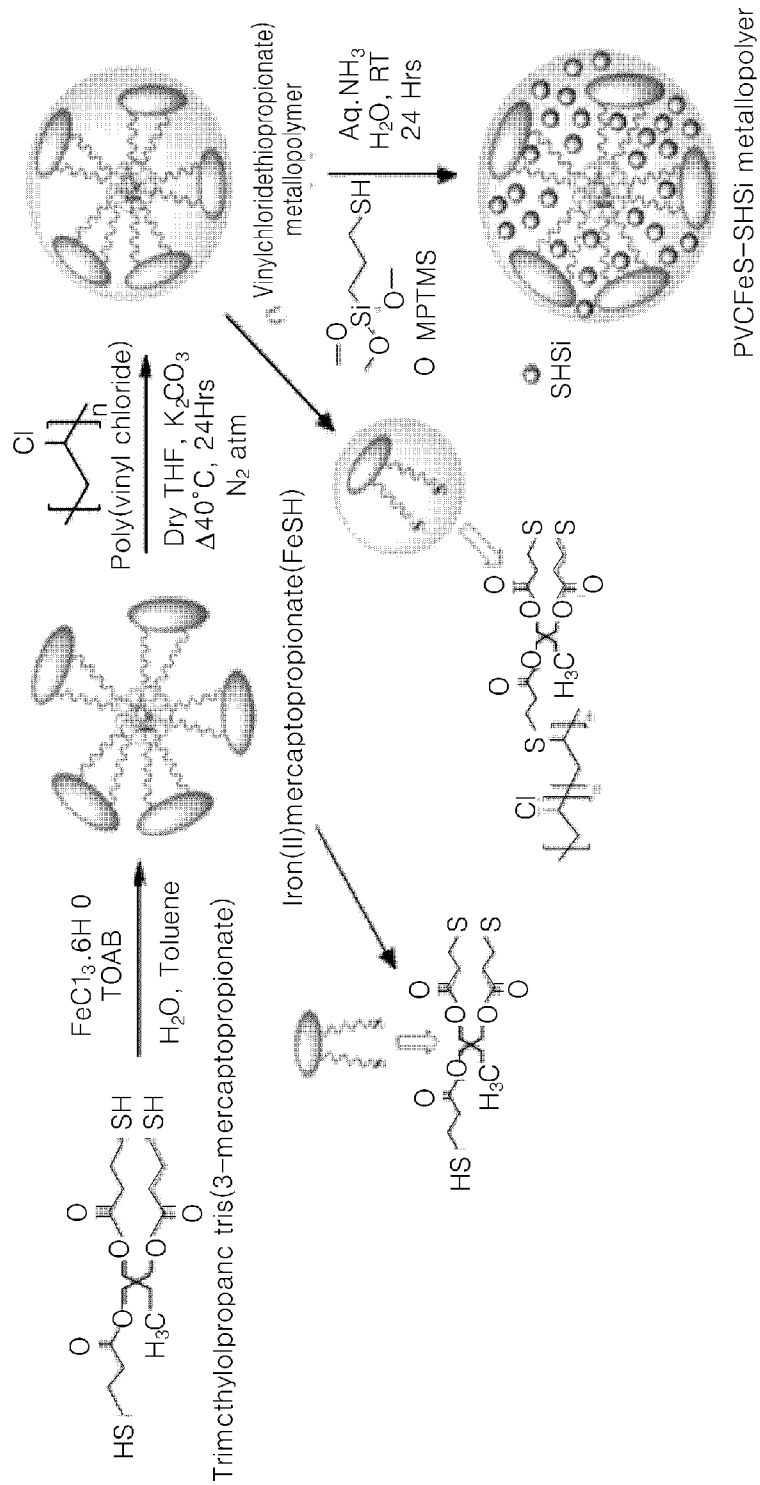
[청구항 6]

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 금속-고분자
나노복합체와 실란화합물을 그래프팅하여 표면처리한 것을
특징으로 하는, 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체.

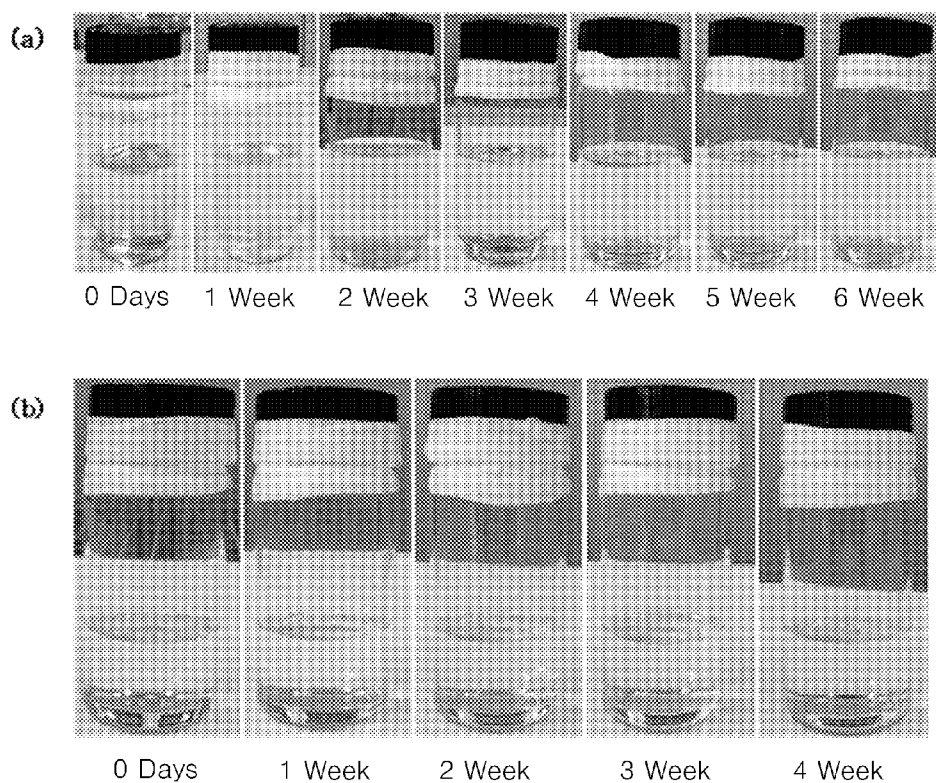
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 실란화합물은 (3-메르카토프로필)트리메톡시실란, 또는 메틸트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는 금속-고분자 나노복합체.
- [청구항 8] 제 6 항에 따른 실리카로 표면개질한 금속-고분자 나노복합체를 포함하는 방오 코팅용 조성물.
- [청구항 9] 제 8 항에 따른 코팅 조성물을 기재에 도포하여 형성되는 방오 코팅막.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 기재는 분말(power), 플레이크(flake), 비드(bead), 볼(ball), 섬유(fiber), 필름(film), 시트(sheet), 칩(chip), 로드(rod), 와이어(wire) 및 위스커(whisker)로부터 선택되는 형상을 가지는 방오 코팅막.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서 상기 기재는,
폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 나일론(Nylon), 폴리테트라플로루오에틸렌(PTFE), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트(PAR)로부터 선택되는 플라스틱류;
아크릴, 우레탄, 불소, 실리콘 에폭시, 비닐수지로부터 선택되는 수지류;
부틸고무, 클로로프렌 고무, SBR, EPR, SIS 고무로부터 선택되는 고무류;
실리카, 알루미나, 산화티탄, 점토(Clay), 돌(stone), 탈크(talc), 운모(mica)로부터 선택되는 세라믹재료;
알루미늄, 구리, 니켈, 철, 아연, 황동으로부터 선택되는 금속 또는 합금재료;
탄소, 규소, 또는 황으로부터 선택되는 비금속 재료;
소금, 황산바륨으로부터 선택되는 금속 염 화합물;
합성지, 인화지, 포장지, 골판지로부터 선택되는 종이류; 및
이들 재료를 복합화한 복합재료(composite)로부터 선택되는 방오 코팅막.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
상기 도포는 스핀(spin) 코팅, 캐스팅 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이 코팅, 딥(dip) 코팅, 플로(flow) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blade)와 디스펜싱(dispensing), 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅, 스크린 프린팅, 패드(pad) 프린팅, 그라비아 프린팅, 플렉소(flexography) 프린팅, 스텐실 프린팅, 임프린팅(imprinting), 제로그래피(xerography),

리소그래피(lithography), 유동층(Fluidized bed)코팅, 원자층 증착 ALD(atomic layer deposition)코팅, CVD(chemical vapor deposition), PVD(Physical vapor deposition) 이온 플라즈마 코팅, 정전(electrostatic)코팅 또는 전착(electrodeposition)코팅으로부터 선택되는 1종 이상의 방법으로 수행된 것을 특징으로 하는 방오 코팅막.

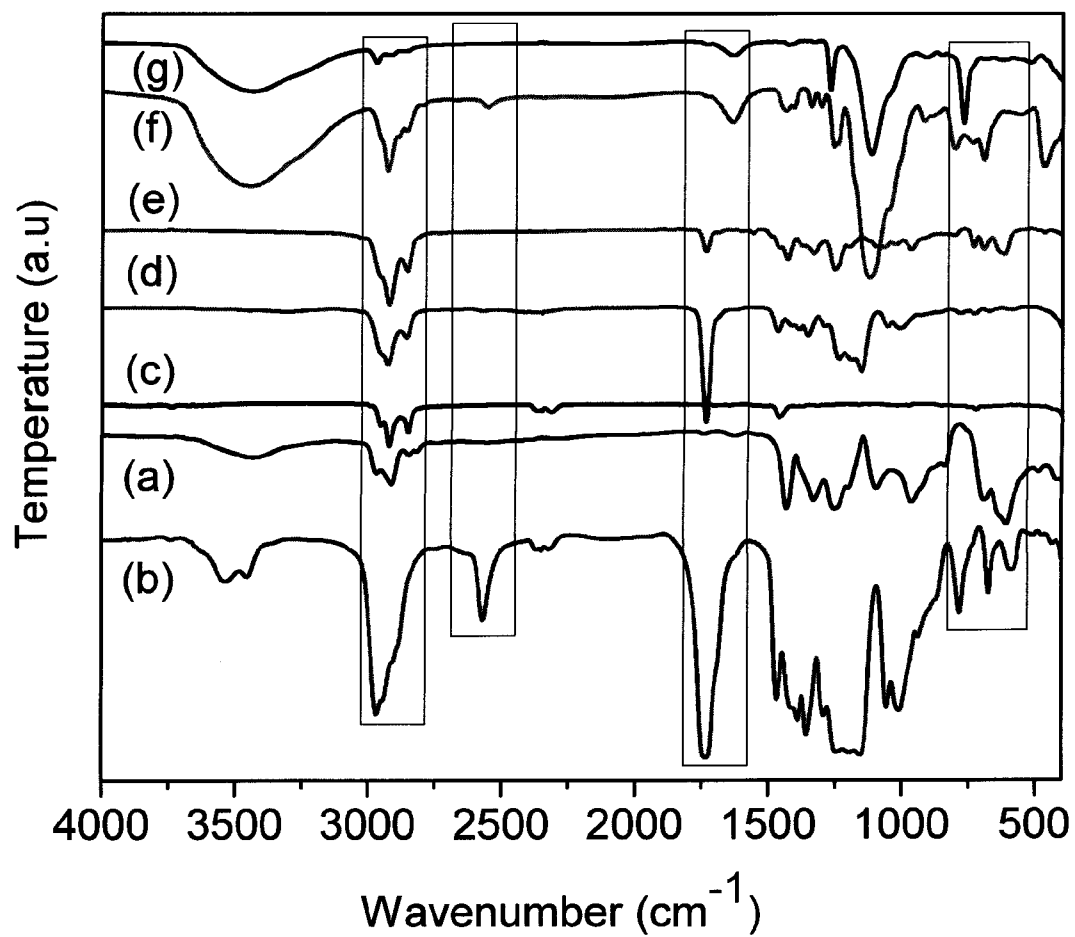
[Fig. 1]



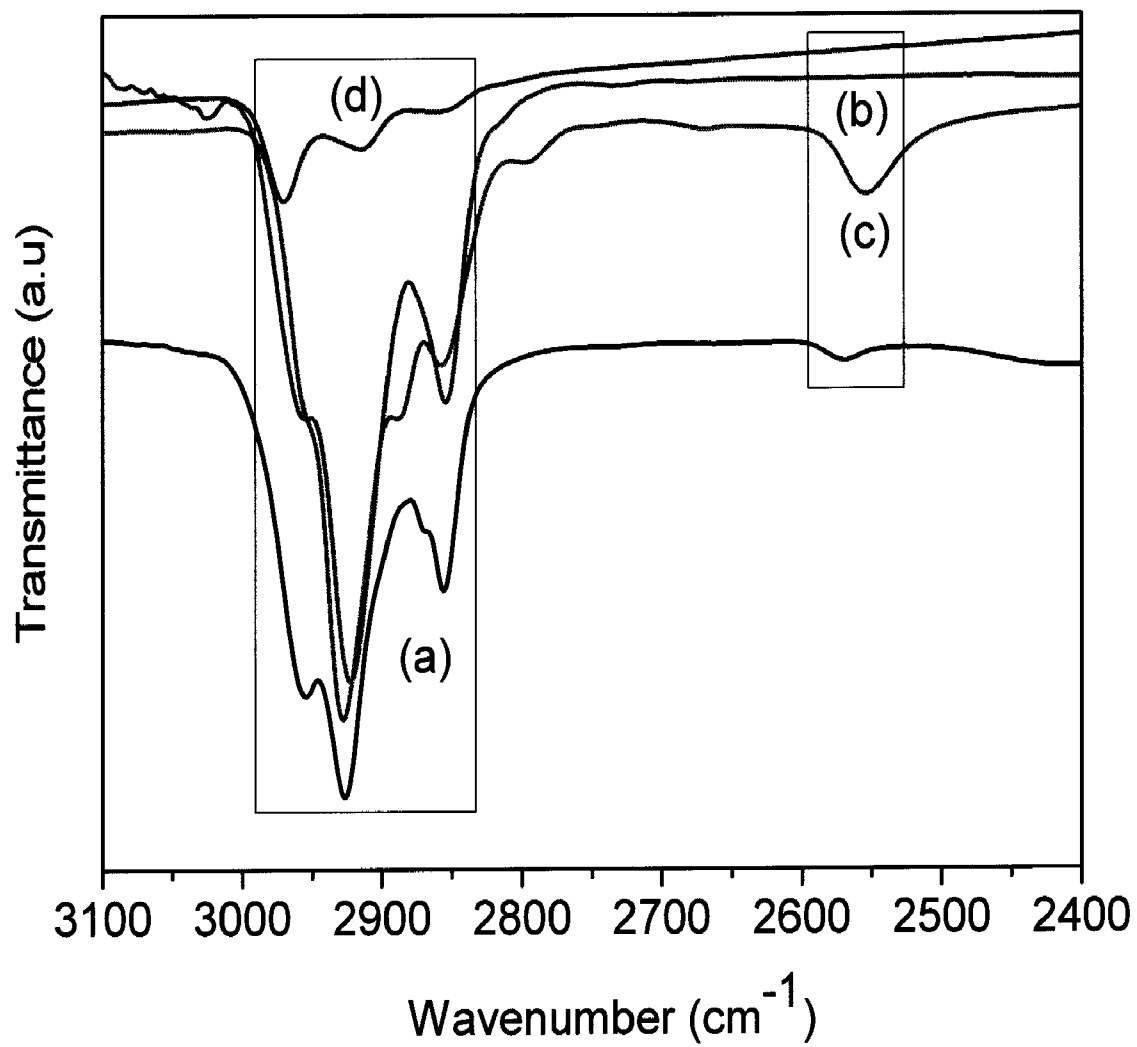
[Fig. 2]



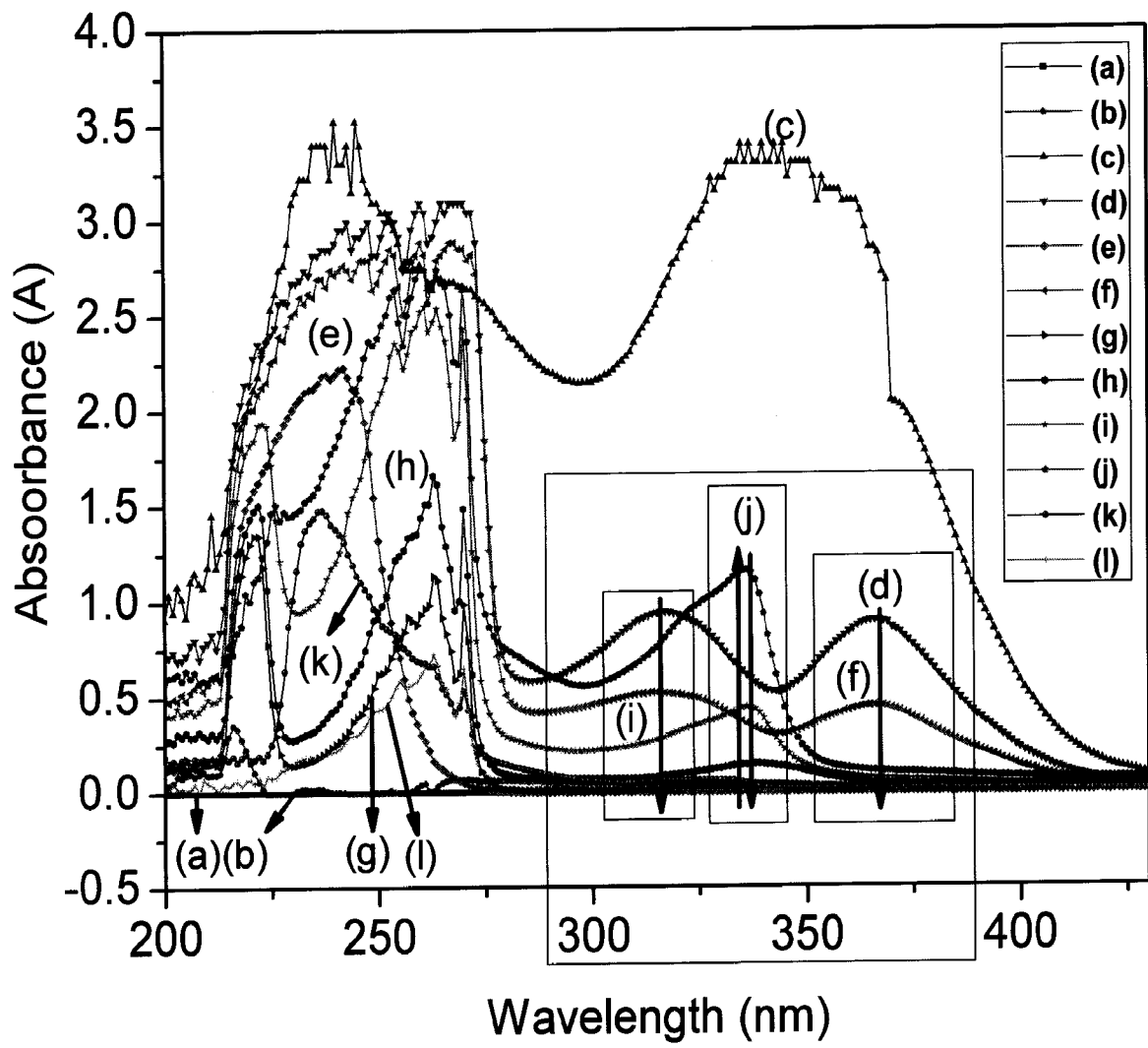
[Fig. 3]



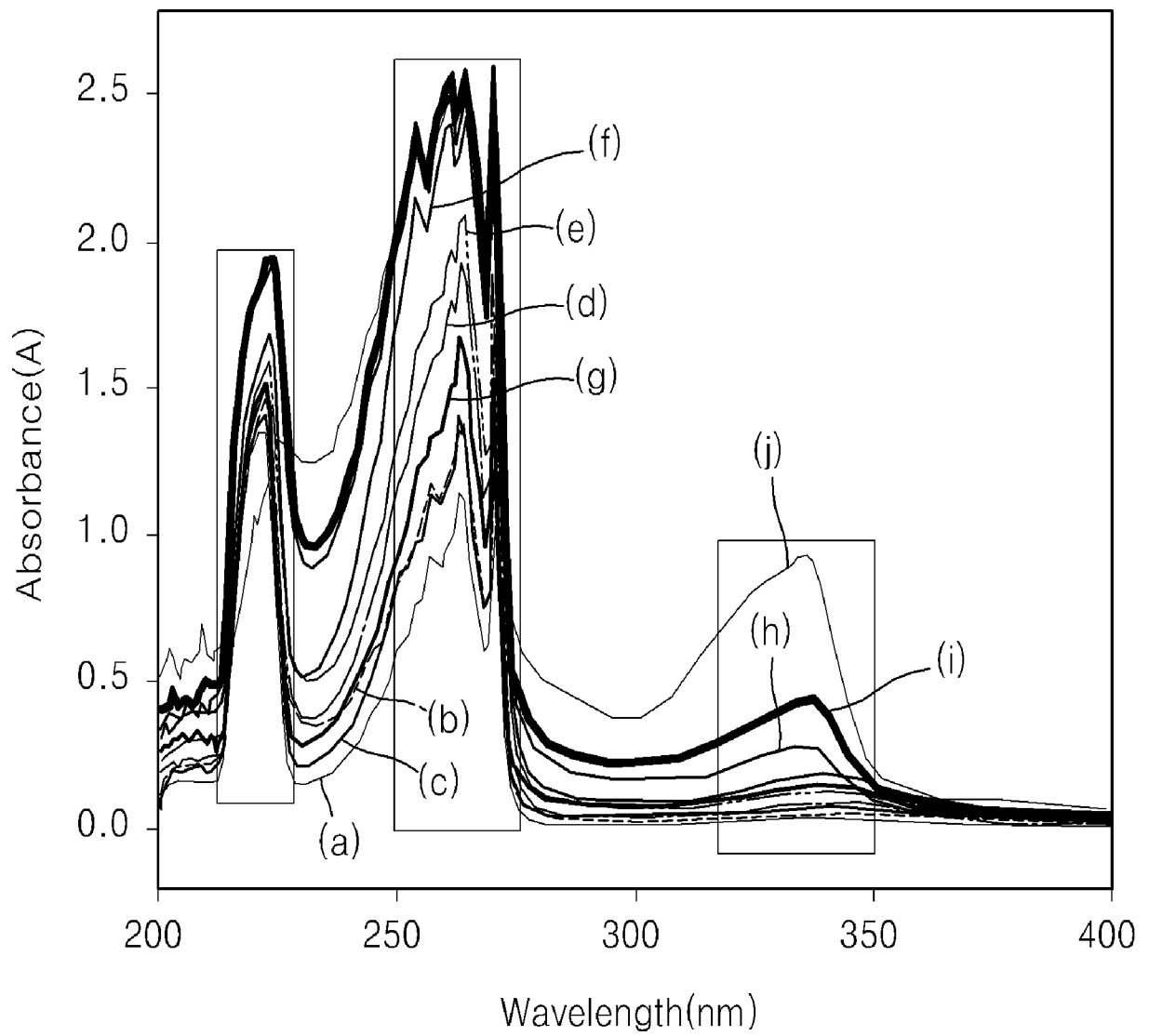
[Fig. 4]



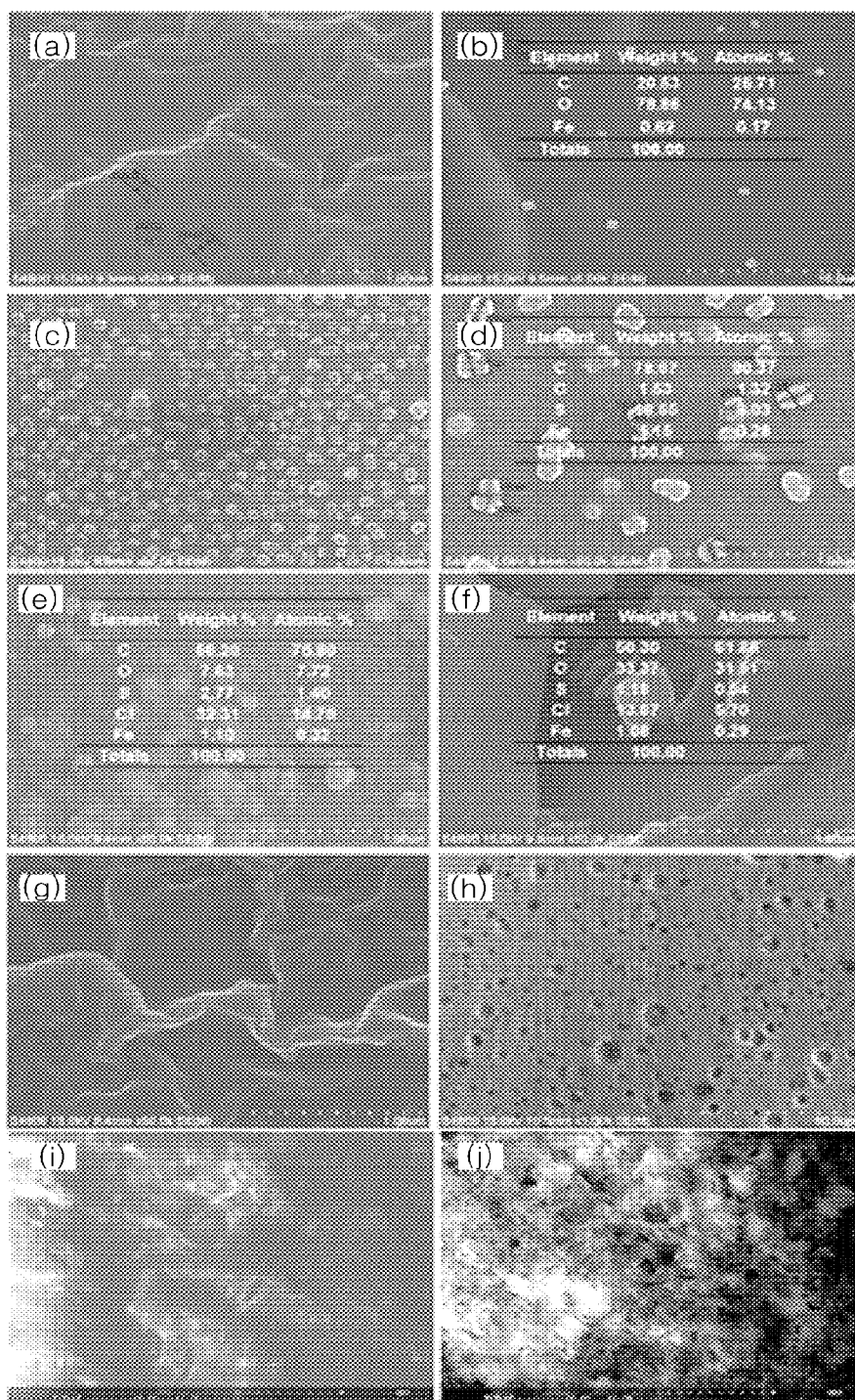
[Fig. 5]



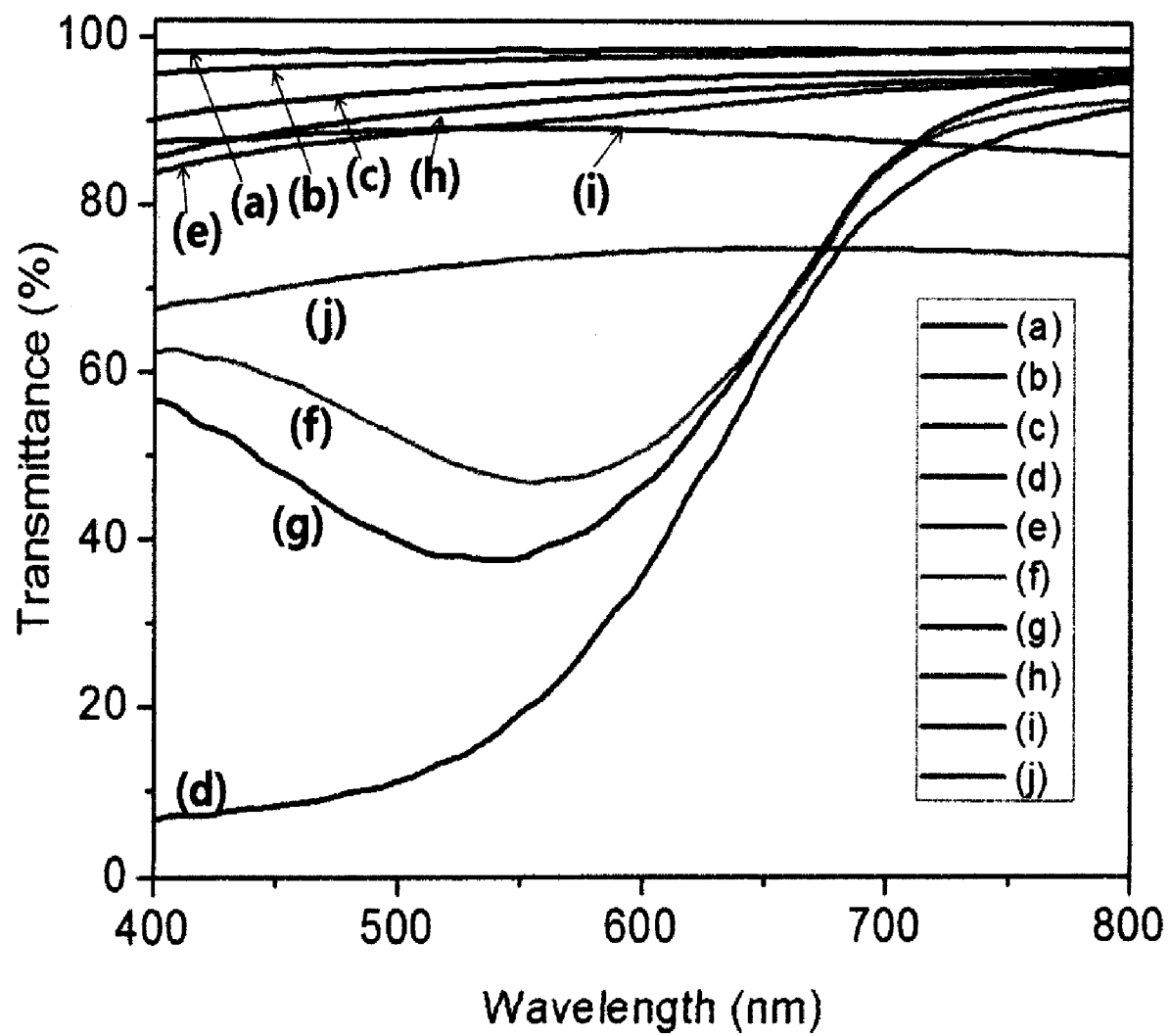
[Fig. 6]



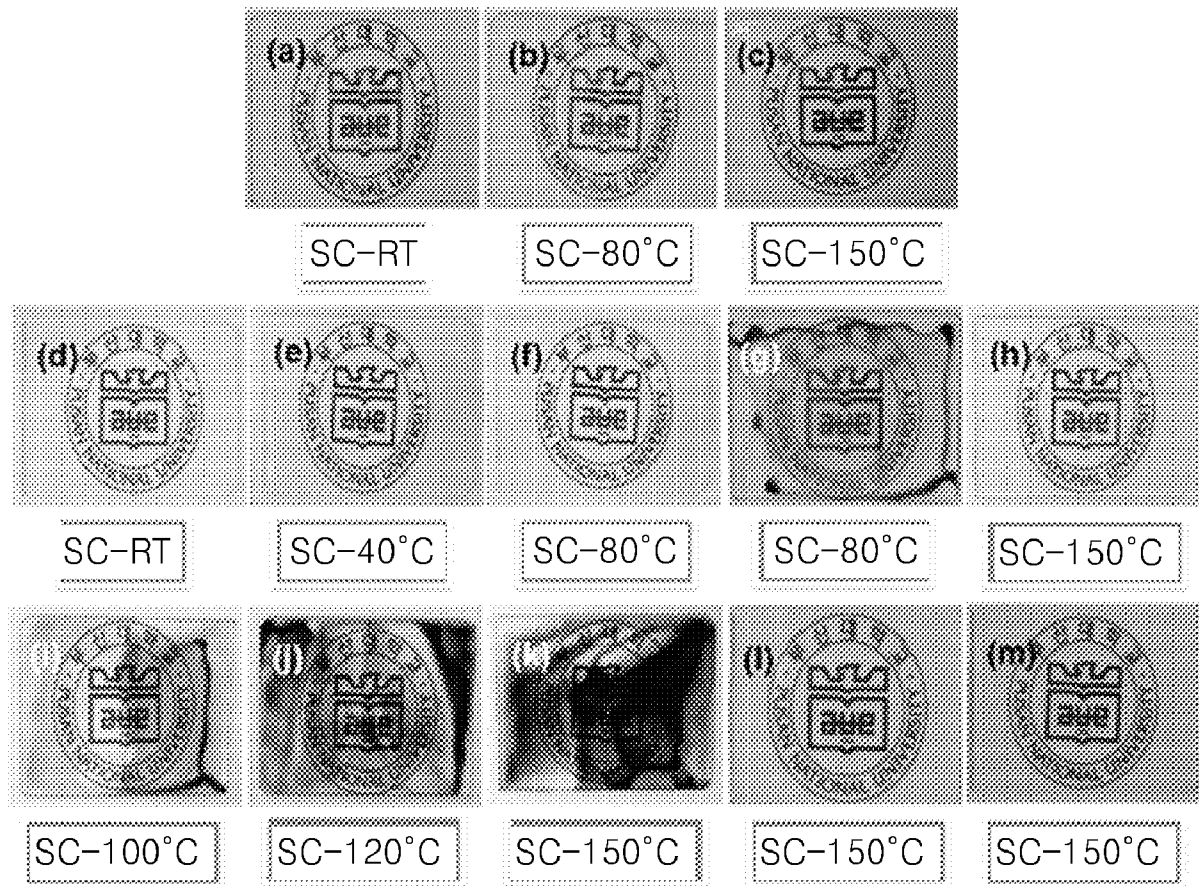
[Fig. 7]



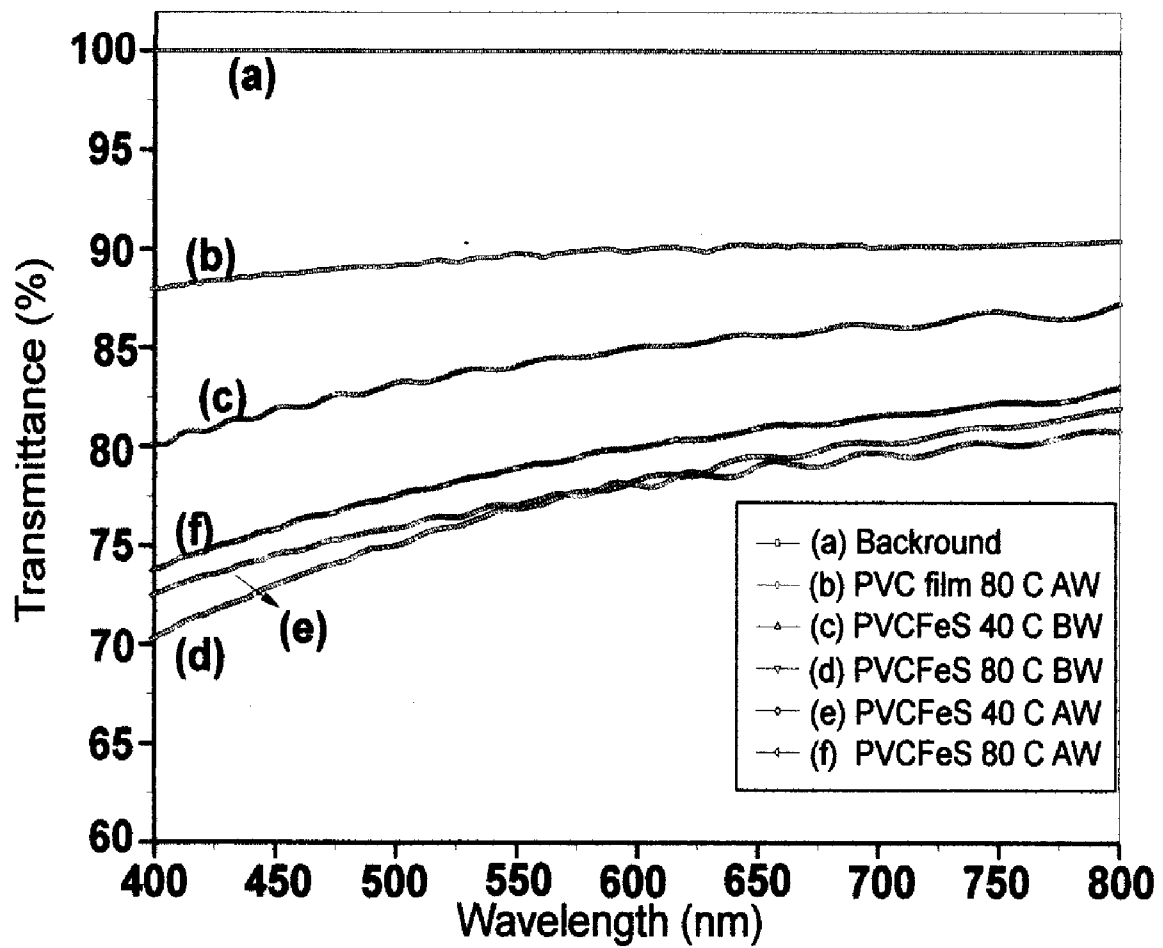
[Fig. 8]



[Fig. 9]



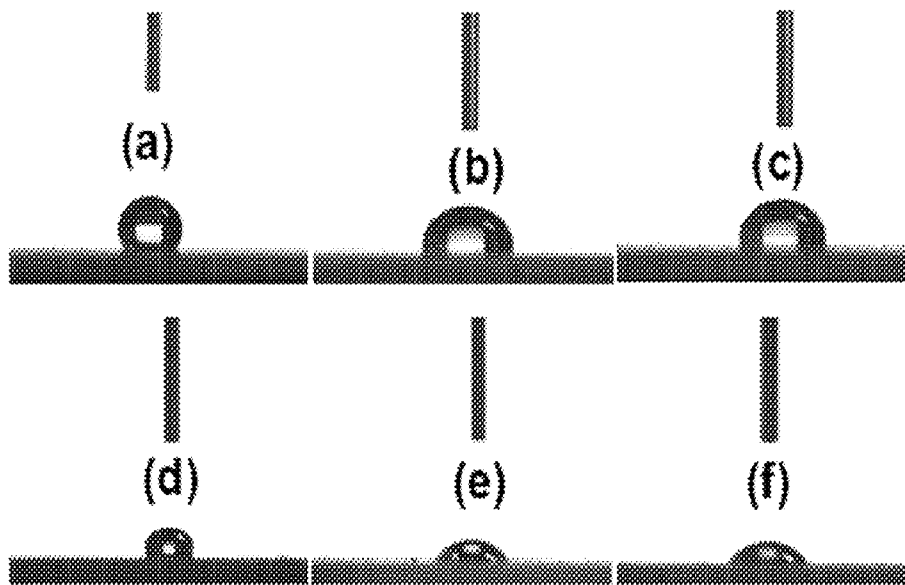
[Fig. 10]



[Fig. 11]

시료	SCA for water (degree)		SCA for MI (degree)	
열처리 온도 (°C)	80 °C	150 °C	80 °C	150 °C
PVC	111.12 ± 6.0	107.26 ± 2.0	51.80 ± 2.0	55.53 ± 1.0
TMSH	-	62.84 ± 3.0	-	47.15 ± 2.0
Fe (III) in Toluene	84.90 ± 2.0	85.66 ± 2.0	29.90 ± 3.0	67.63 ± 2.5
FeSH	93.90 ± 2.0	82.23 ± 3.0	17.13 ± 1.0	57.94 ± 2.5
PVCFeS	142.65 ± 3.0	143.27 ± 2.0	120.87 ± 2.2	138.50 ± 3.0
PVCFeS-SHSi	113.98 ± 1.0	112.20 ± 1.0	56.33 ± 2.0	61.20 ± 3.5
PVCFeS-MeSi	116.53 ± 0.5	116.10 ± 2.0	80.77 ± 1.5	85.27 ± 2.0

[Fig. 12]



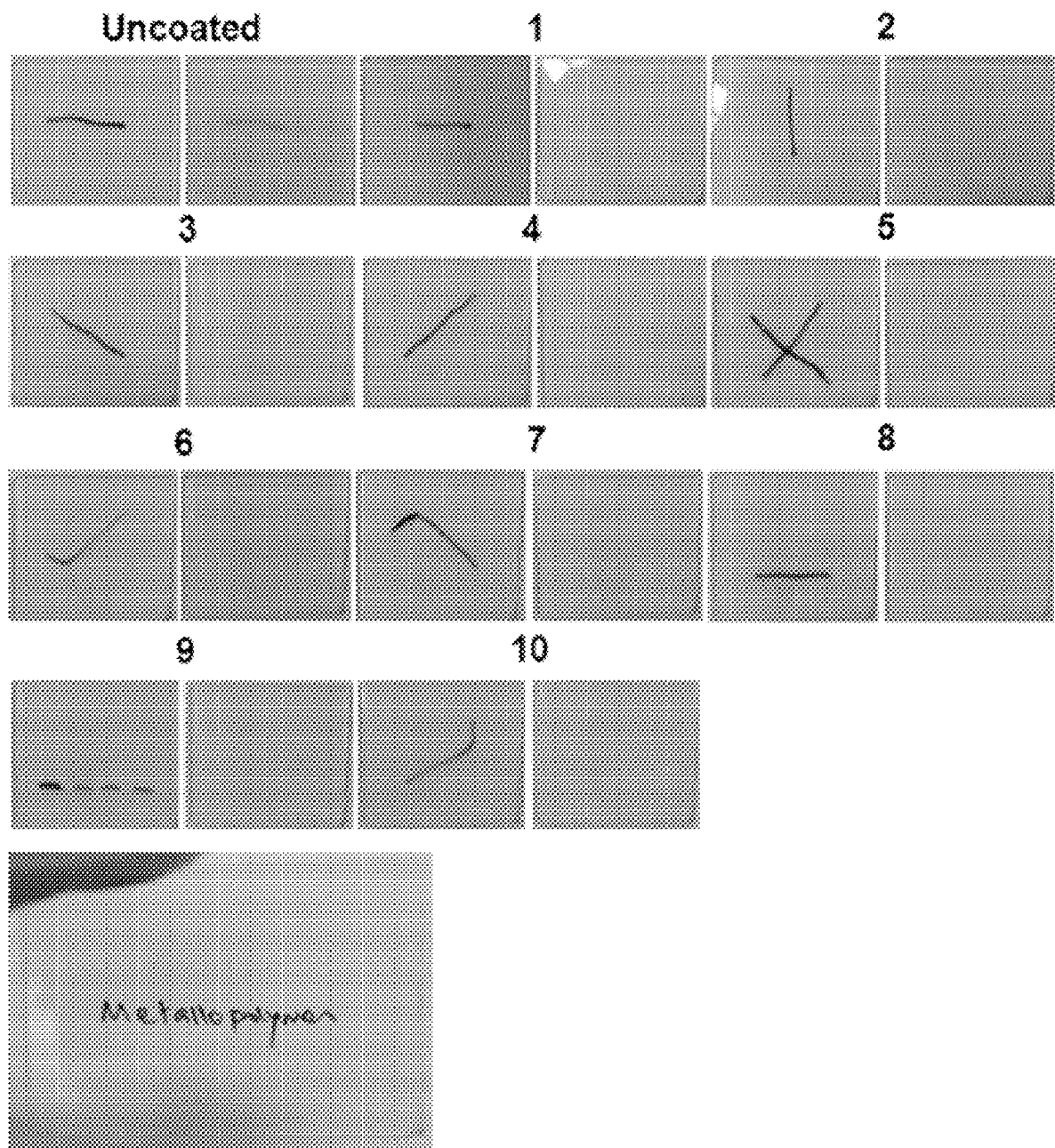
[Fig. 13]

시료	SCA for water (degree)	
열처리 온도 (°C)	40 °C	80 °C
PVC	-	107.27 ± 1.0
PVCFeS (증류수 세척전)	105.40 ± 2.0	112.30 ± 3.0
PVCFeS (증류수 세척후)	105.38 ± 2.0	100.33 ± 4.0

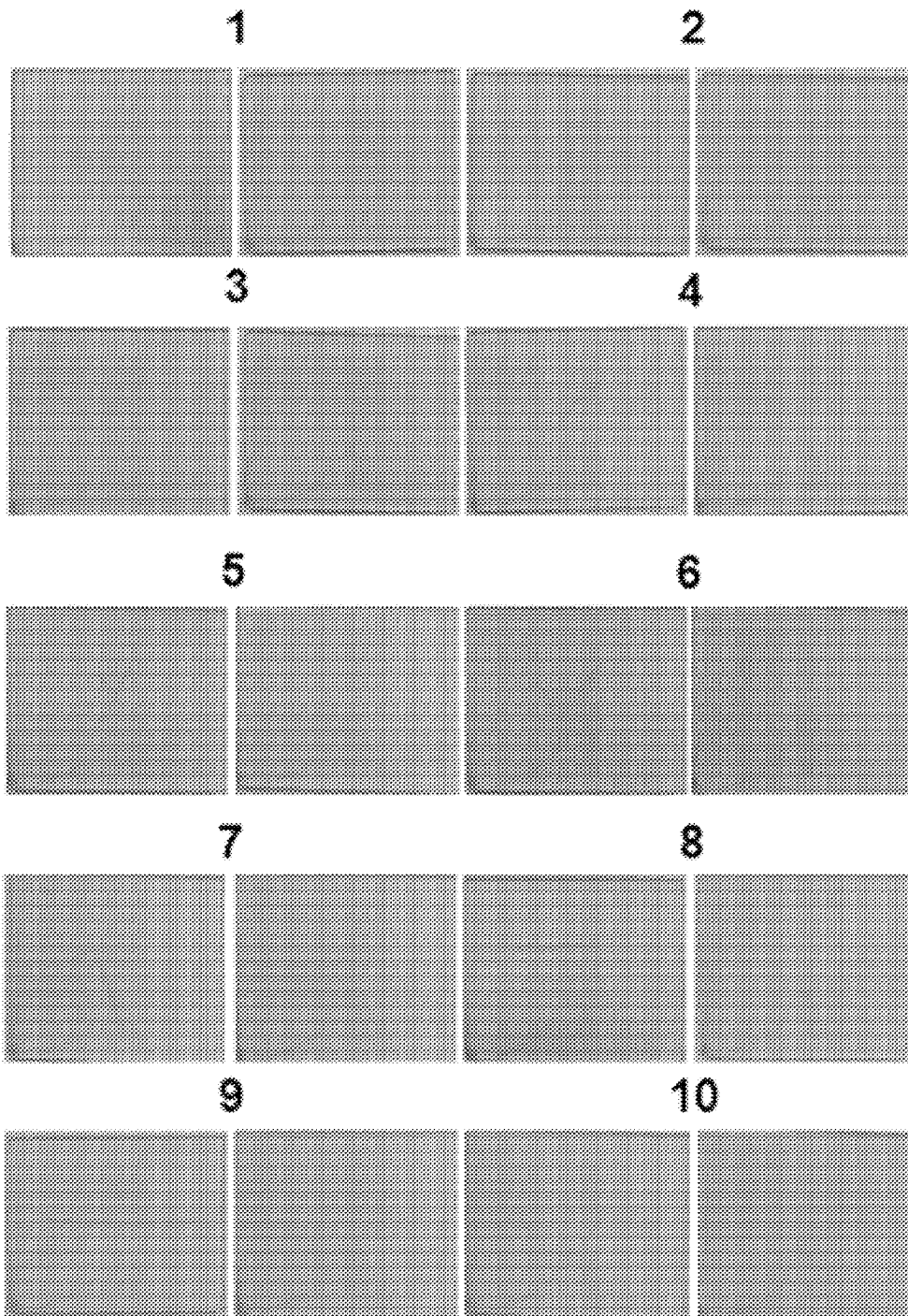
[Fig. 14]

시료 (phr)	SCA for water (degree)		SCA for soybean oil (degree)	
	80 °C	150 °C	80 °C	150 °C
PVCF ₂ S	142.65 ± 3.0	143.27 ± 2.0	66.10 ± 4.0	105.03 ± 3.0
PVCF ₂ S in THF (0.00)	82.43 ± 1.5	76.27 ± 3.8	42.40 ± 1.0	44.50 ± 1.0
PVCF ₂ S-SHSi (0.01)	113.58 ± 0.5	111.73 ± 1.0	63.60 ± 2.5	64.40 ± 1.5
PVCF ₂ S-SHSi (0.05)	113.98 ± 1.0	112.20 ± 1.0	53.90 ± 2.0	57.40 ± 0.5
PVCF ₂ S-SHSi (0.10)	115.05 ± 1.4	112.87 ± 1.5	43.90 ± 1.0	44.70 ± 1.5
PVCF ₂ S-SHSi (0.20)	118.16 ± 2.0	116.27 ± 4.0	60.60 ± 0.5	62.50 ± 1.0
PVCF ₂ S in THF (0.00)	82.43 ± 1.5	76.27 ± 3.8	42.40 ± 1.0	44.50 ± 2.0
PVCF ₂ S-MeSi (0.01)	116.53 ± 0.5	116.10 ± 0.5	69.60 ± 0.5	76.20 ± 1.0
PVCF ₂ S-MeSi (0.05)	116.37 ± 0.5	115.27 ± 1.0	67.50 ± 1.0	74.60 ± 1.0
PVCF ₂ S-MeSi (0.10)	113.23 ± 1.0	111.87 ± 2.8	66.00 ± 0.5	67.80 ± 0.5
PVCF ₂ S-MeSi (0.20)	96.87 ± 1.5	110.73 ± 2.0	43.00 ± 3.0	48.00 ± 2.0

[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]

