(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0039446
(43) 공개일자 2017년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
C09D 7/1216 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0138605
(22) 출원일자 2015년10월01일
심사청구일자 2015년10월01일

(71) 출원인
대홍화학공업주식회사
경기도 평택시 산단로64번길 68 (모곡동)
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121 (내동)
(72) 발명자
이병화
서울특별시 광진구 광나루로56길 29, 10동 404호 (구의동, 현대프라임아파트)
임형준
서울특별시 강북구 오현로 156, 105동 807호(번동, 해모로아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 웰

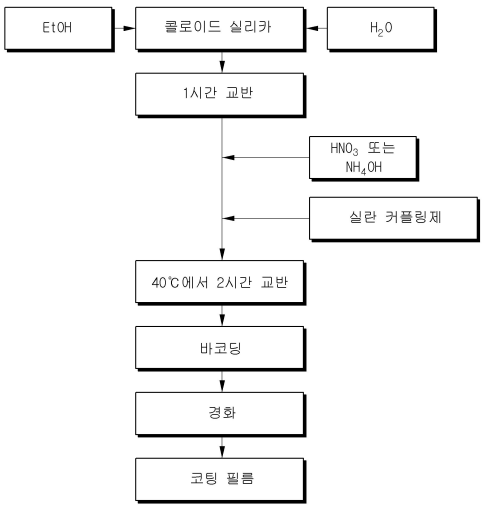
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **친수성 코팅제 및 그 제조방법**

(57) 요 약

고분자 필름의 친수성을 향상시키기 위하여 우수한 친수성을 보이는 코팅 용액을 졸-겔법(Sol-Gel Method)으로 합성한 친수성 코팅제 및 그 제조방법에 관한 것으로, (a) 콜로이드 실리카, 증류수(H_2O) 및 에탄올(EtOH)을 혼합하여 혼합액을 마련하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 마련된 혼합액에 질산(HNO_3) 또는 암모니아수(NH_4OH)를 첨가하여 상기 혼합액의 pH를 조정하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 pH가 조정된 혼합액에 실란커플링제를 첨가하여 코팅 용액을 마련하는 단계를 포함하는 구성을 마련하여, 고분자 필름의 친수성을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 7/1233 (2013.01)
(72) 발명자
송기창
대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)

안치용
인천광역시 서구 장고개로309번길 19, 403동 906호(가좌동, 진주아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 S2219716
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 기술혁신개발사업
연구과제명 TCO물질을 이용한 에너지 절감형 자기세정성코팅제
기 여 율 1/1
주관기관 대흥화학공업(주)
연구기간 2014.11.19 ~ 2016.11.18

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 콜로이드 실리카, 증류수(H_2O) 및 에탄올(EtOH)을 혼합하여 혼합액을 마련하는 단계,

(b) 상기 단계 (a)에서 마련된 혼합액에 질산(HNO_3) 또는 암모니아수(NH_4OH)를 첨가하여 상기 혼합액의 pH를 조정하는 단계,

(c) 상기 단계 (b)에서 pH가 조정된 혼합액에 실란커플링제를 첨가하여 코팅 용액을 마련하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 실란커플링제는 에폭시실란(epoxysilane) 또는 아크릴실란(acrylsilane)인 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 실란커플링제는 에폭시실란과 아크릴실란의 혼합인 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 단계 (a)에서 콜로이드 실리카, 증류수, 에탄올은 1:1:1의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합액을 1시간 동안 교반하고,

상기 단계 (c)에서 코팅 용액은 40℃로 유지되는 항온조에서 2시간 동안 교반하여 마련되는 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 5

제3항에서,

상기 단계 (c)에서 가교제인 에틸렌다이아민(ethylene diamine)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 6

제2항에서,

상기 코팅 용액은 에폭시실란/콜로이드 실리카의 질량분율(R값)이 0.10~0.15이고, 아크릴실란/콜로이드 실리카의 질량분율(R값)이 0.03~0.07인 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제의 제조방법.

청구항 7

청구항 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항의 친수성 코팅제의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 친수성 코팅제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 친수성 코팅제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 고분자 필름의 친수성을 향상시키기 위하여 우수한 친수성을 보이는 코팅 용액을 졸-겔법(Sol-Gel Method)으로 합성한 친수성 코팅제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로 투명 플라스틱(PMMA, PET, PC)은 가볍고 열에 의한 성형이 쉬우며, 내구성 및 내약품성 등이 우수하기 때문에 자동차, 컴퓨터, 스마트폰과 같은 전기부품 및 일반적인 가정용품에 이르기까지 그 적용범위가 넓다.

[0004] 가장 일반적으로 사용되고 있는 투명 플라스틱은 폴리카보네이트(PC)로서 광투과율이 90% 정도이고, 내충격성이 우수하여 유리를 대체하여 자동차, 건축, 장식품, 광학렌즈 등의 분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 플라스틱 수지는 유리와 달리 대부분 연질의 표면을 가지고 있어 쉽게 긁히거나 내약품성에 약한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 플라스틱 표면에 하드코팅을 하는 방법이 통상적으로 사용되고 있으며, 이는 플라스틱 표면에 경도가 높은 피막을 형성시켜 표면에서 스크래치의 발생에 의해 외관이 손상되는 것을 막는 동시에 내약품성 등을 향상시킬 수 있었다. 이러한 하드코팅제로서 졸-겔 법에 의해 제조된 유기-무기 혼성 코팅제가 다양하게 사용되고 있다.

[0005] 상기 졸-겔법을 이용한 유기-무기 하이브리드 재료는 80년대 초에 처음 제안되어서 ORMOSIL(organically modified silicate), ORMOCER(organically modified ceramic), CERAMER(ceramic polymer), POLYCREAM(polymeric ceramics) 등으로 불리며 다양한 분야에 적용되어 왔다. 졸-겔법을 통하여 제조된 유기-무기 하이브리드 재료는 용액 상태에서 제조되어 용액의 코팅 공정의 적용이 가능하기 때문에 다양한 코팅에 활용되고 있다.

[0006] 또한, 대부분의 플라스틱 표면은 소수성기를 갖고 있다. 이러한 성질로 인하여 수분이 표면에 생성되어 플라스틱 렌즈나 전자재료 부품 등에 김서림 현상이 발생되어 결함을 일으키기도 한다. 이러한 결함은 위에서 언급한 졸-겔법을 통하여 플라스틱 표면에 친수성을 부여하여 개선시킬 수 있다. 친수성 코팅은 물방울과 코팅 표면의 접촉각(intact angle)을 최소화 함으로서 수분의 응집을 약하게 하고, 코팅 표면에서 수분이 잘 흘러내리도록 하는 데에 목적이 있다.

[0007] 친수성 코팅이 응용되는 분야는 김서림 방지용 유리, 콘택트렌즈, 안경렌즈, 전자 패키징 분야, 수술용 재료 등의 여러 분야가 있다. 예를 들어 세라믹 제품류, 거울, 플라스틱, 렌즈 및 금속 등의 표면에 김서림이 발생하는 것을 방지하기 위하여 계면활성제류의 김서림 방지제가 널리 사용되지만, 계면활성제류의 김서림 방지제의 경우 김서림 방지효과가 지속적이지 못하고, 코팅막의 강도가 높지 못한 문제가 있었다.

[0009] 이러한 기술의 일 예가 하기 문헌 등에 개시되어 있다.

[0010] 예를 들어, 하기 특허문헌 1에는 테트라이소프로폭사이드(TIP,tetraisopropoxide), 폴리디메틸실록산(PDMS,polydimethylsiloxane) 및 에틸아세토아세테이트(EAcAc,ethylacetoacetate)의 제1혼합용액을 준비하는 단계, 메틸트리에톡시실란(MTES,methyl-triethoxysilane), 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS, tetraethyl orthosilicate) 및 콜로이드실리카의 제2혼합용액을 준비하는 단계, 상기 제1혼합용액을 상기 제2혼합용액에 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 하드코팅제의 제조방법에 대해 개시되어 있다.

[0011] 또 하기 특허문헌 2에는 에폭시를 적어도 1 분자 내에 1개 이상 갖는 폴리에테르 유기화합물, 아민기를 적어도 1 분자 내에 2개 이상 갖는 폴리프로필렌옥사이드 부가물, 아민기 및 가수분해성 관능기를 갖는 실리콘화합물을 반응 용매에 넣어 반응시켜 제조하는 김서림방지 코팅제의 제조방법에 대해 개시되어 있다.

[0012] 또 코팅 면이 건조 과정 중에 쉽게 수축되어 크랙이 발생하는 등의 문제점을 개선하기 위하여 일정 크기의 나노입자를 가지고 있는 콜로이드 실리카를 실란커플링제와 반응시켜 표면 흡착률을 높여 건조 중의 크랙을 방지하는 기술이 하기 비특허문헌 1 등에서 제안되고 있다.

[0013] 하기 비특허문헌 2에는 졸-겔법에 의해 콜로이드 실리카와 에폭시실란을 사용하여 친수성을 보이는 유기-무기 혼성 코팅 용액을 합성하여 PET 필름 위에 코팅한 후 산성 조건으로 제조된 코팅 용액이 우수한 친수성을 보인다고 주장하고 있다.

[0014] 또한, 하기 비특허문헌 3에는 콜로이드 실리카와 아미노실란을 사용하여 친수성 코팅 용액을 제조하였으며, 이때 염기성 조건으로 제조된 코팅 용액이 우수한 친수성을 보인다고 주장하고 있다.

[0015]

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1064797호(2011.09.06 등록)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-0798745호(2008.01.22 등록)

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) (특허문헌 1) Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S., Myung, I. H., Lee, T. J., Choi, J. H. and Kim, H. J., "Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes", Polymer(Korea), 29(3), 242-247(2005).

(비특허문헌 0002) (특허문헌 2) ASTM D3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test", ASTM International, 927-929(1997).

(비특허문헌 0003) (특허문헌 3) Lee, D. I., Jang, S. H. and Song, K. C., "Preparation of Hydrophilic Inorganic-Organic Hybrid Coating Solutions by Sol-Gel Method", HWAHAK KONGHAK, 41(6), 768-772(2003).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 그러나 상술한 바와 같이 콜로이드 실리카와 실란커플링제를 사용하여 친수성 코팅제를 제조 시에는 실란커플링제의 종류가 코팅 필름의 친수성 특성에 큰 영향을 미친다. 그러나 실란커플링제의 종류 변화가 코팅 필름의 친수성에 미치는 영향을 규명하지 못하고 있다.

[0020] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 에폭시실란 또는 아크릴실란을 첨가하여 고분자 필름의 친수성을 향상시키는 친수성 코팅제 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법은 (a) 콜로이드 실리카, 증류수(H_2O) 및 에탄올(EtOH)을 혼합하여 혼합액을 마련하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 마련된 혼합액에 질산(HNO_3) 또는 암모니아수(NH_4OH)를 첨가하여 상기 혼합액의 pH를 조정하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 pH가 조정된 혼합액에 실란커플링제를 첨가하여 코팅 용액을 마련하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법에서, 상기 실란커플링제는 에폭시실란(epoxysilane) 또는 아크릴실란(acrylsilane)인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법에서, 상기 실란커플링제는 에폭시실란과 아크릴실란의 혼합인 것을 특징으로 한다.

[0025] 또 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법에서, 상기 단계 (a)에서 콜로이드 실리카, 증류수, 에탄올은 1:1:1의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합액을 1시간 동안 교반하고, 상기 단계 (c)에서 코팅 용액은 40℃로 유지되는 항온조에서 2시간 동안 교반하여 마련되는 것을 특징으로 한다.

[0026] 또 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법에서, 상기 단계 (c)에서 가교제인 에틸렌다이아민(ethylene diamine)을 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 또 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법에서, 상기 코팅 용액은 에폭시실란/콜로이드 실리카의 질량분율(R값)이 0.10~0.15이고, 아크릴실란/콜로이드 실리카의 질량분율(R값)이 0.03~0.07인 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 친수성 코팅제는 상술한 친수성 코팅제의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 친수성 코팅제 및 그 제조방법에 의하면, 입자 직경이 15nm 크기의 콜로이드 실리카에 에폭시실란 및/또는 아크릴실란을 각각 반응시켜 고분자 필름의 친수성을 향상시킬 수 있다는 효과가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법을 설명하기 위한 공정도,

도 2는 본 발명에 사용된 실란커플링제의 화학 구조식을 나타내는 도면,

도 3은 pH 4의 일정 조건하에서 GPTMS의 첨가량을 달리하여 제조된 용액으로 코팅된 필름의 접촉각 변화를 나타낸 도면,

도 4는 코팅 필름의 물에 대한 내구성을 평가한 도면,

도 5는 pH 4의 조건하에서 GPTMS/콜로이드 실리카의 질량 분율인 R값 변화에 따른 코팅 필름의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 나타낸 도면,

도 6은 MPTMS/콜로이드 실리카 질량분율인 R값을 0.011~0.25로 변화시켜 제조된 코팅 필름의 접촉각 측정 결과를 나타낸 도면,

도 7은 코팅 필름의 물에 대한 내구성을 평가한 도면,

도 8은 pH 4의 조건하에서 R값을 변화시켰을 때 코팅 필름의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 나타낸 도면,

도 9는 에폭시실란(GPTMS)과 아크릴실란(MPTMS)의 첨가량을 다르게 하여 제조된 코팅 필름의 코팅 직후(0일)와 40℃의 항온조에서 7일 경과 후의 코팅 필름의 접촉각을 비교한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

[0034] 본 발명에서는 고분자 필름의 장기 친수성을 향상시키기 위한 방법으로 무기물인 콜로이드 실리카에 유기 관능기를 가지고 있는 아미노실란, 에폭시실란, 아크릴실란과 같은 다양한 종류의 실란커플링제를 반응시켜 졸-겔법에 의해 유기-무기 혼성 코팅 용액을 제조하였고, 이때 실란커플링제의 종류 변화가 코팅 필름의 친수성 정도에 미치는 영향을 규명하였다.

[0035] 즉, 본 발명에서 코팅 용액은 입자 직경이 15nm 크기의 콜로이드 실리카에 다양한 실란커플링제인 아미노실란, 에폭시실란과 아크릴실란을 각각 반응시켜 제조하였다.

[0036] 그 결과, 콜로이드 실리카에 아미노실란을 첨가한 코팅 용액은 바로 겔화가 진행되어 코팅 용액을 제조할 수 없었다. 반면에 에폭시실란을 첨가한 코팅 용액은 실란커플링제/콜로이드 실리카의 질량분율(R값)이 0.10~0.15에서 접촉각 10~15도의 우수한 친수성을 나타내었다. 또한, 아크릴실란을 첨가한 코팅 용액은 R값이 0.03~0.07에서 5~10도의 접촉각을 나타내어 아미노실란과 에폭시실란을 사용했을 때보다 우수한 친수성을 나타내었다.

[0038] 이하, 본 발명의 구성을 도면에 따라서 설명한다.

[0039] 도 1은 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법을 설명하기 위한 공정도이고, 도 2는 본 발명에 사용된 실란커플링제의 화학 구조식을 나타내는 도면 이다.

[0040] 본 발명에 따른 친수성 코팅 용액 및 코팅 필름을 위한 코팅제의 제조는 친수성을 나타내기 위한 무기물 나노입자로서 상업용으로 제조된 콜로이드 실리카(SS-Sol 30E, S-CHEMTECH Co.)를 사용하였다.

[0041] 본 발명에 따른 친수성 코팅제의 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 먼저, 콜로이드 실리카, 증류수(H_2O) 및 에탄올(EtOH, 99.5%, Samchun Chemical)을 1:1:1 (30g: 30g: 30g) 중량비로 혼합하고, 그 혼합액을 1시간 동안 교반하였다.

[0042] 그 후 질산(HNO_3, 60%, Samchun Chemical) 또는 암모니아수(NH_4OH, 28%, Samchun Chemical)를 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조절한 후, 이 용액에 도 2로 나타낸 것과 같은 다양한 종류의 실란커플링제인 아미노실란(aminosilane, 3-aminopropyl triethoxysilane : APS), 에폭시실란(epoxysilane, glycidoxypropyl trimethoxysilane : GPTMS), 아크릴실란(acrylsilane, methacryloxypropyl trimethoxysilane : MPTMS)을 일정량 첨가하고 40℃로 유지되는 항온조에서 2시간 동안 교반하였다. 실란커플링제의 첨가량은 그 용도에 따라 변경가능하므로 특정량에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 탄소 이중결합이 있는 실란커플링제인 아크릴실란과 에폭시실란을 사용한 용액은 가교제인 에틸렌다이아민(ethylene diamine : EDA)을 첨가하여 본 발명에 따른 친수성 코팅제로서 최종의 코팅 용액을 제조하였다.

[0044] 상술한 바와 같이, 제조된 코팅 용액을 사용해 100mm×100mm 크기의 PET 필름(3M) 위에 일정한 두께로 바코팅(bar-coating, 32㎛) 시키고 80℃로 유지되는 건조기 또는 UV경화기(Rx-C25, Raynics) 내에서 경화시켜 코팅 필름을 제조하였다.

[0046] 다음에 상술한 바와 같이 제조된 코팅 필름의 특성을 평가하였다.

[0047] 먼저, 코팅 필름의 접촉각을 평가하였다.

[0048] 친수화된 필름의 물성을 평가하는 중요한 요소 중의 하나가 접촉각 평가이다. 보통 친수성이 발현되었다고 하면, 접촉각이 20도 이하로 측정될 때를 말한다. 코팅층의 친수성 정도를 알기 위하여 접촉각 각도계(Phoenix150, Surface Electro Optics)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 10회 이상의 값을 읽어 최대값과 최소값을 제외하고 평균치를 취하였다.

[0049] 또 코팅 필름의 투과율을 평가하였다.

[0050] 가시광선 영역에서의 코팅층의 투과율을 측정하기 위하여 UV-Visible 분광R기(T60 U, PG Instrument)를 사용하여 300nm에서 1,100nm의 영역에서 코팅층의 투과율을 측정하였다.

[0051] 또한, 코팅 필름의 연필경도를 평가하였다.

[0052] 연필경도는 경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH.)에 연필경도 측정용 연필을 45도 각도로 끼우고, 일정한 하중(1kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[0053] 또 코팅 필름의 부착력을 평가하였다.

[0054] ASTM D 3359 'Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test', ASTM International, 927-929(1997)에 근거하여 경화된 코팅층에 커터(cutter)로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 밀착 정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

[0055] 또 코팅 필름의 내수성을 평가하였다.

[0056] 코팅 필름의 내수성을 확인하기 위하여 시편을 40℃로 유지된 항온조에 7일 동안 담근 후 꺼내 건조시켜 접촉각 각도계(Phoenix150, Surface Electro Optics)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 10회 이상의 값을 읽어 내어

최대값과 최소값을 제외하고 평균치를 취하고, 초기 접촉각과 비교하여 코팅필름의 내수성을 평가하였다.

[0057] 본 발명에 따른 친수성 코팅제에 대해 상술한 바와 같은 평가 결과는 하기와 같았다.

[0058] 아미노실란 사용 시 코팅 막의 물성은 다음과 같았다.

[0059] 아미노실란인 APS(3-aminopropyl triethoxysilane)을 사용하여 실험하였을 때, 콜로이드 실리카, 증류수와 에탄올을 혼합한 후 용액의 pH를 1~10의 다양한 영역으로 조정하였다. 모든 pH 영역에 있어 아미노실란을 가함과 동시에 겔이 되거나 또는 약 5분 이내에 겔이 되는 경향을 보였다.

[0060] 따라서 아미노실란은 용액의 안정성에 문제가 있어 친수성 코팅제의 합성 시 사용할 수 없음을 확인할 수 있었다.

[0061] 에폭시실란 사용 시 코팅 막의 물성은 다음과 같았다.

[0062] 콜로이드 실리카, 증류수와 에탄올을 혼합한 후, 용액의 pH를 4로 조정한 후 에폭시실란인 GPTMS(glycidoxypropyl trimethoxysilane)을 첨가하였을 때는 비교적 안정한 코팅제를 합성할 수 있었다. GPTMS/콜로이드 실리카의 질량분율인 R값을 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30으로 다양하게 조정하여 코팅용액을 합성하여, 실란커플링제인 GPTMS의 함유량 변화가 코팅 필름의 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 도 3은 pH 4의 일정 조건하에서 GPTMS의 첨가량을 달리하여 제조된 용액으로 코팅된 필름의 접촉각 변화를 나타낸 도면이다.

[0063] GPTMS의 첨가량이 R=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30인 경우 코팅 필름의 접촉각은 각각 17.5도, 11.5도, 12.9도, 18.1도, 29.3도, 36.2도를 보임을 알 수 있다. 이 결과는 R=0.05인 경우를 제외하고는 GPTMS의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 필름의 접촉각이 증가하여 친수성이 떨어짐을 의미한다. 즉, GPTMS의 첨가량이 증가할수록 콜로이드 실리카 표면에 GPTMS가 많이 흡착되므로 친수성을 나타내는 콜로이드 실리카 표면의 자유 실라놀기의 개수가 적어지므로 코팅 필름의 접촉각이 증가하는 것으로 판단되었다. 그러나 적정량의 GPTMS가 첨가된 R값이 0.10~0.15의 조건에서는 10~15도의 접촉각을 보여 우수한 친수성을 나타냄을 알 수 있다.

[0064] 도 4는 코팅 필름의 물에 대한 내구성을 평가한 도면이다. 코팅 필름을 40℃의 증류수에 7일 동안 담근 후 꺼내 건조시켜 접촉각을 측정하였을 때 R=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.15, 0.30인 경우 코팅 필름의 접촉각은 각각 28.5도, 21.5도, 26.3도, 31.6도, 35.3도, 40.0도를 나타내었다. 이는 코팅 직후의 필름의 접촉각 결과인 도 3과 비교하여 볼 때 R값이 0.05, 0.10, 0.15, 0.20인 경우에는 접촉각이 각각 11.0도, 10.0도, 13.4도, 13.5도씩 증가하였고, R값이 0.25, 0.30인 경우에는 접촉각이 각각 6.0도, 3.8도씩 증가하였음을 알 수 있다. 이 결과는 R값이 0.05~0.20인 경우에는 접촉각이 10도 이상 떨어져 친수성이 많이 저하되어 내구성이 좋지 못함을 알 수 있었으나, R값이 0.25~0.30인 경우에는 접촉각 변화가 10도 이하로 친수성 변화가 크지 않음을 의미한다.

[0065] 도 5는 pH 4의 조건하에서 GPTMS/콜로이드 실리카의 질량 분율인 R값 변화에 따른 코팅 필름의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 나타낸 도면이다. 도 5에서와 같이 R값이 증가함에 따라 코팅 필름의 투과율은 약간 감소하나 기재의 투과율과 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

[0066] 하기 표 1은 pH 4 조건에서 GPTMS의 첨가량 변화에 따른 코팅 필름의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다.

표 1

[0067]

R값	코팅 용액의 상태	연필경도	부착력
0.05	투명 용액	H	0B
0.10	투명 용액	H	0B
0.15	투명 용액	H	0B
0.20	투명 용액	H	B
0.25	투명 용액	2H	2B
0.30	투명 용액	3H	5B

[0069] GPTMS 첨가량이 적은 R값이 0.05~0.20인 경우에는 코팅 막은 좋지 못한 연필경도(H)와 부착력(0B 또는 B)을 나타내었다. 그러나 R값이 증가될수록 연필경도와 부착력이 증가하여 R=0.30에서는 3H와 5B로 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 실란커플링제인 GPTMS의 역할을 설명해 주는 것으로 용액 내에 GPTMS가 첨가되면

콜로이드 실리카와 기재인 PET 필름과의 화학적 결합을 견고히 해줘 건조 및 경화 과정에서의 필름 표면의 균열 현상을 방지하게 되고, 코팅 막의 연필경도와 부착력을 향상시킨다. 따라서 GPTMS가 많이 첨가될수록 화학적 결합이 견고히 하게 되어 GPTMS가 적게 첨가될 경우보다 연필경도와 부착력이 향상된다고 판단된다.

[0070] 아크릴실란 사용 시 코팅 막의 물성은 다음과 같았다.

[0071] 콜로이드 실리카, 증류수와 에탄올의 혼합 후, 용액의 pH를 4로 조정한 후 아크릴실란인 MPTMS(methacryloxypropyl trimethoxysilane)을 첨가하였을 때는 에폭시실란인 GPTMS를 첨가하였을 때와 비슷한 현상을 보였다. 도 6은 MPTMS/콜로이드 실리카 질량분율인 R값을 0.011~0.25로 변화시켜 제조된 코팅 필름의 접촉각 측정 결과이다. R=0.011, 0.033, 0.066, 0.10, 0.20, 0.25인 경우 코팅 필름의 접촉각은 각각 12.9도, 5.8도, 9.2도, 12.2도, 23.1도, 33.3도를 나타내었다. MPTMS가 적게 첨가된 R값이 0.011~0.10인 조건에서는 20도 이하의 접촉각을 보여 친수성을 나타내며 특히 R값이 0.033~0.066인 조건에서는 5~10도의 접촉각을 보여줘 초친수성을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 R값이 0.20 이상으로 과량 첨가된 경우에는 필름의 접촉각이 20도 이상으로 친수성이 좋지 못함을 알 수 있다.

[0072] 도 7은 코팅 필름의 물에 대한 내구성을 평가한 도면이다. 코팅 필름을 40℃의 항온조에 7일 동안 담근 후 꺼내 건조시켜 코팅 필름의 접촉각을 측정하였을 때 MPTMS의 첨가량이 R=0.011, 0.033, 0.066, 0.10, 0.20, 0.25인 경우 코팅 필름의 접촉각은 각각 21.5도, 17.4도, 20.5도, 26.7도, 32.4도, 36.5도를 나타내었다. 이는 코팅 직후의 필름의 접촉각 결과인 도 6과 비교하여 볼 때 R값이 0.011, 0.033, 0.066, 0.10, 0.20, 0.25인 경우에 접촉각이 각각 8.6도, 11.6도, 11.3도, 14.5도, 9.3도, 3.2도씩 증가하였음을 의미한다.

[0073] 이 결과는 R값이 0.033~0.10의 경우에는 접촉각이 10도 이상씩 증가하여 친수성이 많이 저하되어 내구성이 좋지 못하나, R값이 0.011, 0.20, 0.25인 경우에는 접촉각 증가가 10도 이하로 친수성 변화가 크지 않음을 의미한다.

[0074] 도 8은 pH 4의 조건하에서 R값을 변화시켰을 때 코팅 필름의 가시광선 영역에서의 투과율 변화를 나타낸 도면이다. 도 8에서와 같이 R값이 0.011~0.066인 경우에는 필름의 투명성은 코팅 후에도 감소되지 않고 기재와 비슷한 투과율을 나타내었다. 반면에 R값이 0.10 이상으로 증가할수록 코팅 표면의 백화현상으로 인해 기재 보다 낮은 투과율을 보여주고 있다.

[0075] 표 2는 pH 4 조건에서 MPTMS의 첨가량 변화에 따른 코팅 필름의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다.

표 2

[0076]

R값	코팅 용액의 상태	연필경도	부착력
0.01	투명 용액	H	0B
0.033	투명 용액	H	0B
0.066	투명 용액	H	0B
0.10	투명 용액	2H	2B
0.20	투명 용액	2H	3B
0.25	투명 용액	3H	5B

[0078] MPTMS의 첨가량이 적은 R값이 0.011~0.066인 경우에는 코팅 막은 좋지 못한 연필경도와 부착력인 H와 0B 값을 나타내었다. 그러나 R값이 증가할수록 연필경도와 부착력이 증가해 R=0.25인 경우에는 3H의 연필경도와 5B의 우수한 부착력을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0079] 도 9는 에폭시실란(GPTMS)과 아크릴실란(MPTMS)의 첨가량을 다르게 하여 제조된 코팅 필름의 코팅 직후(0일)와 40℃의 항온조에서 7일 경과 후의 코팅 필름의 접촉각을 비교한 도면이다. 전반적으로 실란커플링제의 첨가량의 척도인 R값이 증가할수록 접촉각이 증가하여 친수성이 저하되며, R=0.10 미만인 조건에서는 MPTMS가 첨가된 코팅 필름이 GPTMS가 첨가된 경우보다 더 낮은 접촉각을 보여 친수성이 우수함을 알 수 있다. 특히 코팅 직후에서는 MPTMS가 적게 첨가된 R=0.033, 0.066의 조건에서 10도 이하의 초친수성을 나타내었으나 GPTMS의 경우에는 모든 조건에서 10도 이상의 접촉각을 보임을 확인할 수 있다. 40℃의 항온조에서 7일 경과 후의 코팅 필름은 코팅 직후의 필름에 비해 전반적으로 10~20도의 접촉각의 증가를 보여 내수성의 보완이 필요하다.

[0081] 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 무기물인 콜로이드 실리카와 다양한 실란커플링제인 아미노실란(APS), 에폭시

실란(GPTMS) 및 아크릴실란(MPTMS)을 각각 반응시켜 유기-무기 혼성 코팅 용액을 합성하였다. 합성된 코팅제를 기재인 PET 필름 위에 바코팅하여 얻어진 코팅 필름의 친수성, 투과율, 연필경도 및 부착성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

[0082] 첫째, 콜로이드 실리카 용액에 아미노실란을 첨가하면 모든 pH 조건에서 용액이 겔이 되어 코팅 용액을 제조할 수 없어, 안정성에 문제가 있음을 알 수 있었다.

[0083] 둘째, 콜로이드 실리카 용액에 pH 4의 조건에서 에폭시실란을 첨가하면 R값이 0.25 이상일 경우에 접촉각이 20도 이상으로 친수성이 좋지 않았으나, R값이 0.10~0.15에서는 10~15도의 낮은 접촉각을 보여 친수성이 우수하였다.

[0084] 셋째, 콜로이드 실리카 용액에 pH 4의 조건에서 아크릴실란을 첨가하면 R값이 0.20 이상일 경우에 접촉각이 20도 이상으로 친수성이 좋지 못하였으나, R값이 0.033~0.066에서는 5~10도의 낮은 접촉각을 보여 초친수성을 나타내었다.

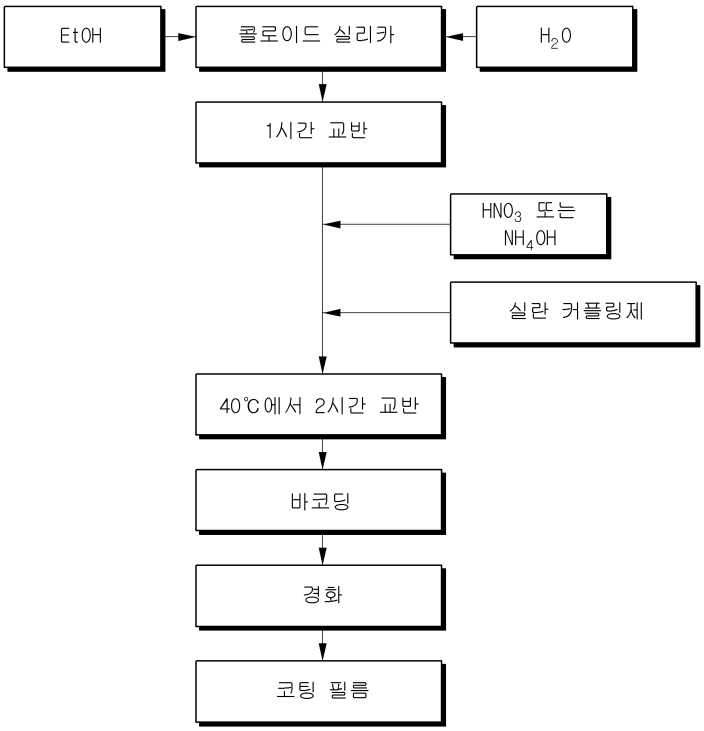
[0085] 또 에폭시실란과 아크릴실란이 사용된 코팅 용액의 경우 실란커플링제의 양이 증가할수록 부착력과 연필경도가 향상되었다.

[0086] 또한 에폭시실란과 아크릴실란이 사용된 코팅 필름의 내수성을 확인한 결과 전반적으로 접촉각이 10~20도 증가하여 내수성의 보완이 필요하였다.

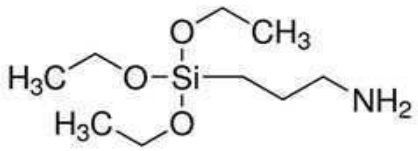
[0088] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

도면

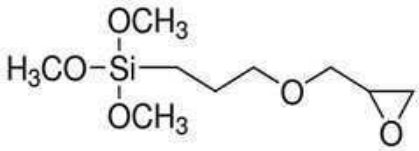
도면1



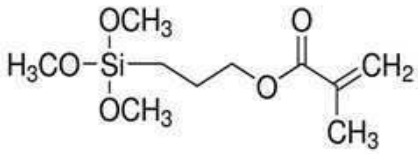
도면2



APS (3-aminopropyl triethoxysilane)

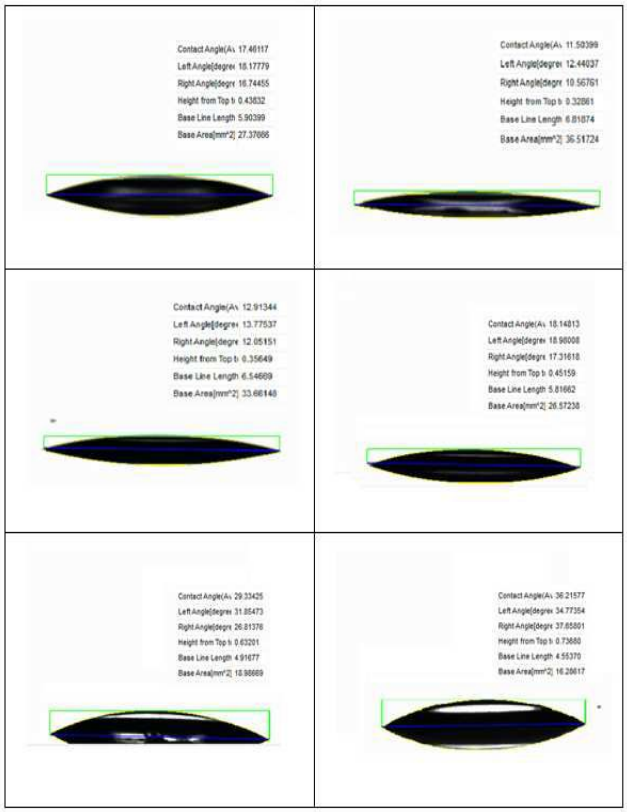


GPTMS (glycidoxypropyl trimethoxysilane)

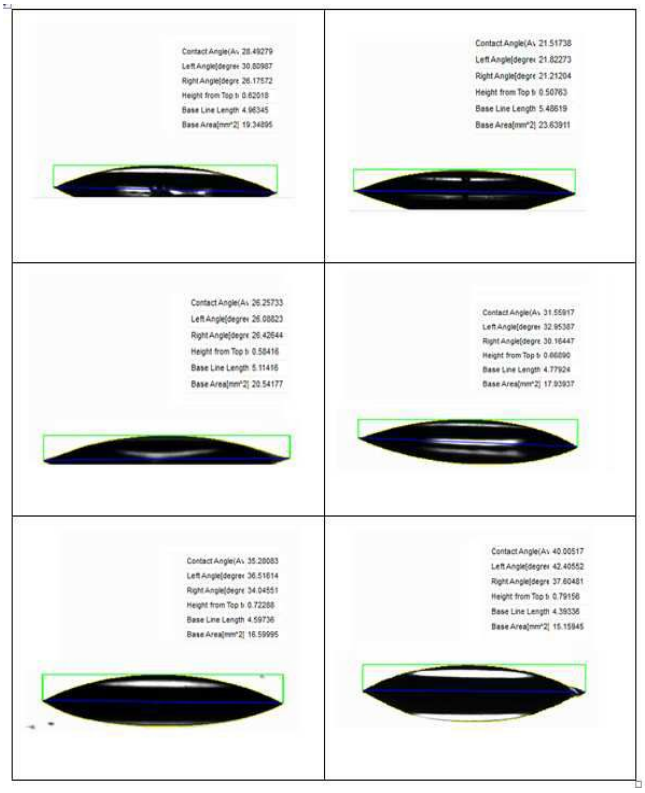


MPTMS (3-methacryloxypropyl trimethoxysilane)

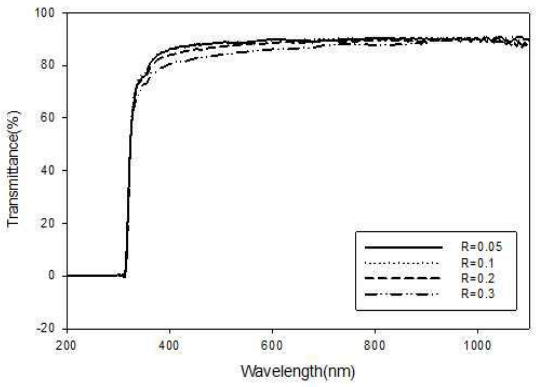
도면3



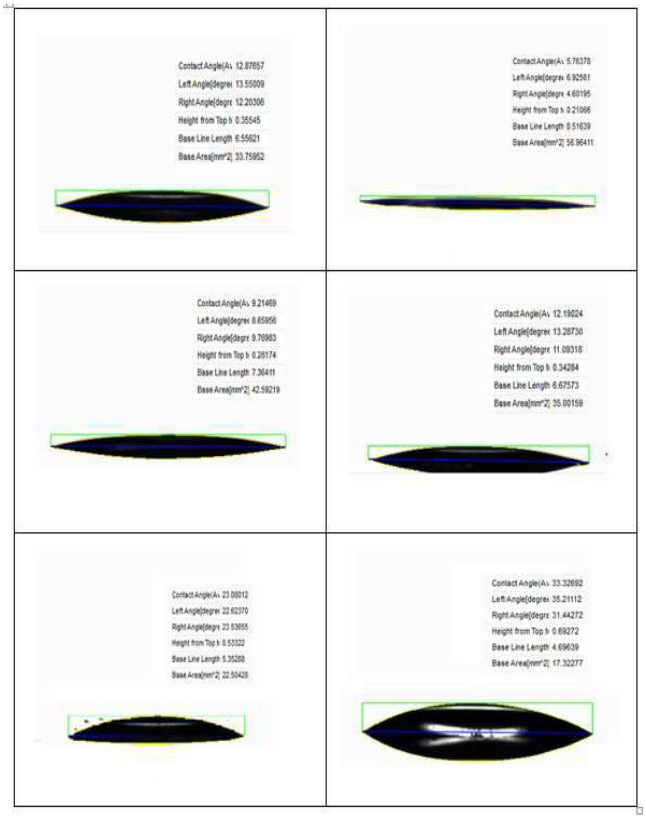
도면4


Contact Angle(A) 28.49279
Left Angle[degree 30.80987
Right Angle[degre 26.17572
Height from Top b 0.62018
Base Line Length 4.96345
Base Area[mm^2] 19.34895
Contact Angle(A) 21.51738
Left Angle[degree 21.82273
Right Angle[degre 21.21204
Height from Top b 0.50763
Base Line Length 5.48619
Base Area[mm^2] 23.63911
Contact Angle(A) 26.25733
Left Angle[degree 26.08823
Right Angle[degre 26.42644
Height from Top b 0.58416
Base Line Length 5.11416
Base Area[mm^2] 20.54177
Contact Angle(A) 31.55917
Left Angle[degree 32.95387
Right Angle[degre 30.16447
Height from Top b 0.66090
Base Line Length 4.77924
Base Area[mm^2] 17.93937
Contact Angle(A) 35.28083
Left Angle[degree 36.51614
Right Angle[degre 34.04551
Height from Top b 0.72288
Base Line Length 4.59736
Base Area[mm^2] 16.59995
Contact Angle(A) 40.00517
Left Angle[degree 42.40552
Right Angle[degre 37.60481
Height from Top b 0.79156
Base Line Length 4.39336
Base Area[mm^2] 15.15945

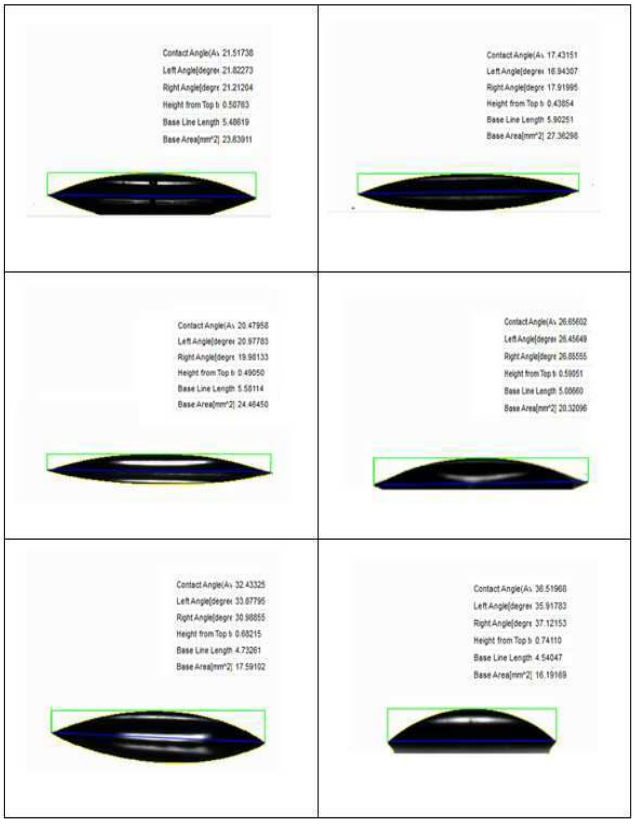
도면5


Transmittance(%)
Wavelength(nm)
100
80
60
40
20
0
-20
200
400
600
800
1000
R=0.05
R=0.1
R=0.2
R=0.3

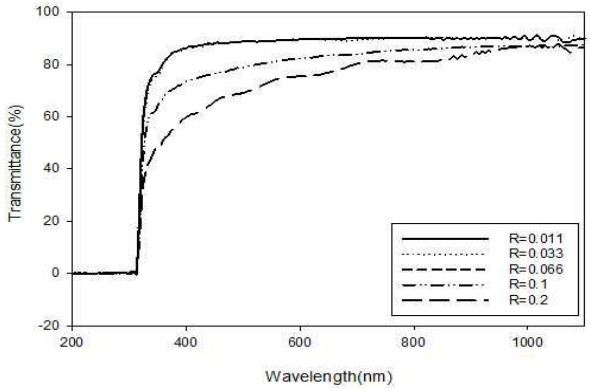
도면6


Contact Angle(A) 12.87857
Left Angle[degree 13.55009
Right Angle[degre 12.20306
Height from Top h 0.35545
Base Line Length 6.55621
Base Area[mm^2] 33.75952
Contact Angle(A) 5.76378
Left Angle[degre 6.92561
Right Angle[degre 4.60195
Height from Top h 0.21066
Base Line Length 8.51639
Base Area[mm^2] 56.96411
Contact Angle(A) 9.21469
Left Angle[degree 8.65956
Right Angle[degre 9.76983
Height from Top h 0.28174
Base Line Length 7.36411
Base Area[mm^2] 42.59219
Contact Angle(A) 12.19024
Left Angle[degree 13.28730
Right Angle[degre 11.09318
Height from Top h 0.34284
Base Line Length 6.67573
Base Area[mm^2] 35.00159
Contact Angle(A) 23.08012
Left Angle[degree 22.62370
Right Angle[degre 23.53655
Height from Top h 0.53322
Base Line Length 5.35288
Base Area[mm^2] 22.59428
Contact Angle(A) 33.32692
Left Angle[degree 35.21112
Right Angle[degre 31.44272
Height from Top h 0.69272
Base Line Length 4.69639
Base Area[mm^2] 17.32277

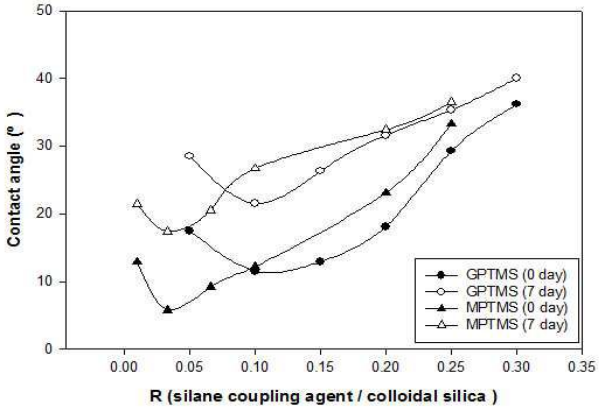
도면7


Contact Angle(A) 21.51738
Left Angle[degree 21.82273
Right Angle[degre 21.21204
Height from Top h 0.50763
Base Line Length 5.48619
Base Area[mm^2] 23.83911
Contact Angle(A) 17.43151
Left Angle[degree 16.94307
Right Angle[degre 17.91995
Height from Top h 0.43854
Base Line Length 5.90251
Base Area[mm^2] 27.36296
Contact Angle(A) 20.47958
Left Angle[degree 20.97783
Right Angle[degre 19.98133
Height from Top h 0.49050
Base Line Length 5.58114
Base Area[mm^2] 24.46450
Contact Angle(A) 26.65602
Left Angle[degree 26.45649
Right Angle[degre 26.85555
Height from Top h 0.59051
Base Line Length 5.09660
Base Area[mm^2] 20.32096
Contact Angle(A) 32.43325
Left Angle[degree 33.67795
Right Angle[degre 30.98855
Height from Top h 0.68215
Base Line Length 4.73261
Base Area[mm^2] 17.59102
Contact Angle(A) 36.51968
Left Angle[degree 35.91783
Right Angle[degre 37.12153
Height from Top h 0.74110
Base Line Length 4.54047
Base Area[mm^2] 16.19169

도면8


Transmittance(%)
Wavelength(nm)
R=0.011
R=0.033
R=0.066
R=0.1
R=0.2

도면9


Contact angle (°)
R (silane coupling agent / colloidal silica)
GPTMS (0 day)
GPTMS (7 day)
MPTMS (0 day)
MPTMS (7 day)