(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0057488
(43) 공개일자 2019년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/00 (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 4/00 (2013.01)
B05D 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0154451
(22) 출원일자 2017년11월20일
심사청구일자 2017년11월20일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
조우경
대전광역시 유성구 죽동로 321, 107동 302호 (죽동, 금석백조예미지)
최진
대전광역시 유성구 대덕대로 617, 102동 505호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

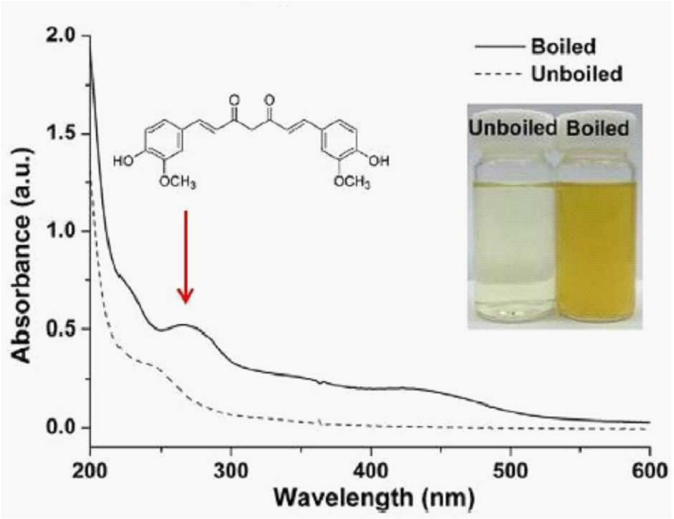
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **강황을 이용한 범용 유기박막의 형성방법**

(57) 요 약

본 발명은 다양한 기재에 적용 가능한 유기박막용 코팅 조성물 및 이를 이용한 유기박막의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05D 3/002 (2013.01)
B05D 3/007 (2013.01)
B05D 7/24 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)
(72) 발명자
연도경
충청북도 청주시 상당구 가덕면 상대3길 35-1
기소현
대전광역시 유성구 온천북로33번길 21-22, 힐링타운 902호

명 세 서

청구범위

청구항 1

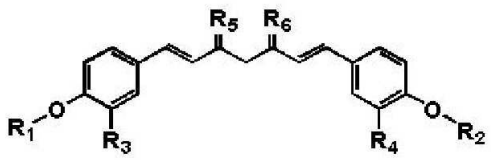
기재 및 상기 기재 내부 또는 외부에 형성되는 강황 추출물을 함유한 코팅층을 포함하는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액인 적층체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 적층체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 수용액은 아민 화합물을 더 포함하는 적층체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수용액은 상기 화학식 1의 화합물 및 아민 화합물의 몰 비가 5:1 내지 15:1인 적층체.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 아민 화합물은 에틸아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 시클로헥실아민, 이소페론디아민, 트리아미노에틸아민, 디아미노에탄올아민, 페닐렌디아민, 비페닐디아민, 히드라진 및 C2~C4의 지방족 디히드리진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 적층체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 표면 거칠기의 RMS(Root means square) 값이 3 nm 이하인 적층체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트, 사이클릭올레핀중합체, 사이클릭올레핀공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스테인리스스틸, 유리, ITO, 금속 및 이의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 적층체.

청구항 9

증류수에 강황 분말을 넣어 혼합한 강황 슬러리를 여과하여 강황 추출물을 수득하는 코팅 조성물 제조단계

상기 코팅 조성물에 기재를 침지시켜 상기 기재 내부 또는 외부에 코팅층을 형성하는 코팅 단계 및

상기 코팅층이 형성된 기재를 세정 및 건조하는 후처리 단계

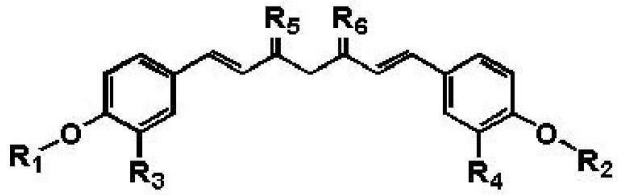
를 포함하는 유기박막 코팅방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액인 유기박막 코팅방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.)

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 유기박막 코팅방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 수용액은 pH 범위가 2 내지 5인 유기박막 코팅방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 강황 추출물의 수득은 강황 슬러리를 열처리하는 공정을 포함하여 실시하는 것인 유기박막 코팅방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 후처리 단계는 증류수 또는 유기 용매 하에서 세정 및 건조시키는 것을 포함하는 유기박막 코팅방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 강황 추출물은 고형분 함량이 0.05 내지 5 중량%인 유기박막 코팅방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 코팅 조성물은 아민 화합물을 더 포함하는 유기박막 코팅방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다양한 기재에 적용 가능한 유기박막용 코팅 조성물 및 이를 이용한 유기박막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 각종 산업분야에는 다양한 소재의 기재(substrate)가 사용되고 있다. 이러한 기재는 보호 차원에서 혹은 기능성을 부여하는 등의 목적으로 코팅층이 형성된다. 이때, 최종 제품의 경량화 및 박막화에 대한 수요에 맞춰 기재 상에는 나노 크기 수준의 박막 코팅층을 형성하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 기재 상에 나노 크기 수준의 박막은 자기조립단분자층(Self-Assembled Monolayers, SAMs)으로 형성되거나 양이온 또는 음이온의 고분자를 이용하여 서로 반대되는 전하를 갖는 이온 물질과의 정전기적 상호작용으로 적층되는 다층 증착(Layer-by-Layer Deposition)으로 형성될 수 있다. 또는 기재의 표면에 폴리머를 그래프팅하는 방법 등에 의해 박막이 형성될 수 있으나, 이들 방법들은 코팅 대상물인 기재와 코팅층을 이루는 성분 간의 특이적인 화학적 상호작용으로 코팅층을 이루는 제한이 있다. 또한, 표면에너지가 낮거나 화학 반응성이 떨어지는 기재, 예를 들어, 테프론과 고리형 올레핀 공중합체와 같은 기재를 대상으로 박막을 형성하는 것은 매우 어렵고 복잡한 공정이 요구되는 문제점이 있다.

[0004] 한편, 다양한 기재 상에 박막의 코팅이 가능한 방법으로 폴리도파민이나 폴리페놀을 이용한 코팅 방법이 있으나, 원재료의 값이 비싸거나 형성된 박막이 시간이 지나면 변색되고, 또한 효율적인 박막 형성을 위하여 염기성 조건 하에서 코팅을 실시해야 하는 등의 제약이 있는 등의 문제가 있다.

[0005] 이에, 박막을 형성하는 대상 기재의 성분에 제한받지 않아 범용으로 적용될 수 있으면서 원재료 비용을 절감할 수 있는 나노 수준의 박막을 형성하는 기술에 대한 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제5,674,648호(1997.10.07)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 다양한 재질의 기재에 적용이 가능한 박막 코팅층을 포함하는 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 기재 상에 코팅성이 우수하고, 박리강도, 내구성, 투명성 및 내변색성이 탁월한 박막 코팅층을 포함하는 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

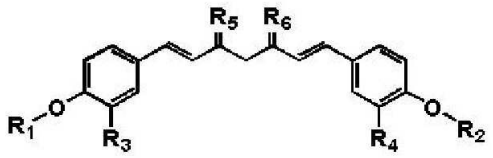
[0009] 또한, 본 발명은 간단한 공정으로 공정 시간을 단축시킬 수 있는 유기박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 양태는 기재 및 상기 기재 내부 또는 외부에 형성되는 강황 추출물을 함유한 코팅층을 포함하는 적층체에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액인 것일 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 수용액은 아민 화합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 수용액은 상기 화학식 1의 화합물 및 아민 화합물의 몰 비가 5:1 내지 15:1인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 아민 화합물은 에틸아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 시클로헥실아민, 이소페론디아민, 트리아미노에틸아민, 디아미노에탄올아민, 페닐렌디아민, 비페닐디아민, 히드라진 및 C2~C4의 지방족 디히드리진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

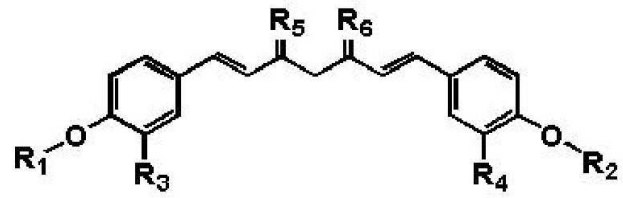
[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 코팅층은 표면 거칠기의 RMS(root mean square) 값이 3 nm 이하인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체에 있어서, 상기 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트, 사이클릭올레핀중합체, 사이클릭올레핀공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스테인리스스틸, 유리, ITO, 금속 및 이의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 양태는 증류수에 강황 분말을 넣어 혼합한 강황 슬러리를 여과하여 강황 추출물을 수득하는 코팅 조성물 제조단계, 상기 코팅 조성물에 기재를 침지시켜 상기 기재 내부 또는 외부에 코팅층을 형성하는 코팅 단계 및 상기 코팅층이 형성된 기재를 세정 및 건조하는 후처리 단계를 포함하는 유기박막 코팅방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액인 것일 수 있다.

[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] (상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.)

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 수용액은 pH 범위가 2 내지 5인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 강황 추출물의 수득은 강황 슬러리를 열처리하는 공정을 포함하여 실시할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 후처리 단계는 증류수 또는 유기 용매 하에서 세정 및 건조시키는 것을 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 강황 추출물은 고형분 함량이 0.05 내지 5 중량%인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 코팅방법에 있어서, 상기 코팅 조성물은 아민 화합물을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명은 기재의 재질에 관계없이 다양한 기재를 대상으로 하며, 높은 투명성 및 내변색성을 구현할 수 있는 박막을 가지는 적층체를 제공하는 효과가 있다.

[0033] 또한, 기재의 표면에너지 조절이 용이하여 기재의 재질에 제한되지 않고 다양한 기능을 부여하는데 보다 유리한 효과가 있다.

[0034] 또한, 나노 크기 수준의 박막을 제공하면서 기재에 대한 우수한 표면 평활성 및 접착성을 박막을 포함하는 적층체를 제공하는 효과가 있다.

[0035] 본 발명에 따른 박막 형성방법은 간단한 공정으로 다양한 기재에 대한 코팅 특성이 우수한 장점을 가져, 화학, 바이오, 재료과학, 바이오공학 등 산업 전반에 걸쳐 활용도가 높은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 실시예 1 및 2의 강황 추출물의 UV/Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 2의 강황 추출물을 이용하여 형성된 코팅층의 강황 추출물의 농도 및 pH에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2의 강황 추출물을 이용하여 형성된 코팅층에 대한 코팅 전후의 물 접촉각(a)과, 원자 힘 현미경을 이용하여 표면 거칠기의 RMS(b)를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 3의 코팅층이 형성된 다양한 기재에 대한 코팅 전후의 물 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 2의 강황 추출물을 이용하여 유리 기재 상에 형성된 코팅층에 대한 코팅 전후의 투명도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 2의 강황 추출물을 이용하여 유리 기재 상에 형성된 코팅층에 대한 코팅 전후의 변색 여부를 확인한 것이다.

도 7은 비교예 1의 도파민 유도체를 이용하여 다양한 기재 상에 형성된 코팅층에 대한 코팅 전후의 변색 여부를 확인한 것이다.

도 8은 실시예 4에 따른 커큐민 코팅 용액 및 커큐민과 아민을 혼합한 코팅 용액을 이용하여 형성된 박막의 pH 조건에 따라 형성된 두께를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 5 및 6에 따른 커큐민과 아민을 혼합한 코팅 용액을 이용하여 커큐민과 아민의 혼합비율에 따라 형성된 박막의 두께를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 2와 실시예 4에 따른 강황 추출물, 커큐민 코팅 용액 및 커큐민과 아민을 혼합한 코팅 용액을 이용하여 형성된 박막을 산성, 중성 및 염기성 조건에 담궜을 때의 두께 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 적층체 및 박막 형성 방법을 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

[0038] 본 발명에서 별다른 정의가 없는 한 '박막'은 기재에 형성되는 나노미터 수준의 코팅층을 의미하며, 비한정적으로, 두께 1 내지 100 nm의 범위의 코팅층을 의미할 수 있다. 또한, 상기 코팅층은 강황 추출물이 함유된 수용액에 기재를 침지시키는 공정을 통해 기재 내부에 강황 추출물이 함침되어 형성된 것을 포함한다. 또한, 본 발명에서 '기재 상'은 기재의 내부 또는 외부를 의미하는 것으로, '기재 상에 형성된 코팅층'은 기재의 외부 표면에 형성되는 코팅층만을 의미하는 것으로 제한되어 해석되지 않는다. 즉, 기재 상에 형성된 코팅층은 상기 기재가 내부에 기공을 가지는 경우, 상기 기재의 내부 기공에 함침되어 기공의 표면에 형성된 박막을 포함하는 것을 의미한다.

[0039] 본 발명에서 별다른 정의가 없는 한 '강황'은 울금(*Curcuma Longa*)이라고도 하며, 근경을 물을 넣고 쪄서 오븐에서 말린 후 갈아서 제조된 것으로 짙은 노란색 또는 주황색을 띤다.

[0040] 본 발명에서 별다른 정의가 없는 한 '강황 추출물 '은 공지의 추출방법으로 추출한 추출액을 의미한다. 비한정적인 일예로, 강황 고체물을 증류수와 혼합한 혼합물을 여과하여 수득되는 투명한 여과액일 수 있다.

[0041] 본 발명에서 별다른 정의가 없는 한 '커큐민(curcumin)'은 강황의 주요 활성성분으로 커큐미노이드의 영역에 속하는 것이다.

[0043] 본 발명의 발명자는 비용이 저렴하며, 다양한 기재에 적용하여 손쉽게 유기박막을 형성할 수 있는 범용성 유기박막의 제조 기술에 대한 연구를 심화하던 중, 기재 상에 강황 추출물을 함유한 코팅 조성물을 이용하여 코팅층을 형성함으로써 기재의 종류에 제한받지 않으면서 다양한 기재를 대상으로 유기박막을 형성할 수 있는 것은 물론, 높은 투명성, 우수한 내변색성, 표면평활성을 구현할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0045] 본 발명의 일 양태는 기재 및 상기 기재 내부 또는 외부에 형성되는 강황 추출물을 함유한 코팅층을 포함하는 적층체를 제공하는 것이다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅층이 형성되는 대상물인 기재는 그 종류에 크게 제한이 없다. 즉, 본 발명은 다양한 기재 상에 강황 추출물을 함유한 코팅층이 적용된 적층체를 제공하는 것이다.

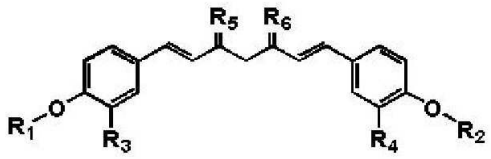
[0047] 비한정적인 일예로, 상기 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephtalate, PET), 폴리에스테르(polyester), 폴리에틸렌(polyethylene), 에틸렌비닐아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA), 사이클릭올레핀중합체(cyclic olefin polymer, COP), 사이클릭올레핀공중합체(cyclic olefin copolymer, COC), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAC), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아마이드(polyamide, PA), 폴리아마이드이미드(polyamide imide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon, PEEK), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 스테인리스스틸(stainless steel), 유리(glass), ITO(Indium tin oxide), 금(Au), 은(Ag), 아연(Zn), 바나듐(V), 티타늄(Ti) 등의 금속(metal) 및 이의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에 따른 적층체는 강황 추출물을 함유한 코팅층을 기재 내부 또는 외부에 포함함으로써 기재의 표면에너지를 조절할 수 있는 특성을 가진다. 특히, 기재 내부 및 외부에 상기 강황 추출물을 함유한 코팅층을 포함함으로써 우수한 접착성 및 기재가 가지고 있는 고유 물성을 보다 향상시킬 수 있는 효과를 구현할 수 있다. 비한정적인 일예로, 대상 기재가 불소계 수지일 경우 표면에너지가 낮아 발수성을 가지는 등 그 응용범위

가 제한될 수밖에 없으나, 상기 강황 추출물을 함유한 코팅층을 형성하여 표면에너지를 높임으로써 그 기능성을 확장할 수 있는 효과를 가진다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액일 수 있다.

[0050] [화학식 1]

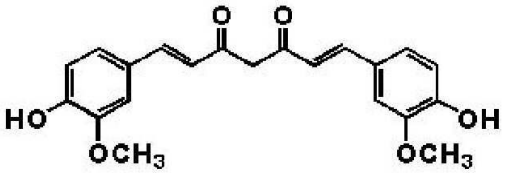


[0051]

[0052] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.

[0053] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 하기 화학식 2로 표시되는 커큐민 화합물일 수 있다.

[0054] [화학식 2]



[0055]

[0057] 상기 강황 추출물은 디시나모일 메탄(dicinnamoyl methane) 기에 속하는 커큐미노이드를 함유하고 있으며, 주요 성분으로 상기 화학식 2의 커큐민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0058] 상기 화학식 2의 커큐민 화합물은 기재의 재질에 크게 영향을 받지 않으면서 기재 상에 나노크기 수준의 박막을 형성할 수 있다. 나아가 높은 투명성 및 내변색성을 구현할 수 있는 특성을 가진다. 또한, 기재는 종류에 따라 다양한 표면에너지 값을 가지고 있는데, 이러한 표면에너지 값을 효율적으로 제어할 수 있어 기재의 응용범위를 더욱 확장할 수 있는 효과를 가진다. 또한, 산성, 염기성 등 다양한 pH 조건에서도 코팅성이 우수한 특징을 가진다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 강황 추출물을 함유한 수용액을 기재 상에 도포하여 형성함에 있어서, 상기 수용액은 아민 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 아민 화합물을 더 포함함으로써 기재 상에 형성되는 나노 크기 수준의 박막인 코팅층의 기재에 대한 접착성을 더욱 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 표면 평활성을 증진시키는데 더욱 효과적이다.

[0060] 상기 아민 화합물은 상기 화학식 1의 화합물과의 몰 비가 크게 제한되는 것은 아니지만, 상기 몰 비(화학식 1의 화합물:아민 화합물)가 2:1 내지 20:1인 것이 코팅층의 기재와의 접착성 및 낮은 표면조도 구현에 효과적이다. 나아가, 바람직하게는 5:1 내지 15:1, 보다 바람직하게는 8:1 내지 12:1인 것이 표면 평활성 및 접착성을 향상시킬 수 있으며, 다양한 기재에 대한 코팅 특성을 보다 향상시킬 수 있는 측면에서 더욱 효과적이다.

[0061] 상기 아민 화합물은 상기 강황 추출물 내 함유된 화학식 1의 화합물과의 조합 및 기재와의 상호 작용으로 기재 상에 우수한 접착성, 내변색성 및 투명성을 구현할 수 있는 코팅층을 형성할 수 있는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 아민 화합물은 비한정적인 일례로, 에틸아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 시클로헥실아민, 이소페론디아민, 트리아미노에틸아민, 디아미노에탄올아민, 페닐렌디아민, 비페닐디아민, 히드라진 및 C2 내지 C4의 지방족 디히드리진으로 이루어진 군으로부

터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 에틸아민(ethylamine, EA), 에틸렌디아민(ethylenediamine, EDA) 및 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine, DETA) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0062] 상기 아민 화합물의 수용액 전체 중량 내 함량은 상기 화학식 1의 화합물과의 몰 비 범위 내에서 조절될 수 있으며, 바람직하게는 화학식 2의 커큐민 화합물 몰 기준으로 0.5 내지 1.5 몰 비 범위 내에서 조절되는 것이 박막의 표면 특성을 향상시키는 측면에서 더욱 효과적이다.

[0063] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기재 상에 형성되는 박막의 코팅층은 두께가 1 내지 100 nm, 구체적으로 2 내지 100 nm일 수 있으며, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0064] 상기 박막 코팅층은 비한정적으로 상기의 두께 범위 내에서 표면 거칠기의 RMS 값이 3 nm 이하, 구체적으로 0.5 내지 2.0 nm인 것일 수 있으나, 이는 기재의 재질에 따라 상이하게 나타날 수 있으며, 상기 수치 범위에 크게 제한받지 않는다.

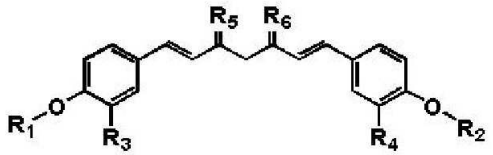
[0065] 본 발명의 다른 양태는, 증류수에 강황 분말을 넣어 혼합한 강황 슬러리를 여과하여 강황 추출물을 수득하는 코팅 조성물 제조단계, 상기 코팅 조성물에 기재를 침지시켜 기재 상에 코팅층을 형성하는 코팅 단계 및 상기 코팅층이 형성된 기재를 세정 및 건조하는 후처리 단계를 포함하는 유기박막 코팅방법을 제공하는 것이다.

[0066] 상기 코팅 조성물 제조단계는 기재 상에 코팅되는 코팅액으로서 강황 추출물을 함유하는 코팅 조성물을 제조하는 공정이다.

[0067] 구체적으로, 상기 강황 추출물은 강황 분말 및 증류수를 포함하는 강황 분말 수용액을 교반하여 혼합한 다음 여과 공정을 통해 수득되는 여과액을 포함한다. 이때, 상기 강황(Curcuma longa Linne)은 강황의 잎, 줄기, 꽃 등으로부터 수득될 수 있으며, 열풍 건조 또는 동결 건조를 통해 분말 상으로 수득될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 동결 건조를 통해 수득되는 강황 분말을 사용하는 것이 코팅성 및 접착성은 물론 코팅층의 물성 향상 측면에서 더욱 효과적이다. 상기 강황 추출물은 상기 강황 분말 수용액의 추출을 통해 수득되는 것으로, 통상의 추출 방법에 따라 실시될 수 있다. 구체적으로, 열수 추출법 또는 초음파 추출법 등을 사용할 수 있다. 이는 강황으로부터 증류수를 이용하여 추출될 수 있으며, 나아가 용매로서 알코올 등과 같은 유기용매를 더 포함하여 추출될 수 있다. 바람직하게는 상기 강황 추출물은 강황 슬러리를 열처리를 통해 수득되는 것일 수 있다. 상기 열처리는 강황 슬러리를 40 내지 90℃, 바람직하게는 50 내지 80℃의 온도 범위에서 실시될 수 있다. 더욱 좋게는 상기 열처리 공정이 초음파 조사 공정과 동시에 실시되는 것이 바람직하다. 이는 상기 코팅액의 코팅성을 향상시키고, 상기 코팅액을 이용하여 기재 상에 형성되는 코팅층에 평활성 및 균일성을 부여할 수 있는 측면에서 더욱 효과적이다.

[0068] 상기 강황 추출물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유한 수용액일 수 있다.

[0069] [화학식 1]

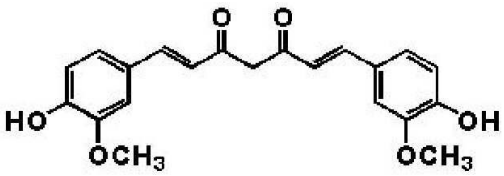


[0070]

[0071] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_4의 알킬기이며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알콕시기이며, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 산소 또는 황이다.

[0072] 바람직하게는, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 R_1 및 R_2는 H이며, R_3 및 R_4는 OCH_3이며, R_5 및 R_6은 산소인 하기 화학식 2로 표시되는 커큐민 화합물일 수 있다.

[0073] [화학식 2]

[0074] 

[0076] 상기 강황 추출물은 디시나모일 메탄(dicinnamoyl methane) 기에 속하는 커큐미노이드를 함유하고 있으며, 주요 성분으로 상기 화학식 2의 커큐민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0077] 상기 강황 추출물은 고형분 함량이 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4중량%일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 코팅층의 평활성 및 균일성을 향상시킬 수 있으며, 우수한 접착성, 투명성 및 내변색성을 구현하는 측면에서 더욱 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치 범위에 제한받지 않는다.

[0078] 상기 강황 추출물은 아민 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 아민 화합물은 크게 제한되는 것은 아니지만, 비한정적인 일례로, 에틸아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 아미노에틸피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 시클로헥실아민, 이소페론디아민, 트리아미노에틸아민, 디아미노에탄올아민, 페닐렌디아민, 비페닐디아민, 히드라진 및 C2 내지 C4의 지방족 디히드리진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0079] 상기 코팅 단계는 앞서 제조된 코팅 조성물에 코팅 대상물인 기재를 침지시켜 기재 상에 코팅층을 형성하는 공정이다. 이때, 코팅 조성물에 기재를 침지하는 시간은 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 20분 내지 48시간 동안 실시될 수 있다. 코팅 조성물에 침지 공정을 거친 기재는 다음으로 세정 및 건조 공정의 후처리를 실시한다. 이때, 상기 세정은 증류수를 이용하여 실시될 수 있으며, 아세톤, 에탄올 등의 유기 용매 하에서 실시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 세정 시 초음파를 조사하는 것을 더 포함할 수 있다. 이는 기재 상에 형성되는 코팅층의 평활성 및 균일성을 향상시키는 면에서 효과적이다.

[0080] 상기 건조는 크게 제한되지 않지만, 비활성 기체 또는 공기 하에서 실시할 수 있다. 바람직하게는 비활성 기체 하에서 실시할 수 있으며, 상기 비활성 기체로는 아르곤, 질소 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 건조 시 온도는 25 내지 40℃에서 실시될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0084] (실시예 1)

[0085] 강황 분말(Turmeric powder)을 증류수에 넣어 강황 슬러리를 제조한 다음 25 ℃에서 10분 동안 초음파 처리(400 Hz)한 후 여과하여 강황 추출액을 제조하였다. 이때, 상기 강황 분말은 최종 강황 추출액의 농도에 따라 투입량을 조절하였다.

[0087] (실시예 2)

[0088] 실시예 1에서 제조된 강황 슬러리를 초음파 처리(400 Hz)한 후 60℃에서 끓인 다음 상온(25℃)에서 냉각시키고, 이를 여과한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 최종 제조된 강황 추출액은 농도가 각각 2.5 ㎍/mL, 12.5 ㎍/mL, 62.5 ㎍/mL, 125 ㎍/mL, 2.5 ㎎/mL이였다.

[0090] (실시예 3)

[0091] 상기 실시예 1에서 제조된 강황 추출액을 기재를 달리하여 기재 상에 도포하였다. 이때, 도포 공정은 기재 상에

상기 강황 추출액을 어플리케이터(applicator)를 이용하여 두께를 100 nm의 코팅층을 형성하였다. 추가로, 상기 코팅층이 한 층 적층된 것과 별개로 도포를 2회 실시하여 코팅층이 2층으로 적층된 다층의 코팅층을 구비한 적층체를 제조하였다.

[0092] 상기 기재로는 금(gold), 이산화티탄(TiO_2), 실리카(SiO_2), 유리(glass), 스테인리스스틸(SS) 호일, 나일론(nylon), 폴리에틸렌(PE), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 아크릴레이트(AC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 사이클릭올레핀공중합체(COC)를 사용하였다.

[0093] 상기 기재는 아세톤 및 에탄올, 증류수를 이용하여 초음파 처리하여 세정한 다음 아르곤 가스 하에서 건조한 다음, 상온(25℃)에서 상기 강황 추출액에 24시간 동안 침지시켰다. 이후 증류수로 침지시킨 기재를 세정하고 아르곤 가스 하에서 건조시켰다.

[0095] (실시예 4)

[0096] 커큐민(≥80%, curcumin; ≥94%, curcuminoid, Sigma Aldrich)을 증류수와 혼합하여 커큐민 슬러리(1 mg/mL)를 제조한 다음, 초음파 처리(400 Hz)한 후 아민 화합물을 추가하여 6시간 동안 60℃에서 정치시키고, 여과하여 코팅 용액을 제조하였다. 이때, 상기 아민 화합물로는 에틸아민, 에틸렌디아민 및 디에틸렌트리아민을 각각 독립적으로 사용하여 혼합하였고, 커큐민과 아민 화합물의 몰 비는 10:1로 하였다. pH는 3.0 및 8.0으로 각각 조절하여 실시하였다. 강황 추출물에 이산화티탄 기판(TiO_2)을 침지한 24시간 후에 꺼내어 증류수로 세정하고 아르곤 가스 하에서 건조시켰다.

[0098] (실시예 5)

[0099] 실시예 4에 따른 증류수에 디에틸렌트리아민을 혼합하여 제조된 코팅 용액(pH 3.0)에서 커큐민과 디에틸렌트리아민의 몰 비를 5:1로 한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0101] (실시예 6)

[0102] 실시예 4에 따른 증류수에 디에틸렌트리아민을 혼합하여 제조된 코팅 용액(pH 3.0)에서 커큐민과 디에틸렌트리아민의 몰 비를 15:1로 한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0104] (비교예 1)

[0105] 실시예 3에서 강황 추출액을 대신하여 플루오르기를 포함하는(perfluorinated) 도파민 유도체 (f-DOPA)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0107] 도 1은 실시예 1 및 2에 따른 강황 추출물의 흡광도를 분석한 결과를 나타낸 것으로, 상기 흡광도는 UVvisible spectrophotometer (UV-2550, Shimandzu Corp., Japan)을 이용하여 측정하였다. 실시예 1에 따른 강황 추출물(unboiled)은 투명한 반면, 실시예 2에 따른 강황 추출물(boiled)은 노란색을 띠었으며, 각각 모두 커큐민 성분을 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 본 발명의 일 구현예에 따른 적층체의 박막 형성에 있어서, 코팅층은 우수한 코팅성, 평활성 및 접착성은 물론 향상된 내변색성과 표면에너지를 조절하는데 있어 중요한 성분으로서 상기 강황 추출물 내 커큐민이 존재함을 확인할 수 있다.

[0108] 도 2는 실시예 2에 따른 강황 추출물을 이용하여 Au 기재 상에 코팅층을 형성한 적층체에 있어서, 상기 강황 추출물의 농도 및 pH 범위에 따른 코팅층의 두께를 나타낸 것이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 코팅층의 두께는 강황 추출물의 농도가 높을수록, pH가 낮을수록 두께가 증가하였다.

[0109] 도 3은 실시예 2에 따른 강황 추출물의 박막에 대한 코팅 전후의 물 접촉각(a) 및 표면 지형(b)을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이 때, 기재는 금(gold)을 사용하였다. 접촉각 측정은 Phoenix 10 고니오미터(goniometer, Surface Electro optics사)를 이용하여 기재 상에 약 5 ㎕의 증류수를 떨어뜨려 실시하였다. 또한, 표면 거칠기의 RMS(root mean square)는 AFM(Atomic force microscopy) 사진을 통해 분석하였다. 이는 Nanoscope Ⅲa 다중

모드 스캐닝 프로브 현미경과 Nanoman 스캐닝 프로브 현미경(Veeco사)을 이용하였다.

[0110] 도 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 기재 상의 물 접촉각은 코팅층 형성 전후 큰 차이를 보였다. 또한, 하기 표 1은 기재에 따른 물 접촉각을 측정한 결과로, 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체의 경우 물 접촉각이 기재 상에 코팅층을 형성하지 않은 것에 비해 낮아지고, 나아가 이층의 코팅층이 형성되는 경우 더욱 현저히 물 접촉각이 낮아지는 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 하기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 다양한 기재 상에 형성된 이층의 코팅층에 따른 물 접촉각이 기재의 재질에 상관없이 거의 일정한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0111] [표 1]

Substrate	Before coating	After single coating	After double coating
Gold	70.2 ± 4.0	33.3 ± 2.7	28.1 ± 1.6
TiO_2	44.5 ± 1.1	33.0 ± 1.8	36.2 ± 0.9
SiO_2	30.4 ± 3.3	21.1 ± 1.5	21.6 ± 2.2
Glass	11.7 ± 4.9	26.8 ± 1.4	30.2 ± 1.2
SS	33.1 ± 7.3	37.4 ± 2.8	34.1 ± 2.3
ITO	54.5 ± 5.6	30.0 ± 1.3	28.3 ± 2.1
Nylon	57.4 ± 5.5	38.9 ± 4.3	30.9 ± 1.5
PE	92.1 ± 1.3	44.1 ± 3.6	37.0 ± 2.7
PC	74.4 ± 2.7	39.7 ± 1.7	36.7 ± 1.7
PP	86.1 ± 1.0	38.0 ± 4.6	34.4 ± 1.6
AC	58.1 ± 2.8	36.7 ± 1.6	36.8 ± 2.5
PET	61.6 ± 8.5	44.2 ± 3.1	35.1 ± 2.0
PTFE	118.2 ± 5.6	62.0 ± 2.4	49.1 ± 4.0
COC	91.2 ± 2.1	53.1 ± 4.1	44.7 ± 3.7

[0112]

[0113] 한편, 도 3(b)는 기재 상에 코팅층이 형성되기 전과 후의 표면 지형 모습 및 표면 거칠기의 RMS 값을 나타낸 것으로, 강황 추출물이 기재 표면의 지형을 그대로 따라서 균일하게 코팅층을 형성하는 것을 확인할 수 있었고, 유기박막 형성에 따라 RMS 값이 다소 증가함을 확인하였다.

[0114] 도 4는 실시예 3의 코팅층이 형성된 다양한 기재에 대한 코팅 전후의 물 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것으로, 기재의 특성에 상관없이 물 접촉각이 약 35° 에 수렴하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기재의 표면에너지를 일정한 값으로 높이거나 조절하는 것이 용이함을 나타낸다.

[0115] 도 5는 실시예 2의 강황 추출물을 이용하여 유리 기재 상에 형성된 코팅층에 대한 코팅 전후의 투명도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 유리 기재의 투명도와 거의 비슷한 정도의 투명성을 나타내었다. 또한, 도 6은 상기 코팅층이 형성된 유리 기재를 나타낸 것으로 투명도를 확인한 결과, 변색되지 않고 투명도를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 7의 경우는 비교예 1에 따른 도파민 유도체를 사용하여 다양한 기재 상에 코팅층을 형성한 다음 기재를 나타낸 것으로, 변색 여부를 확인한 결과 모두 변색이 뚜렷하게 나타났다.

[0116] 도 8은 실시예 4에 따른 커큐민 코팅 용액 및 커큐민과 아민을 혼합한 코팅 용액을 이용하여 형성된 박막의 pH 범위에 따른 두께를 나타낸 것으로, 염기성 및 산성조건 모두에서 박막이 형성될 수 있되, pH 3.0의 산성에서 박막이 더 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 9는 각각 실시예 5(좌) 및 실시예 6(우)에 따른 커큐민과 아민을 혼합한 코팅 용액을 이용하여 형성된 박막의 두께를 나타낸 것으로, 모두 양호한 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

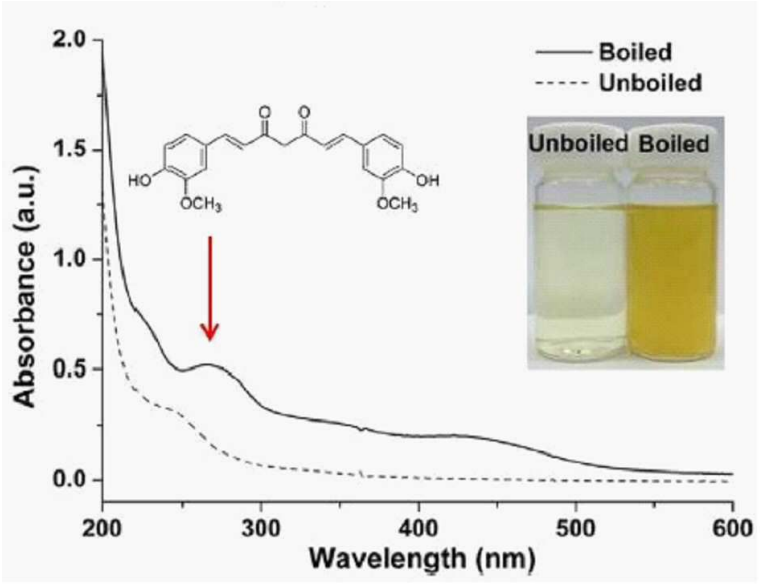
[0117] 또한, 도 10은 실시예 1과 실시예 4에 따른 강황 추출물과 커큐민 코팅 용액, 커큐민과 아민이 혼합된 코팅 용

액을 이용하여 형성된 박막을 중성, 산성 및 염기성 조건에 일정시간 동안 담궜을 때 두께 변화를 나타낸 것이다. 이때, 중성, 산성 및 염기성은 각각 생리 용액 (10 mM PBS, pH 7.4), 알칼리 용액(10 mM NaOH) 및 산 용액(10 mM HCl)을 이용하였다. 그 결과, 박막이 다양한 pH 환경에 노출되어도 안정되게 유지됨을 확인할 수 있었다.

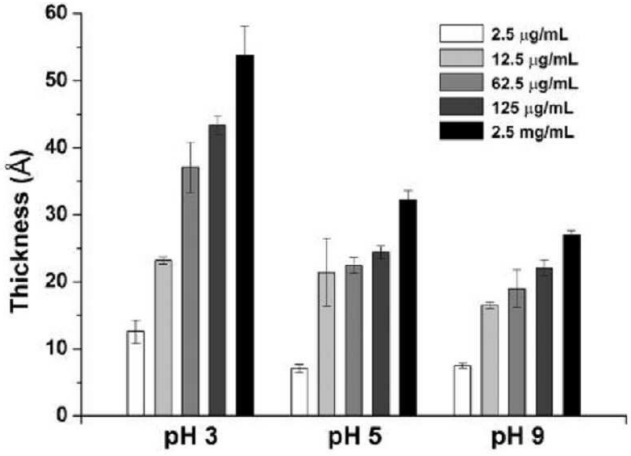
[0119] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 정하는 것이 아니다.

도면

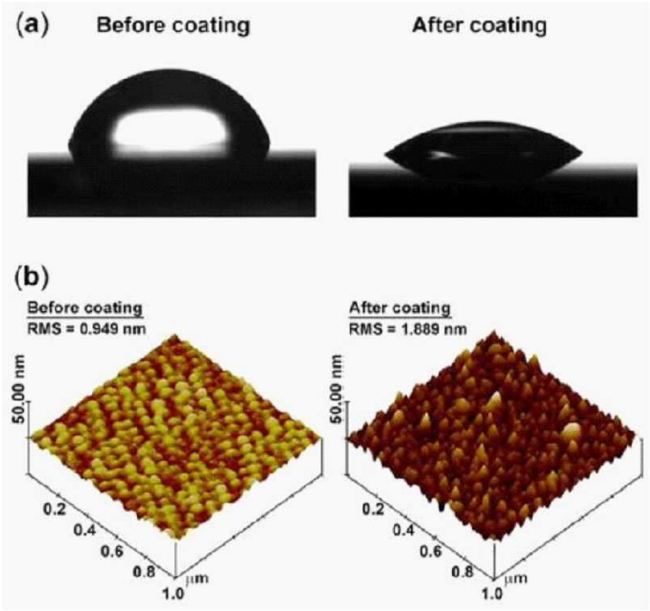
도면1



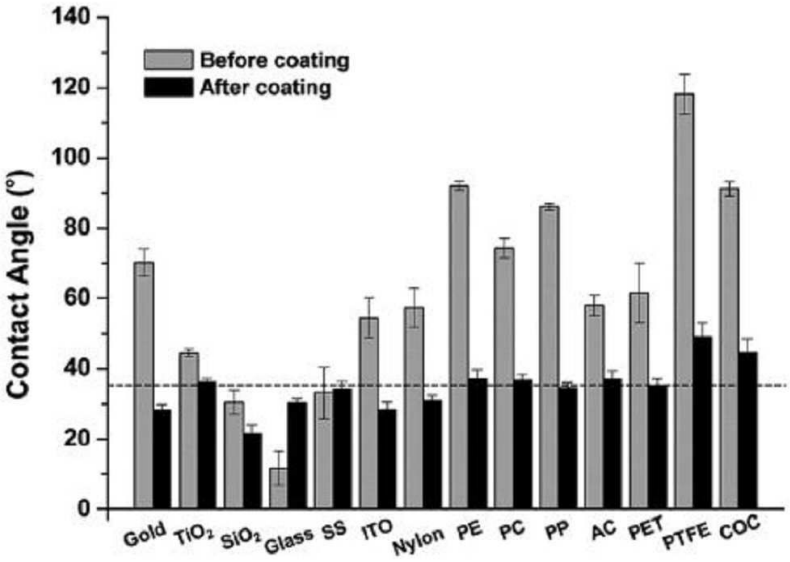
도면2



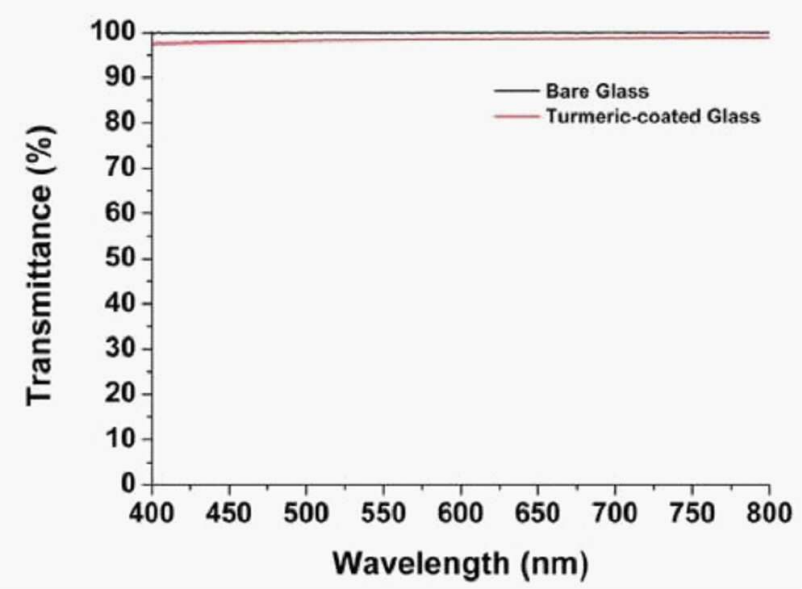
도면3


(a)
Before coating
After coating
(b)
Before coating
RMS = 0.949 nm
After coating
RMS = 1.689 nm
50.00 nm
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
μm

도면4


Before coating
After coating
Contact Angle (°)
0
20
40
60
80
100
120
140
Gold
TiO2
SiO2
Glass
SS
ITO
Nylon
PE
PC
PP
AC
PET
PTFE
COC

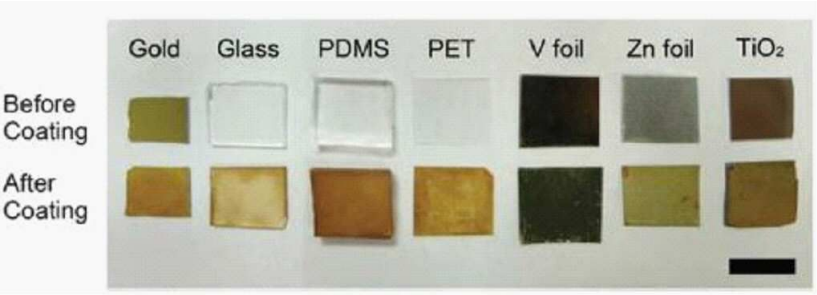
도면5


Transmittance (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)
Bare Glass
Turmeric-coated Glass

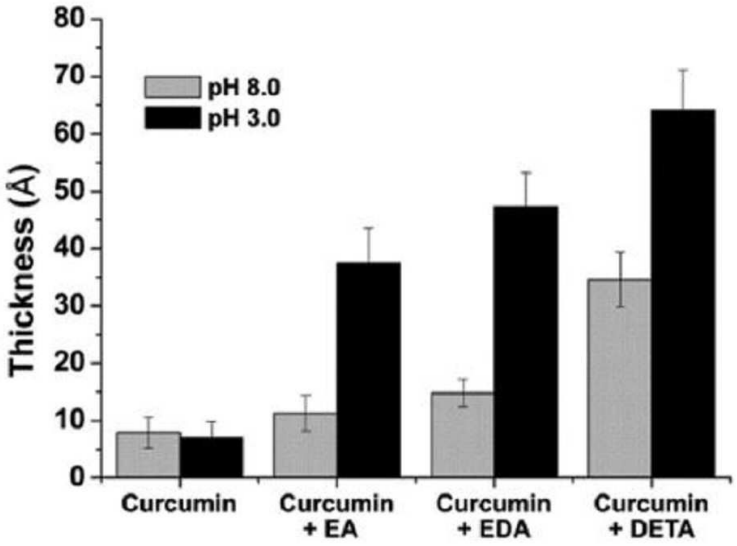
도면6


코팅 전
코팅 후
CNU
충남대학교

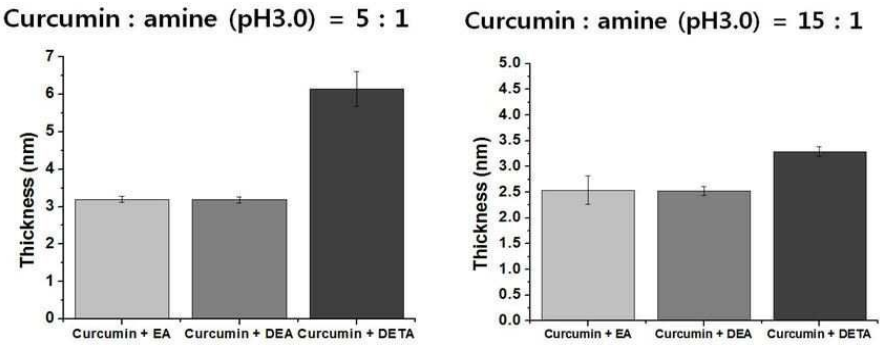
도면7


Gold
Glass
PDMS
PET
V foil
Zn foil
TiO2
Before Coating
After Coating

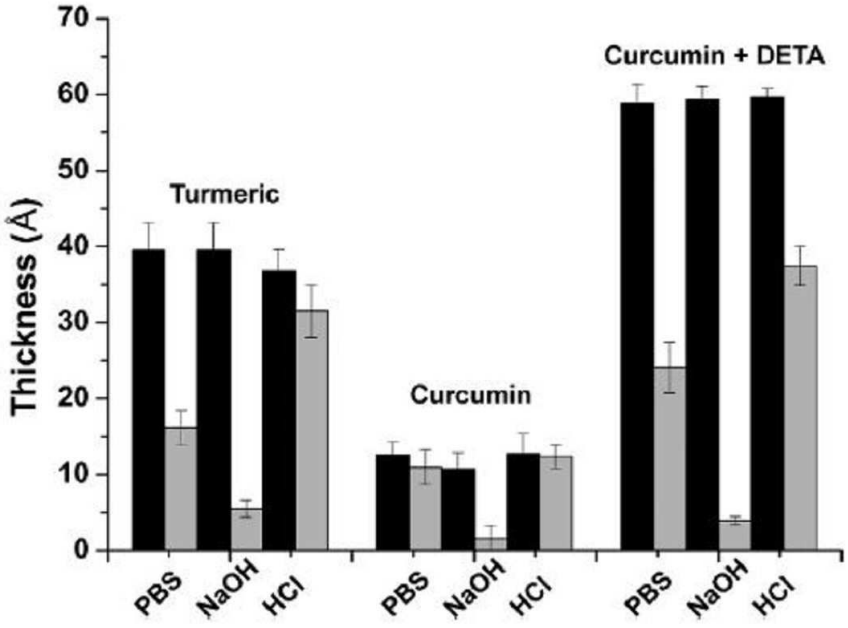
도면8


80
70
60
50
40
30
20
10
0
Thickness (Å)
pH 8.0
pH 3.0
Curcumin
Curcumin + EA
Curcumin + EDA
Curcumin + DETA

도면9


Curcumin : amine (pH3.0) = 5 : 1
Thickness (nm)
Curcumin + EA
Curcumin + DEA
Curcumin + DETA
Curcumin : amine (pH3.0) = 15 : 1
Thickness (nm)
Curcumin + EA
Curcumin + DEA
Curcumin + DETA

도면10


Thickness (Å)
70
60
50
40
30
20
10
0
Turmeric
Curcumin
Curcumin + DETA
PBS
NaOH
HCl
PBS
NaOH
HCl
PBS
NaOH
HCl