

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 11월 24일 (24.11.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/186336 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 3/12 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08F 8/48 (2006.01) C08L 101/02 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01) C09D 201/02 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004438

(22) 국제출원일: 2016년 4월 28일 (28.04.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0071168 2015년 5월 21일 (21.05.2015) KR

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 이선중 (LEE, Sun Jong); 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR). 정찬문 (CHUNG, Chan Moon); 26399 강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103 동 801호 (원주더샵아파트), Gangwon-do (KR). 유환철 (YOU, Hwan Cheol); 12251 경기도 남양주시 도농로 34, 109 동 701호 (도농동, 부영그린타운), Gyeonggi-do (KR). 김동민 (KIM, Dong Min); 25916 강원도 삼척시 대학로 49-10 (당저

동), Gangwon-do (KR). 김선영 (KIM, Sun Young); 10097 경기도 김포시 김포대로 926 번길 88-36, 301 동 404 호 (북변동, 풍년마을대림아파트), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 06747 서울시 서초구 바우피로 190, 3 층, Seoul (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

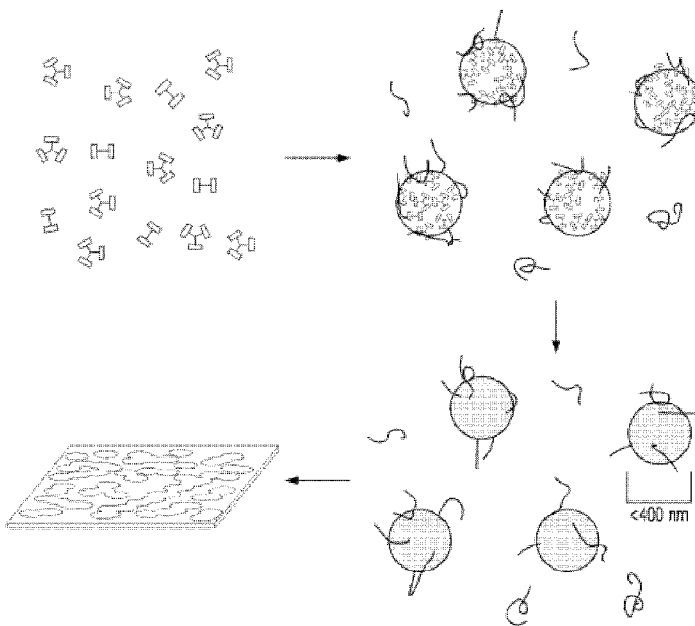
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: UV-SENSITIVE SELF-HEALING POLYMER NANOPARTICLES, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 자외선 감응형 자가치유 고분자의 나노입자 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 필름

[도2]



(57) Abstract: The present invention relates to UV-sensitive self-healing polymer nanoparticles comprising a self-healing polymer single layer, and provides a preparation method therefor and a method for manufacturing a film using the UV-sensitive self-healing polymer nanoparticles. The UV-sensitive self-healing polymer nanoparticles and the film using the same have advantages of having a simple manufacturing method, having high polymer polymerization efficiency, and being able to repeatedly heal cracks caused by external stress.

(57) 요약서: 본 발명은 자가치유 고분자 단일층을 포함하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자에 관한 것으로 이의 제조방법 및 이를 이용한 필름의 제조방법을 제공한다. 상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자 및 이를 이용한 필름은 제조방법이 간단하고 고분자 중합 효율이 높으며 외부 응력에 의한 크랙을 반복적으로 치유하는 이점이 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 자외선 감응형 자가치유 고분자의 나노입자 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는, 자외선 감응형 자가치유 고분자의 단량체를 유화 및 광중합하여 제조된 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름에 관한 기술이다.

배경기술

- [2] 자가치유 고분자는 외부 응력에 의해 소재에 크랙이 발생하는 경우 이를 인지 및 치유 할 수 있는 고분자로 이를 활용하여 필름을 제조할 시, 상기 필름에 크랙이 발생하여도 보수의 필요가 없다는 이점이 있다.
- [3] 자가치유 고분자를 활용한 필름에 있어서, 자가치유 고분자의 단량체를 촉매와 함께 중공섬유(hollow fiber) 또는 마이크로 캡슐과 같은 구조에 담지하고 이를 필름의 매트릭스에 분산시킨 형태이며, 필름에 크랙이 발생했을 때, 상기 중공섬유 또는 마이크로 캡슐이 파괴되어 담지하고 있던 단량체 및 촉매가 자극원에 의해 중합되면서 크랙을 치유하는 필름에 관련된 기술이 개시되어있다.
- [4] 자가치유 고분자를 중합시키기 위한 자극원은 열원 및 광원이 될 수 있으며, 열원의 경우 크랙이 발생하지 않은 부분까지도 열원이 영향을 미쳐 매트릭스의 변형을 야기하는 문제점이 있어, 광원에 의해 크랙을 치유하는 자가치유 고분자에 관련된 연구가 널리 진행되고 있다.
- [5] 이와 관련된 일 예로, 대한민국 등록특허공보 제101292677호에는 자가치유제 합성부, 캡슐원료 합성부, 자가치유제캡슐 합성부 및 건조부를 구비한 자가치유용 마이크로캡슐 제조시스템 및 제조방법을 제공한다.
- [6] 또 다른 일 예로, 대한민국 등록특허공보 제101168038호는 자기치유 물질과 형광물질을 포함하는 코어부 및 코어부를 둘러싼 캡슐막을 포함하는 마이크로 캡슐, 자기치유 코팅제 형성용 조성물, 캡슐 분산형 자기치유 코팅제 및 그 제조방법에 관련된 기술을 개시하고 있다.
- [7] 상술한 종래 기술들은 자기치유 물질을 함유하는 코어부 및 그의 외층에 형성되는 캡슐부를 포함하는 마이크로 캡슐을 제안하고 있으나, 이는 제조단계가 복잡하며, 캡슐부 내에 담지된 물질의 안정성이 낮으며, 캡슐이 파괴되어 한번 자가치유가 일어나면 재치유가 어렵다는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 종래 기술의 문제점을 개선하기 위해 재치유가 가능한 자외선

감응형 자가치유 고분자 나노입자 및 이의 제조방법을 제공한다.

- [9] 또한, 본 발명에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 치유 물질을 담지하는 담지체(중공섬유 또는 캡슐)를 필요로 하지 않는 자가치유 고분자 단일 층을 포함하며, 자가치유 소재의 안정성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 자외선 감응형 자가치유 고분자는 중합되면서 자외선의 투과를 방해하며 내부의 단량체를 중합시키지 못하여 중합 효율이 저하되는 문제를 해결하고자 한다.
- [11] 아울러, 자가치유 고분자의 나노입자를 구비한 코팅제 또는 박막형 필름을 제조하는 방법을 제공하여 자동차, 선박, 건축 외장재 및 페인트에 응용할 수 있게 하는 것을 달성하고자 하는 기술적 과제로 한다.
- [12] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 자가치유 고분자 단일 층을 포함하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자에 관한 것으로 이의 제조방법 및 이를 이용한 필름의 제조방법을 제공한다. 상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자 및 이를 이용한 필름은 제조방법이 간편하고 고분자 중합 효율이 높으며 외부 응력에 의한 크랙을 반복적으로 치유하는 이점이 있다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 실시예에 따르면, 자외선 감응형 자가치유 단량체를 중합하는데 있어서, 수용액 상에 단량체를 작은 유적으로 유화시켜 광 중합하여, 광 중합 효율을 증대시킬 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 자외선 감응형 자가치유 고분자 단일 층을 포함하며, 그 제조방법에 있어서 개시제를 필요로 하지 않고 광 조사에 의해 쉽게 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 제조할 수 있다.
- [16] 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 고분자 필름은 외부 자극에 의해 크랙이 발생하였을 때, 이를 감지 및 자외선에 의한 광 중합으로 크랙을 자가치유 할 수 있으며, 재치유가 가능한 장점이 있다.
- [17] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

- [19] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의 제조과정을 나타낸 모식도이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자의 자가치유 과정을 나타내는 모식도이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의 자가치유 과정을 나타내는 모식도이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

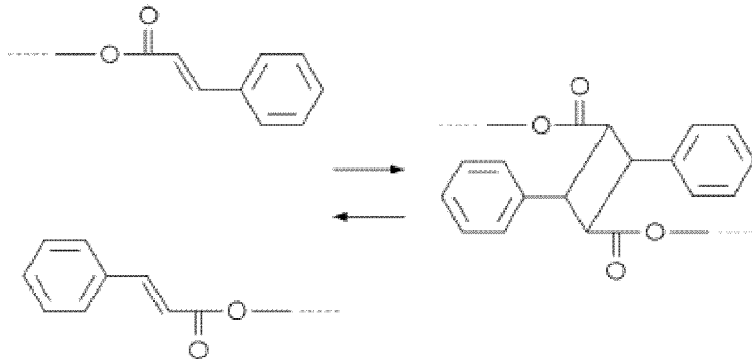
- [23] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 단일 층으로 형성된 나노입자 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 자가치유 고분자 단일 층을 포함하며, 사이클로뷰테인(cyclobutane) 고리를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 또한, 사이클로뷰테인 고리는 크랙에 의해 개환 되어 탄소-탄소 이중결합을 형성하는 것을 특징으로 하며, 이는 자외선에 의해 광-유도 고리화 첨가반응을 하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [27] 본 발명의 실시예에 있어서, 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법은 단량체를 포함하는 수용액을 제조하는 단계, 유화제를 첨가하여 단량체를 포함하는 에멀전을 제조하는 단계 및 에멀전에 광을 조사하여 나노입자를 제조하는 단계를 포함하며, 단량체의 유화 및 광 중합 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명의 실시예에 있어서, 자외선 감응형 자가치유 고분자의 단량체는 광-유도 고리화 첨가 반응하여 중합체를 형성하는 것을 특징으로 하며, 탄소-탄소 이중결합 치환기를 2개 이상 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [29] 또한, 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법에 있어서, 유화제 대 단량체의 비율은 1:0.1 내지 1:1000 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [30] 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법에 있어서, 에멀전을 제조하는 단계는, 에멀전을 분산시키기 위하여 100rpm 이상으로 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [31] 또한, 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법에 있어서, 단량체를 포함하는 에멀전에 조사되는 광의 파장은 280nm 내지 380nm 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [32] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제를 제공한다.

- [33] 본 발명의 실시예에 있어서, 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제는 매트릭스 형성용 경화제 및 경화제 내에 분산된 자가치유 자외선 감응형 고분자 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [34] 이때, 본 발명의 또 다른 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제에 접착 증진제, 분산제, 안정제, 소포제 및 경화 촉진제 중 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 경화제로는 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리디메틸실록세인, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카보네이트 및 폴리벤질메타크릴레이트 중 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [35] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름에 있어서, 박막형의 필름 기재 및 상기 필름 기재에 마련된 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [37] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [38] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [39] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [40] 자외선 감응형 자가치유 고분자는 광-유도 고리화 첨가 반응을 할 수 있는 이중결합 치환기를 2개 이상 포함하는 단량체를 광 중합하여 제조될 수 있다.
- [41] 이와 관련하여 후술하는 반응식 1을 참조하여 상세히 설명한다.
- [42] **[반응식 1]**

[43]



[44]

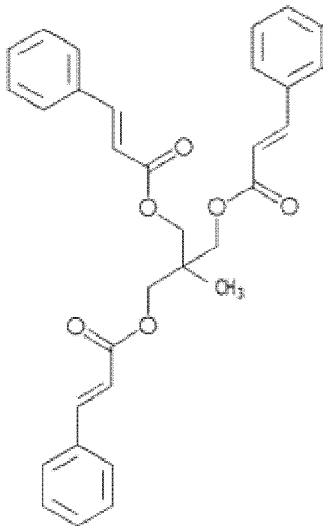
[45] 2개의 탄소-탄소 이중결합이 자외선과 같은 광 촉매에 의해 사이클로뷰테인 고리를 형성하는 반응을 광-유도 고리화 촉매 반응이라고 하며, 탄소-탄소 이중결합의 치환기를 2개 이상 보유하고 있는 화합물을 단량체로 하여, 자외선(광 촉매)을 조사하면 단량체가 중합하여 중합체를 형성할 수 있다.

[46] 본 발명은 상술한 특징을 갖는 단량체를 유화 및 광 중합하여 자가치유 고분자 단일 층으로 이루어진 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 제조하였다.

[47] 본 발명의 실시예에서 단량체는 1,1,1-tris(cinnamoyloxymethyl)ethane(이하 TCE), 1,1-di(cinnamoyl oxymethyl)ethane(이하 DCE) 및 1,4-di(cinnamoyloxy)butane(이하 DCB) 중 1종 일 수 있으며, 이의 화학구조는 각각 화학식 1 내지 화학식 3을 참조한다.

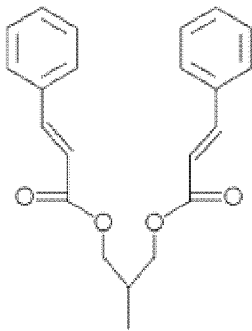
[48]

[49] [화학식1]



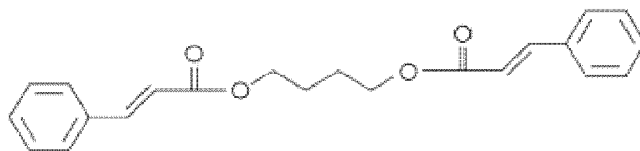
[50]

[51] [화학식2]



[52]

[53] [화학식3]



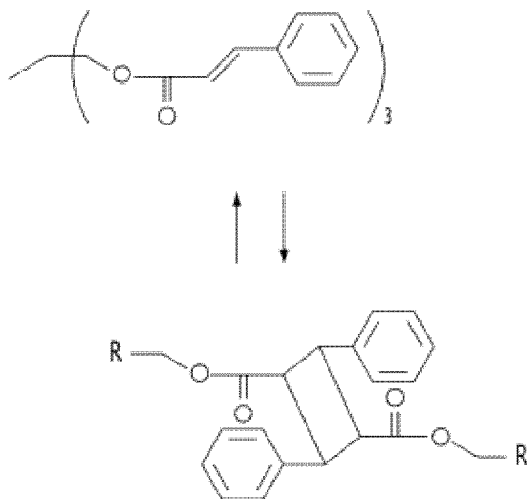
[54]

[55] 이하, TCE 및 DCB의 광-유도 고리화 첨가 반응을 나타낸 반응식을 각각 반응식 2와 반응식 3에 나타내었다.

[56]

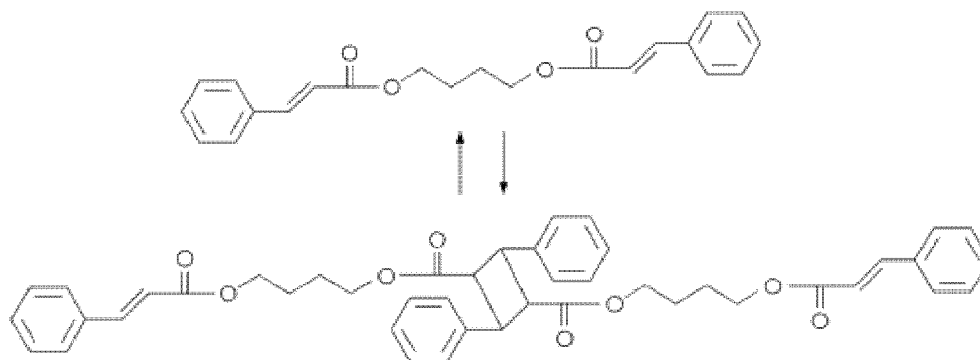
[57] [반응식 2]

[58]



[59] [반응식 3]

[60]



[61]

[62] 상술한 단량체의 광 중합으로 형성된 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 사이클로뷰테인 고리를 포함하고 있으며, 이때 상기 사이클로뷰테인 고리에 포함된 탄소-탄소 단일결합은 분자 내의 다른 결합들에 비하여 결합에너지가 낮은 편으로 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름 또는 매트릭스에 크랙이 발생할 시, 상기 사이클로뷰테인 고리의 탄소-탄소 단일결합이 먼저 끊어지는 특성을 나타내는 것을 특징으로 할 수 있다.

[63] 여기서 상기 분자 내의 다른 결합들은 자외선 감응형 자가치유 고분자 주사슬 내의 탄소-탄소 단일결합, 탄소-산소 결합 등을 말하며 자외선 감응형 자가치유 고분자에 포함된 결합 종류와 결합에너지에 대하여 표 1에 나타냈다.

[64]

[65] [표1]

결합 종류	결합 에너지 [kcal/mol]
C - C	84
C - H	97.5
C - O	88
C - C (사이클로뷰테인 고리 내)	74
C - H (사이클로뷰테인 고리 내)	106

[66]

[67] 표1에 나타낸 바와 같은 결합에너지 차이로 크랙에 의해 탄소-탄소 단일결합이 끊어져 개환된 사이클로뷰테인 고리는 광 중합하기 전 본래의 단량체와 같은 탄소-탄소 이중결합 구조로 되돌아가며, 다시 광 조사에 의해 광-유도 고리화 첨가 반응을 일으켜 크랙을 치유하는 특성을 나타내는 것을 특징으로 할 수 있다.

[68] 다음으로 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 제조하는 방법을 설명한다.

[69] 본 발명은 자외선 감응형 자가치유 고분자 단일 층을 포함하는 나노입자를

제조하는데 있어서, 중합 효율을 높이기 위하여 단량체를 작은 유적으로 유화시킨 후 광 중합하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[70] 이에 관하여 도 1을 참조하여 상세하게 설명한다.

[71] 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법에 있어서, 자가치유 고분자의 단량체를 분산시킨 수용액을 제조하는 단계, 상기 수용액에 유화제를 첨가하여 상기 단량체를 포함하는 에멀전을 제조하는 단계 및 상기 에멀전에 광을 조사하여 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[72] 상술한 단량체를 분산시킨 수용액에 유화제를 첨가하는데 있어서, 유화제 대비 단량체의 중량비는 1:0.1 내지 1:1000 인 것을 특징으로 할 수 있으며, 유화제는 단량체 유적을 감싸 안정화시켜 나노입자의 제조를 용이하게 한다.

[73] 이때, 유화제의 양이 단량체에 비해 너무 적으면 단량체 유적을 안정화시키지 못하여 나노입자를 제조하기 어려울 수 있으며, 유화제의 양이 과다하면 오히려 단량체 유적의 응집을 야기하여 나노입자를 제조하기 곤란할 수 있기 때문에 상기와 같이 유화제 대 단량체의 중량비를 한정하였으나 이는 실시예에 따라 얼마든지 변형이 가능함을 명시한다.

[74] 또한, 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 제조하는 단계는 단량체 유적의 응집을 방지하기 위하여 100rpm 이상, 바람직하게는 3000rpm 이상으로 교반하는 단계를 포함할 수 있다.

[75] 단량체를 포함하는 에멀전이 안정하게 형성되면, 상기 에멀전에 광을 조사하여 광-유도 고리화 첨가 반응을 수행한다. 이때 조사되는 광의 파장은 280nm 내지 380nm 인 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기와 같은 파장 범위에서 자외선에 감응하는 단량체의 광-유도 고리화 첨가반응이 효과적으로 일어날 수 있다.

[76] 본 발명의 또 다른 실시예는 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제에 있어서, 매트릭스 형성용 경화제 및 경화제 내에 분산되는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[77] 이때, 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제는 코팅제가 마련되는 기체에 대하여 접착성을 증진시키기 위한 접착 증진제, 경화제의 경화를 촉진하는 경화촉진제 및 경화제 내에 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 균일하게 분산시키기 위한 분산제 및 거품 생성을 방지하는 소포제를 포함할 수도 있다.

[78] 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제에 포함되는 경화제로는 폴리비닐알코올, 폴리에미드와 같은 화합물을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[79] 아울러, 본 발명의 실시예는 박막형의 필름 기체에 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자를 마련하여 자외선 감응형 자가치유 특성이 부여된 고분자 필름을 제조하는 방법을 제공한다.

[80] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의

제조과정을 나타낸 도 2, 자가치유 고분자 필름의 크랙 치유 메커니즘을 나타낸 도 3 내지 도 4를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

- [81] 자외선 감응형 자가치유 고분자를 포함하는 필름을 제조하는데 있어서, 바람직한 실시예는, 단량체인 TCE 및 DCE를 분산시킨 수용액을 제조하는 단계, 상기 수용액을 교반하며 단량체 유적의 안정화 및 필름 기재 형성을 위한 폴리아믹산(polyamic acid)을 첨가하여 TCE 및 DCE를 포함하는 에멀전을 형성시키는 단계, 이에 광을 조사하여 TCE 및 DCE의 중합체로 이루어진 나노입자를 제조하는 단계 및 상기 나노입자를 열 이미드화 시켜 필름을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [82] 다음으로 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의 자가치유 메커니즘에 있어서 도 3 및 도 4를 참조하면, 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름에 크랙이 발생하고, 상기 크랙에 의해 자가치유 고분자에 포함된 사이클로뷰테인 고리 내의 탄소-탄소 단일결합이 끊어져 탄소-탄소 이중결합 치환기를 포함하는 본래의 단량체 구조로 되돌아가며, 이에 자외선(광 촉매)이 조사되면 탄소-탄소 이중결합이 광-유도 고리화 첨가 반응하여 소재 스스로 크랙을 치유할 수 있다.
- [83] 또한, 상기 크랙을 치유하는 단계는 반복적으로 발생하여 크랙을 재치유 할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [84] 이하 본 발명의 구체적인 실시예 및 이를 이용한 실험예를 참고하여 본 발명의 효과를 상세하게 설명한다.

[85]

[86] 실시예 1: 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름의 제조

- [87] 단량체인 TCE 및 DCE를 물에 분산시킨 수용액에 안정제로 폴리아믹산(polyamic acid)을 첨가하여 8000rpm으로 10분간 교반한다. TCE 와 DCE를 포함하는 에멀전(이하 TCE-co-DCE)이 형성되면 800rpm으로 30분간 교반하며 자외선을 조사하여 poly(TCE-co-DCE) 나노입자를 제조하고, 이를 캐스팅(casting)하고 200°C에서 60분간 열 이미드화(thermal imidization) 시켜 폴리이미드 필름 기재에 poly(TCE-co-DCE) 나노입자를 포함하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름을 제조하였다.

[88]

[89] 실험예 1: 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 구조 및 크기 분석

- [90] 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 측정을 통하여 제조된 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 구조 및 크기를 분석하였고, 이에 대한 결과를 도 5에 나타내었다. 이를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 크기 산포가 적은 구형의 나노입자가 제조되었음을 확인할 수 있고, 입자크기는 대략 100nm 인 것을 알 수 있다.

[91]

- [92] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지

않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

- [93] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[94]

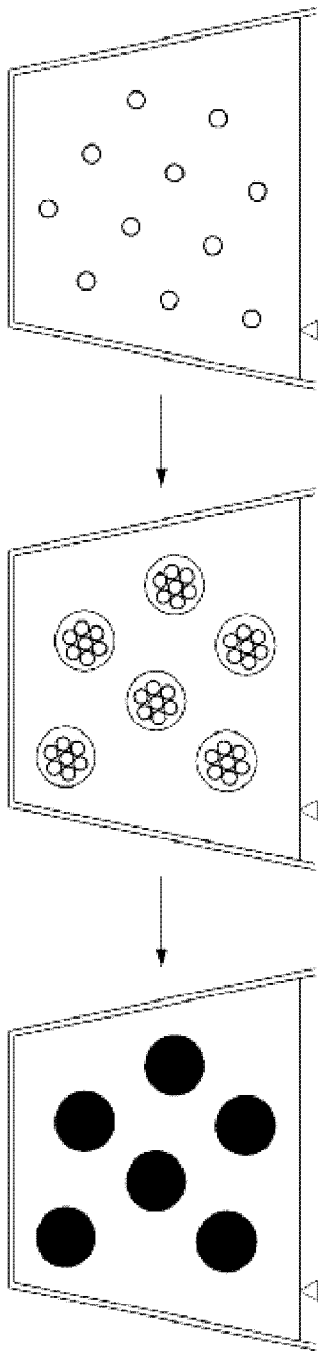
청구범위

- [청구항 1] 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자에 있어서,
자가치유 고분자 단일 층을 포함하며,
상기 자가치유 고분자는 사이클로뷰테인(cyclobutane) 고리를 포함하는
것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 사이클로뷰테인 고리는 크랙(crack)에 의해 개환 되어 탄소-탄소
이중결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유
고분자 나노입자.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 탄소-탄소 이중결합은 자외선에 의해 광-유도 고리화 첨가 반응을
하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자.
- [청구항 4] 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법에 있어서,
단량체를 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
상기 수용액에 유화제를 첨가하여 단량체를 포함하는 에멀전을 제조하는
단계; 및
상기 에멀전에 광을 조사하여 자외선 감응형 자가치유 고분자
나노입자를 제조하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자
나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법은,
단량체의 유화 및 광 중합 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선
감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 단량체는 광-유도 고리화 첨가 반응하여 중합체를 형성하는 것을
특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 단량체는 탄소-탄소 이중결합 치환기를 2개 이상 포함하는 것을
특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서,
상기 유화제 대비 단량체의 중량비는 1:0.1 내지 1:1000 인 것을 특징으로
하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 단량체를 포함하는 에멀전을 제조하는 단계는,
상기 에멀전을 분산시키기 위하여 100rpm 이상으로 교반하는 단계를
포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자

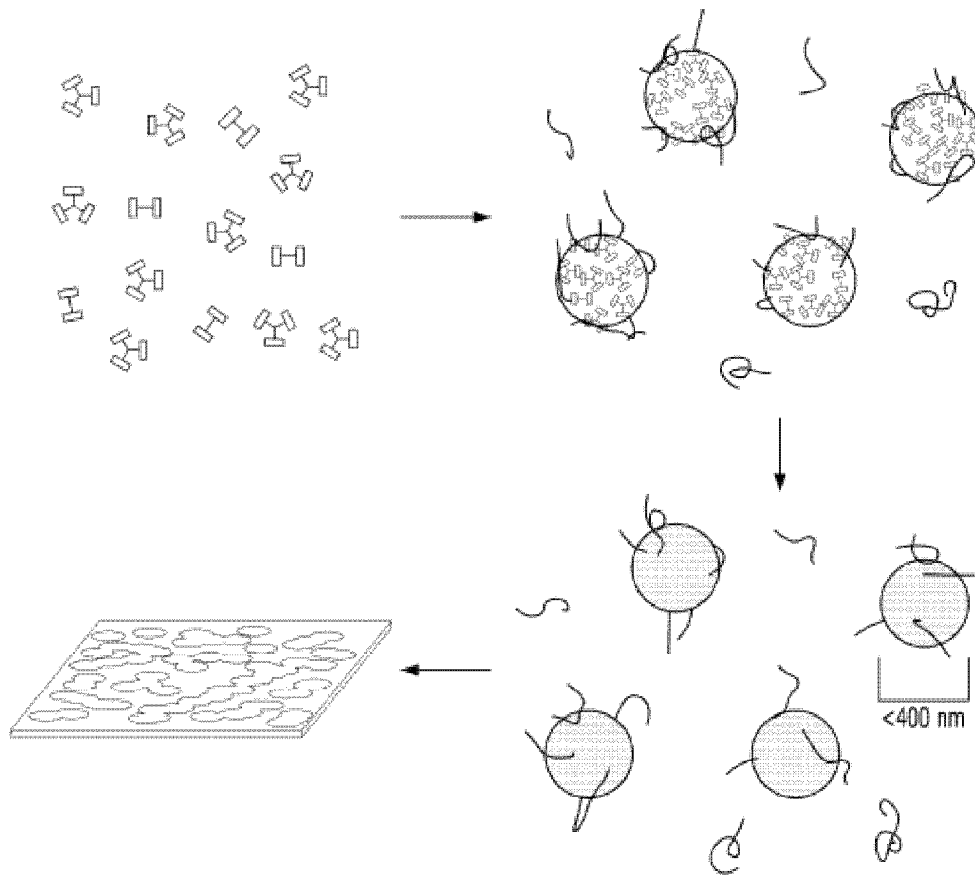
- 나노입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제4항에 있어서,
상기 에멀전에 조사되는 광의 파장은 280nm 내지 380nm 인 것을
특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 11] 제4항에 있어서,
상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 직경이 10nm 내지
600nm인 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의
제조방법.
- [청구항 12] 제4항에 있어서,
상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자는 사이클로뷰테인 고리를
포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자
나노입자의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 사이클로뷰테인 고리는 크랙에 의해 개환 되어 탄소-탄소
이중결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유
고분자 나노입자의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 탄소-탄소 이중결합은 자외선에 의해 광-유도 고리화 첨가 반응을
하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 나노입자의
제조방법.
- [청구항 15] 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제에 있어서,
매트릭스 형성용 경화제; 및
상기 경화제 내에 분산되며 제1항에 따른 자가치유 자외선 감응형 고분자
나노입자;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제는 접착 증진제, 분산제,
안정제, 소포제 및 경화촉진제 중 1종 이상을 물질을 포함하는 것을
특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 코팅제.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 경화제는 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 폴리메틸메타크릴레이트,
폴리스티렌, 폴리디메틸실록세인, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리에테르,
폴리이미드, 폴리카보네이트 및 폴리벤질메타크릴레이트 중 1종 이상의
화합물을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [청구항 18] 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름에 있어서,
박막형의 필름 기재; 및
상기 필름 기재에 마련되며 제1항에 따른 자외선 감응형 자가치유 고분자
나노입자;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 감응형 자가치유 고분자 필름.

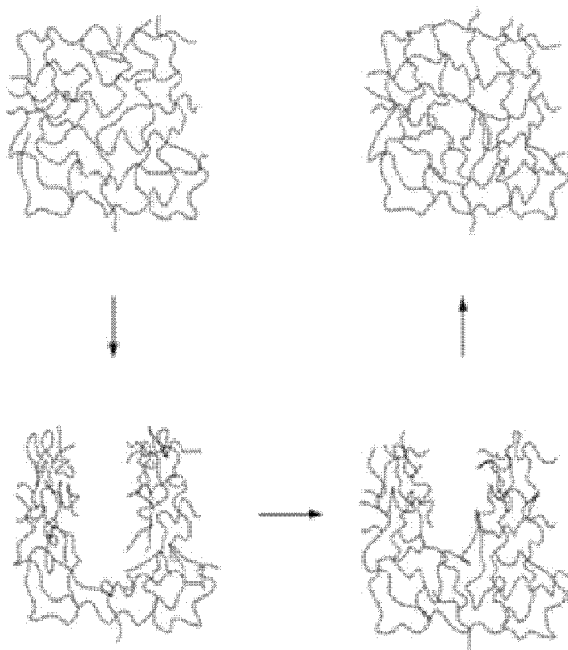
[도1]



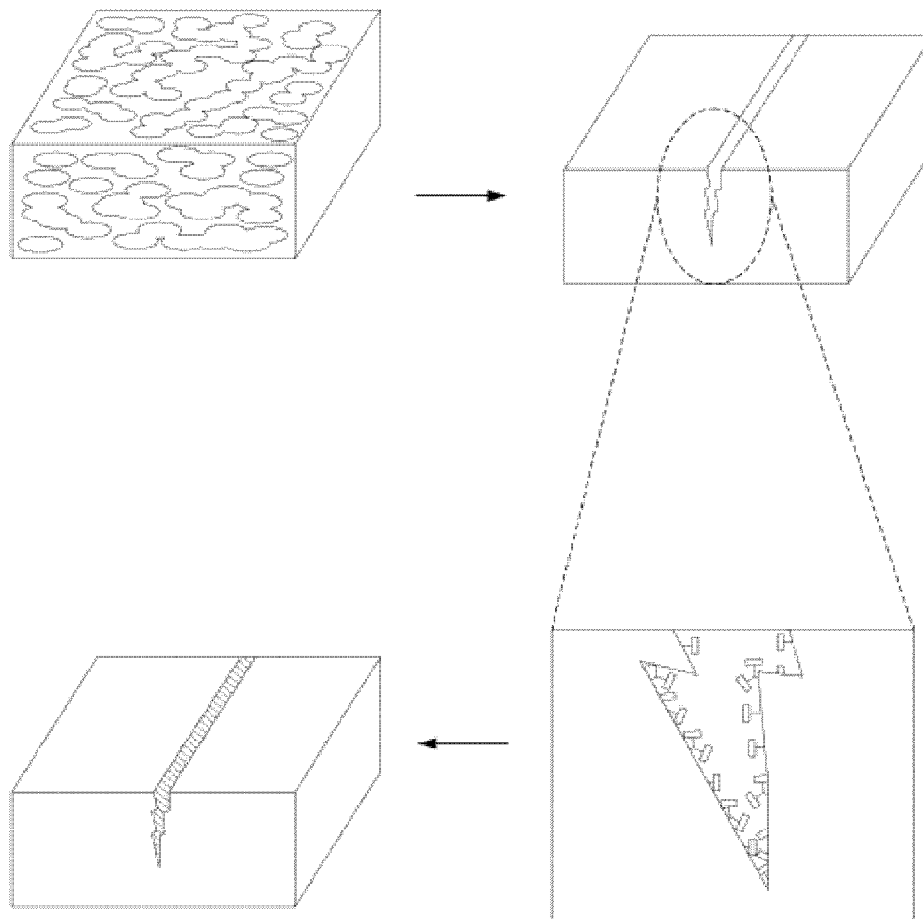
[도2]



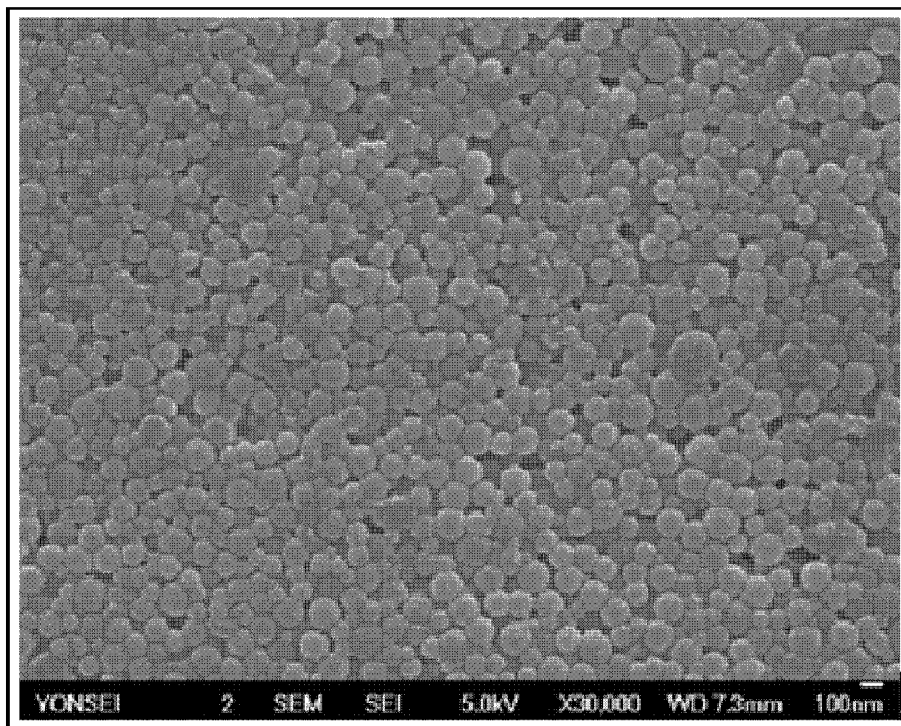
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004438**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 3/12(2006.01)i, C08F 8/48(2006.01)i, C08F 2/22(2006.01)i, C08F 2/48(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 101/02(2006.01)i, C09D 201/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/12; B01J 13/02; C08K 7/02; C01G 9/02; C04B 41/48; C08K 3/04; E04F 15/022; C08F 8/48; C08F 2/22; C08F 2/48; C08J 5/18; C08L 101/02; C09D 201/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ultraviolet rays, photo-sensitivity, self-healing, nanoparticle, cyclobutane ring, ring-opening, crack, light-induced cycloaddition reaction, emulsion, hardening agent, coating, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHO, S. Y. et al., "Photochemical Crack Healing in Cinnamate-based Polymers", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, Vol. 10, No. 10, pp. 6972-6976 See abstract; page 6974; schemes 1, 2; figures 1, 3(d).	1-3
Y		4-18
Y	KR 10-1498361 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 11 March 2015 See abstract; paragraphs [0015], [0033], [0038], [0044], [0045]; claims 1, 5, 11, 12.	4-18
A	KR 10-2009-0043726 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 07 May 2009 See abstract; claims 1-31.	1-18
A	KR 10-2015-0041207 A (LG HAUSYS, LTD.) 16 April 2015 See abstract; claims 1-8.	1-18
A	KR 10-1168038 B1 (KOREA CONFORMITY LABORATORIES) 27 July 2012 See abstract; claims 14-28.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 JULY 2016 (26.07.2016)

Date of mailing of the international search report

29 JULY 2016 (29.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1498361 B1	11/03/2015	KR 10-2014-0133298 A	19/11/2014
KR 10-2009-0043726 A	07/05/2009	KR 10-0963467 B1	17/06/2010
KR 10-2015-0041207 A	16/04/2015	NONE	
KR 10-1168038 B1	27/07/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/12(2006.01)i, C08F 8/48(2006.01)i, C08F 2/22(2006.01)i, C08F 2/48(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 101/02(2006.01)i, C09D 201/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/12; B01J 13/02; C08K 7/02; C01G 9/02; C04B 41/48; C08K 3/04; E04F 15/022; C08F 8/48; C08F 2/22; C08F 2/48; C08J 5/18; C08L 101/02; C09D 201/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 자외선, 감광성, 자가치유, 나노입자, 사이클로부텐 고리, 개환, 크랙, 광-유도 고리화 첨가반응, 에멀전, 경화제, 코팅, 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHO, S. Y. 등, 'photochemical crack healing in cinnamate-based polymers', Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010, Vol.10, No.10, pp.6972-6976 초록; 페이지 6974; schemes 1, 2; 도면 1, 3(d) 참조.	1-3
Y		4-18
Y	KR 10-1498361 B1 (연세대학교 산학협력단) 2015.03.11 요약; 단락 [0015], [0033], [0038], [0044], [0045]; 청구항 1, 5, 11, 12 참조.	4-18
A	KR 10-2009-0043726 A (포항공과대학교 산학협력단) 2009.05.07 요약; 청구항 1-31 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0041207 A ((주) 엘지하우시스) 2015.04.16 요약; 청구항 1-8 참조.	1-18
A	KR 10-1168038 B1 (한국건설생활환경시험연구원) 2012.07.27 요약; 청구항 14-28 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 07월 26일 (26.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 29일 (29.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1498361 B1	2015/03/11	KR 10-2014-0133298 A	2014/11/19
KR 10-2009-0043726 A	2009/05/07	KR 10-0963467 B1	2010/06/17
KR 10-2015-0041207 A	2015/04/16	없음	
KR 10-1168038 B1	2012/07/27	없음	