



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0046327
(43) 공개일자 2018년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2006.01) B05D 3/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C09D 183/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
B05D 3/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0141458
(22) 출원일자 2016년10월27일
심사청구일자 2016년10월27일

(71) 출원인
대흥화학공업주식회사
경기도 평택시 산단로64번길 68 (모곡동)
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121 (내동)
(72) 발명자
이병화
서울특별시 광진구 광나루로56길 29, 10동 404호
(구의동, 현대프라임아파트)
이인표
대전광역시 동구 옥천로176번길 92, A동 201호 (관암동, 복음주택)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 웰

전체 청구항 수 : 총 6 항

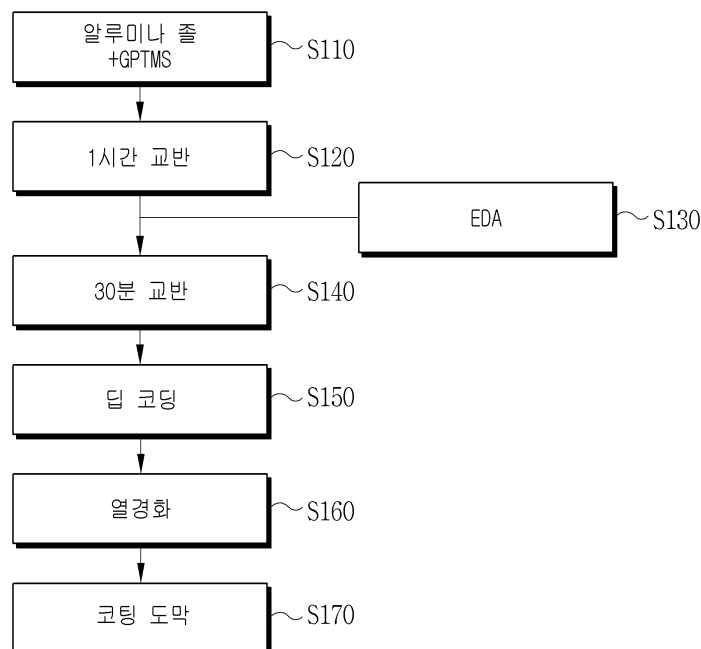
(54) 발명의 명칭 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법

(57) 요약

졸-겔(Sol-Gel)법에 의해 알루미늄나 졸의 제조 시 해교제 종류가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 고려하여 안정성을 해소하고, 부착력이 우수한 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법에 관한 것으로, (a) 알루미늄 알콕사이드에 메탄올에 첨가하여 교반하고 물을 첨가하여 가수분해하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 가수분

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



해된 용액에 해교제를 첨가하여 해교하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 해교된 용액을 여과지로 필터링하여 알루미나 졸을 형성하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 알루미나 졸에 실란커플링제인 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane]를 첨가하고 교반하여 코팅 용액을 제조하는 단계, (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 코팅 용액에 경화제인 에틸렌디아민(EDA)를 첨가하여 교반하는 단계, (f) 상기 단계 (e)에서 교반된 코팅 용액을 기재에 딥 코팅 후 열 경화하여 코팅 도막을 형성하는 단계를 포함하는 구성을 마련하여, 코팅 도막에서 연필경도와 부착력이 우수한 물성을 유지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/045 (2013.01)

C09D 183/02 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

양준호

대전광역시 유성구 구즉로 16, 109동 1201호 (송강동, 한마을아파트)

(72) 발명자

송기창

대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)

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

명세서

청구범위

청구항 1

알루미나 졸을 이용한 코팅 도막을 제조하는 방법으로서,

- (a) 알루미늄 알콕사이드에 메탄올에 첨가하여 교반하고 물을 첨가하여 가수분해하는 단계,
- (b) 상기 단계 (a)에서 가수분해된 용액에 해교제를 첨가하여 해교하는 단계,
- (c) 상기 단계 (b)에서 해교된 용액을 여과지로 필터링하여 알루미나 졸을 형성하는 단계,
- (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 알루미나 졸에 실란커플링제인 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane]를 첨가하고 교반하여 코팅 용액을 제조하는 단계,
- (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 코팅 용액에 경화제인 에틸렌디아민(EDA)를 첨가하여 교반하는 단계,
- (f) 상기 단계 (e)에서 교반된 코팅 용액을 기재에 딥 코팅 후 열 경화하여 코팅 도막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 도막의 제조방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 해교제는 질산(nitric acid) 또는 염산(hydrochloric acid)인 것을 특징으로 하는 코팅 도막의 제조방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 단계 (a)에서 교반은 65℃에서 1시간 동안 실행되고, 가수분해는 65℃의 온도하에서 3시간 동안 실행되며, 상기 단계 (b)에서 해교는 65℃의 온도하에서 6시간 동안 실행되는 것을 특징으로 하는 코팅 도막의 제조방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 기재는 PC(polycarbonate)이고,

상기 단계 (f)에서의 열 경화는 80℃에서 2시간 동안 실행되는 것을 특징으로 하는 코팅 도막의 제조방법.

청구항 5

청구항 제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항의 코팅 도막의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 코팅 도막.

청구항 6

제5항에서,

상기 코팅 도막은 H 또는 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 갖는 것을 특징으로 하는 코팅 도막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알루미나 졸(Alumina Sols)을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 졸-겔(Sol-Gel)법에 의해 알루미나 졸의 제조 시 해교제 종류가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 고려하여 안정성을 해소하고, 부착력이 우수한 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 일반적으로, PC(polycarbonate), PMMA[Poly(methyl methacrylate)] 및 PET(polyethylene terephthalate)와 같은 투명 플라스틱 기재들은 투명하고 내충격성이 우수하여 유리를 대체할 소재로 각광받고 있으며, 기후변화에 강하고 열팽창률이 낮아 건축재료, 자동차 소재, 전자재료, 보안경, 가전제품 등의 일상생활에 광범위하게 사용되고 있다.
- [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 하드 코팅을 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 하드 코팅제로서 졸-겔 법에 의해 제조된 유-무기 혼성 코팅제가 다양하게 사용되고 있다.
- [0005] 특히 졸-겔 법에 의해 무기 나노입자를 이용한 유-무기 하이브리드 소재들이 다양한 코팅 산업 분야에 응용되고 있다. 현재 상업화되어 있는 대부분의 하드 코팅 조성액은 실란커플링제를 사용하여 실리카 입자와 같은 무기 나노입자를 유기 용매 중에 분산시켜 제조한다.
- [0006] 이러한 실란커플링제로서 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane], VTES(vinyltriethoxysilane) 및 MPTMS[3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate] 등을 사용하여 무기 나노입자 표면을 개질하여 유기물인 플라스틱 기재 위에 부착시키는 연구가 진행 중에 있다.
- [0007] 알루미늄나 졸은 알루미늄나 수화물이 콜로이드 형태로 용매에 분산된 상태를 의미한다. 이러한 알루미늄나 졸은 보통 졸-겔 법을 이용해 제조되고 있다. 알루미늄나는 화학식으로 Al_2O_3 로 간단히 표기되지만 화학적으로는 안정하고 융점이 높으며 전기절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질이 탁월하기 때문에 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 알루미늄나의 우수한 기계적 강도를 이용하기 위해 여러 유기물 코팅용액 제조 시에 첨가물로 많이 사용하고 있는 추세에 있다.
- [0008] 알루미늄나는 대표적인 중성 내화물 중의 하나로 여러 재료에 대한 침식이 없으며, 고온에서도 그 특성을 유지하므로 실리카 졸 결합체보다 더 고급의 무기 결합체로 볼 수 있다. 또 알루미늄나 졸은 막을 생성하는 능력이 있어 건조에 의하여 양호한 막이 만들어지며, 무기물이지만 졸 입자가 섬유상 구조를 가지므로 유연성도 가지고 있다. 또한, 알루미늄나 졸은 보수성, 대전방지성, 이온 흡착성, 기체 배리어 특성 등도 가지고 있기 때문에 플라스틱 표면 코팅제, 흡착제, 기체 배리어 코팅제, 특히 유-무기 하이브리드 하드코팅 용액의 첨가제 등 다양한 용도로 사용되고 있다.
- [0010] 이러한 기술의 일 예가 하기 문헌 등에 개시되어 있다.
- [0011] 예를 들어, 하기 특허문헌 1에는 메탄올을 분산매로 하는 알루미늄나 졸 제조방법에서, 알루미늄나 알콕사이드를 메탄올에 용해시킨 후 적정량의 물을 첨가하여 가수분해 및 중축합 반응을 진행시켜, 베마이트 입자를 형성하는 단계, 응집되어 있는 베마이트 입자를 해교시키기 위해 산을 첨가하여 혼합한 후, 이 졸을 여과하여 투명 용액을 얻는 단계 및 이 용액 내에 함유되어 있는 친수성 베마이트 입자 표면을 실란커플링제를 이용하여 소수성으로 표면 개질하는 단계를 포함하는 투명한 알루미늄나 졸 제조방법에 대해 개시되어 있다.
- [0012] 또 하기 특허문헌 2에는 알루미늄나/지르코니아 복합졸을 제조하는 단계(단계 1), 상기 단계 1에서 제조한 알루미늄나/지르코니아 복합졸에 실란커플링제, 금속알콕사이드 및 용매를 혼합한 후 질소분위기에서 진공상태인 글로브 박스를 이용하여 교반하는 단계(단계 2) 및 상기 단계 2에서 교반된 혼합물에 가교제를 첨가하는 단계(단계 3)를 포함하는 투명 플라스틱 표면개질용 하드 코팅제의 제조방법에 대해 개시되어 있다.
- [0013] 또 하기 특허문헌 3에는 졸-겔 반응 가능한 트리알진계 화합물이 포함된 유기 졸, 원자가 3 또는 4의 무기전구체가 포함된 무기 졸, 그리고 판상 또는 튜브상의 광물이 필수성분으로 포함되어 있음으로써, 플라스틱 기판에 코팅되어서는 100~130℃의 낮은 온도에서 단시간 내에 열경화되어 황변 현상 없이 내후성이 우수하고 경도가 높으며 투명한 도막을 형성하게 되는 열경화성 코팅 조성물에 대해 개시되어 있다.

- [0014] 또한, 하기 비특허문헌 1에는 Yoldas법에 의해 출발물질로 알루미늄 알콕사이드(aluminum alkoxide)를 사용하여 과량의 물로 가수분해시켜 제조한 알루미나 졸에 대해 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1218786호(2012.12.28 등록)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1038440호(2011.05.26 등록)
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제2015-0124828호(2015.11.06 공개)

비특허문헌

- [0017] (비특허문헌 0001) Song, K. C. and Chung, I. J., "The Structure Formation of Aluminum Hydroxide Gels under HCl and NH₄OH Conditions," J. Non-Cryst. Solids, 108(1), 37-44(1989).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 그러나 상술한 바와 같은 종래의 기술에 의해 제조된 알루미나 졸은 용매가 물로 구성되어 있어 유기물과의 혼화성이 좋지 못하다는 문제점이 있었다. 즉 기존의 알루미나 졸은 입자가 분산되어 있는 용매가 물로 되어 있어 소수성의 특징을 가진 물질과의 혼합 시 상 분리 등의 문제를 야기시켰고, 이에 따른 해결 방법으로 물을 유기 용제로 치환하는 등의 복잡한 절차를 통해 사용하는 등 사용상의 제한이 있다는 문제가 있었다.

- [0019] 또 상기와 같은 종래의 기술에서는 코팅 도막으로 사용하는 경우, 연필경도와 부착력이 저하된다는 문제점도 있었다.

- [0021] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 유기물과의 혼화성이 우수하고, 투명하여 물이 용매로 구성된 기존 알루미나 졸의 단점을 보완할 수 있는 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0022] 본 발명의 다른 목적은 연필경도와 부착력이 우수한 물성을 갖는 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 코팅 도막의 제조방법은 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막을 제조하는 방법으로서, (a) 알루미늄 알콕사이드에 메탄올에 첨가하여 교반하고 물을 첨가하여 가수분해하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 가수분해된 용액에 해교제를 첨가하여 해교하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 해교된 용액을 여과지로 필터링하여 알루미나 졸을 형성하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 알루미나 졸에 실란커플링제인 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane]를 첨가하고 교반하여 코팅 용액을 제조하는 단계, (e) 상기 단계 (d)에서 형성된 코팅 용액에 경화제인 에틸렌디아민(EDA)를 첨가하여 교반하는 단계, (f) 상기 단계 (e)에서 교반된 코팅 용액을 기재에 딥 코팅 후 열 경화하여 코팅 도막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0025] 또 본 발명에 따른 코팅 도막의 제조방법에서, 상기 해교제는 질산(nitric acid) 또는 염산(hydrochloric acid)인 것을 특징으로 한다.

- [0026] 또 본 발명에 따른 코팅 도막의 제조방법에서, 상기 단계 (a)에서 교반은 65℃에서 1시간 동안 실행되고, 가수분해는 65℃의 온도하에서 3시간 동안 실행되며, 상기 단계 (b)에서 해교는 65℃의 온도하에서 6시간 동안 실행되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또 본 발명에 따른 코팅 도막의 제조방법에서, 상기 기재는 PC(polycarbonate)이고, 상기 단계 (f)에서의 열 경화는 80℃에서 2시간 동안 실행되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 코팅 도막은 상술한 코팅 도막의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또 본 발명에 따른 코팅 도막에서, 상기 코팅 도막은 H 또는 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0031] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법에 의하면, 졸-겔 법을 이용하여 출발물질인 알루미늄 알콕사이드(aluminum alkoxide)를 과량의 메탄올에 용해시킨 후 소량의 물과의 가수분해 반응을 거쳐 수화물 입자를 제조한 후 이 입자를 메탄올 중에 분산시켜 알루미늄나 졸을 제조하므로, 유기물과의 혼화성이 우수하고, 투명하여 물이 용매로 구성된 기존 알루미늄나 졸의 단점을 보완할 수 있다는 효과가 얻어진다.
- [0032] 또, 본 발명에 따른 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법에 의하면, 코팅 도막에서 연필경도와 부착력이 우수한 물성을 유지할 수 있다는 효과도 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막의 제조방법에서 알루미늄나 졸을 제조하는 과정을 설명하기 위한 공정도,
- 도 2는 본 발명에 따른 알루미늄나 졸을 이용한 코팅 도막의 제조방법에서 알루미늄나 졸의 코팅 도막을 제조하기 위한 공정도,
- 도 3은 AA 첨가량 변화에 따른 알루미늄나 졸의 입도 분포도,
- 도 4는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄나 졸의 가시광선 영역에서의 투과율을 나타내는 UV 가시 투과 스펙트럼,
- 도 5는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄나 졸을 PC 기재 위에 코팅한 후 열경화 시켜 얻어진 코팅 도막의 투과율을 나타내는 UV 가시 투과 스펙트럼,
- 도 6은 AA의 첨가량 변화에 따른 알루미늄나 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정한 결과를 나타내는 사진,
- 도 7은 NA 첨가량 변화에 따른 알루미늄나 졸의 입도 분포도,
- 도 8은 NA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄나 졸의 UV 가시 투과 스펙트럼,
- 도 9는 NA의 첨가량 변화에 따른 코팅 도막의 UV 가시 투과 스펙트럼,
- 도 10은 NA의 첨가량 변화에 따른 알루미늄나 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정한 결과를 나타내는 사진,
- 도 11은 표 1의 N5 조성의 시료를 여러 온도에서 가수분해시킨 후 알루미늄나 졸의 XRD 패턴,
- 도 12는 65℃에서 가수분해시킨 후 건조시킨 FT-IR 스펙트럼,
- 도 13은 HA 첨가량 변화에 따른 알루미늄나 졸의 입도 분포도,
- 도 14는 HA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄나 졸의 UV 가시 투과 스펙트럼,
- 도 15는 HA의 첨가량 변화에 따른 코팅 도막의 UV 가시 투과 스펙트럼,

도 16은 HA의 첨가량 변화에 따른 알루미나 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정한 결과를 나타내는 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.
- [0036] 본 발명에서 사용하는 용어 '해교(peptization)'는 졸-겔 법에 의해 알루미늄 알콕사이드를 가수분해시킴에 의해 생성된 수화물 입자가 입자들 사이에 응집이 일어나 메탄올 용매 내에서 침전을 일으키게 되며, 이때 입자들에 산을 첨가하여 용매 내의 입자들을 분산시켜 투명한 졸을 제조하는 과정을 의미한다.
- [0037] 본 발명에서는 해교 과정 중 초산, 질산 및 염산과 같은 다양한 해교제를 사용하여 알루미나 졸을 제조하였으며, 이 해교제들이 생성된 알루미나 졸의 입도 및 투과율 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 이 알루미나 졸을 PC 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 연필경도, 부착력 및 투과율에 미치는 해교제 종류의 영향을 시험하여 본 발명을 달성하였다.
- [0038] 본 발명에서는 졸-겔 법에 의해 출발물질로 알루미늄 이소프로폭시드(AIP : aluminum isopropoxide)를 사용하여, 메탄올 용매 내에서 가수분해시킨 후 해교제인 초산, 질산 또는 염산을 각각 첨가하여 해교 시켜 3종류의 알루미나 졸을 제조하였다.
- [0039] 또한, 이 알루미나 졸에 실란커플링제인 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane]을 첨가하여 코팅 용액을 제조한 후, 이 용액을 폴리카보네이트(polycarbonate) 기재 위에 담금 코팅 후 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정 중 해교제의 종류 변화가 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 시험하였다.
- [0040] 그 결과 해교제로서 강산인 염산이나 질산을 사용한 코팅 도막은 H나 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 나타내어 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 해교제로서 약산인 초산을 사용한 경우에는 HB의 연필경도와 3B의 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다.
- [0042] 이하, 본 발명의 구성을 도면에 따라서 설명한다.
- [0043] 도 1은 본 발명에 따른 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막의 제조방법에서 알루미나 졸을 제조하는 과정을 설명하기 위한 공정도이고, 도 2는 본 발명에 따른 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막의 제조방법에서 알루미나 졸의 코팅 도막을 제조하기 위한 공정도이다.
- [0044] 먼저, 본 발명에서는 출발물질로 알루미늄 이소프로폭시드(AIP, 98%, Samchun Chemical)를 사용하였고 또한 용매로서 메탄올(MeOH, 99%, Samchun Chemical)을 사용하였다. 해교제로서 질산(nitric acid, NA, 60%, Samchun Chemical), 초산(acetic acid, AA, 99.5%, Samchun Chemical) 및 염산(hydrochloric acid, HA, 35%, Samchun Chemical)을 사용하였으며 물로서는 2차 증류수를 사용하였다. 실란커플링제로는 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane, 99% Shin-Etsu)을 사용하였고, 가교제로서 에틸렌디아민(EDA : ethylene diamine, 99%, Samchun Chemical)을 사용하여 시약을 마련하였다.
- [0045] 본 발명에 따른 알루미나 졸을 이용한 코팅 도막의 제조방법에서 알루미나 졸을 제조하기 위해 도 1에 도시된 바와 같이, 온도계, 냉각기 및 교반기가 연결된 1,000ml의 4구 둥근 플라스크에 하기 표 1과 같이 0.05 mole의 알루미늄 이소프로폭시드(AIP)와 6 mole의 MeOH를 첨가하고(S10), 65℃에서 1시간 동안 교반하여 알루미늄 이소프로폭시드(AIP)를 용해하였다(S20).

표 1

Sample code	AIP (mole)	MeOH (mole)	H ₂ O (mole)	AA (mole)	NA (mole)	HA (mole)	GPTMS (mole)	EDA (mole)
A1				0.01	0	0		
A3				0.03	0	0		
A5				0.05	0	0		
A7				0.07	0	0		
A9				0.09	0	0		
N1				0	0.01	0		
N3				0	0.03	0		
N5	0.05	6	0.3	0	0.05	0	0.05	0.0125
N7				0	0.07	0		
N9				0	0.09	0		
H1				0	0	0.01		
H3				0	0	0.03		
H5				0	0	0.05		
H7				0	0	0.07		
H9				0	0	0.09		

[0046]

[0047]

다음에 알루미늄 이소프로폭시드(AIP)의 가수분해 반응을 위해 0.3 mole의 H₂O를 첨가하여(S30) 65℃의 온도하에서 3시간 동안 반응시켜 가수분해하고(S40), 해교제로서 다양한 종류의 산으로서, 예를 들어 초산(AA), 질산(NA), 염산(HA)을 첨가하였다(S50).

[0048]

이어서, 65℃의 온도하에서 6시간 동안 해교시키고(S60), 여과지로 필터링하여(S70) 본발명에 적용될 코팅 도막을 위한 알루미늄아 졸을 제조하였다(S80).

[0049]

상기 단계 S80에서 제조된 알루미늄아 졸에 대해 도 2에 도시된 바와 같이, 0.05 mol의 GPTMS[(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane]를 첨가하고(S110), 1시간 동안 교반시킨(S120) 후 열 경화제인 에틸렌디아민(EDA) 0.0125 mol을 첨가하여(S130), 30분 동안 교반시켜 최종의 코팅 액을 제조하였다(S140).

[0050]

그 후 이 코팅 액을 사용하여 1mm 두께의 PC(polycarbonate) 기재 위에 딥 코팅(dip coating) 시킨(S150) 후 80℃에서 2시간 동안 열 경화시켜(S160) 본 발명에 따른 코팅 도막을 형성하였다(S170).

[0051]

다음에 상술한 바와 같이 제조된 코팅 도막의 특성을 평가하였다.

[0052]

분석방법으로서, 알루미늄아 졸의 가수분해 온도에 따른 결정구조 변화를 보기 위해 120℃에서 건조시켜 분말을 만든 후 X-선 회절분석기(MiniFlex600, Rigaku)로 결정구조를 분석하고, 알루미늄아 졸로부터 얻어진 분말의 화학 조성을 조사하기 위해 FT-IR 분광기(Cary 630, Agilent Technologies)를 사용하였으며, 여러 조건으로 합성된 알루미늄아 졸의 입도를 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기(SOS 1, K-ONE scatteroscope)를 사용하여 측정하였다.

[0053]

또 여러 조건으로 합성된 알루미늄아 졸 내의 입자 분포 상태를 관찰하기 위해 TEM(transmission electron microscopy, Tecnai G2 F30, FEI Company)를 사용하였고, 여러 조건으로 제조된 시료의 용액 및 코팅 도막의 투과율을 측정하기 위하여 자외선 가시광선 분광광도계(UV-visible spectrometer, T60 U, PG Instrument)를 사용하여 300nm에서 800nm의 파장에서 투과율을 측정하였으며, 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. 이러한 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.

[0054]

본 발명에 따른 코팅 도막에 대해 상술한 바와 같은 평가 결과는 하기와 같았다.

- [0055] 먼저, AA(Acetic acid)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 도 3내지 도 6은 AA 첨가량 변화에 따른 특성을 나타낸다.
- [0056] 도 3은 AA 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입도 분포도이고, 도 4는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸의 가시광선 영역에서의 투과율을 나타내는 UV 가시 투과 스펙트럼이고, 도 5는 AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸을 PC 기재 위에 코팅한 후 열경화 시켜 얻어진 코팅 도막의 투과율을 나타내는 UV 가시 투과 스펙트럼이며, 도 6은 AA의 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정한 결과를 나타내는 사진이다.
- [0057] 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, AA 첨가량 A1, A3, A5, A7, A9 졸의 평균 입도는 각각 1.12 μ m, 0.78 μ m, 0.62 μ m, 0.40 μ m, 0.38 μ m로 전반적으로 크게 나타났으며 AA의 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 작아지는 경향을 보였다.
- [0058] 또 도 4에 도시된 바와 같이, AA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸의 가시광선 영역에서의 투과율로 약산인 AA의 약한 산도로 인해 해교가 충분히 일어나지 못해 입자들이 서로 응집되어 큰 응집체들이 생성되므로 투과율이 10% 이하의 낮은 수치를 보였다.
- [0059] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, PC 기재의 투과율은 90%로 가시광선(400~800nm) 영역에서 높은 투과율을 나타낸 반면 AA가 첨가된 알루미늄 졸로 코팅된 도막들은 이보다 낮은 70% 이하의 투과율을 보였는데, 이는 약산인 AA로 인해 입자 사이의 해교가 충분히 일어나지 못해 크기가 큰 응집체의 알루미늄 졸이 제조되므로 투과율이 떨어지는 것으로 판단된다. 그러나 AA 첨가량이 증가할수록 투과율이 증가하는 경향을 보였다.
- [0060] 도 6에 도시된 TEM을 사용해 측정한 결과에서 알 수 있는 바와 같이, AA 첨가량이 각각 a) 0.01 mole, b) 0.05 mole, c) 0.09 mole일 때 모든 시료에서 입자들이 서로 응집되어 큰 응집체를 형성하는 것을 알 수 있었으며, 이로 인해 도 3의 AA가 첨가된 알루미늄 졸들의 평균 입도가 0.38 μ m 이상으로 큰 크기를 보임을 알 수 있었다.
- [0061] 표 2는 AA를 사용하여 제조된 알루미늄 졸의 상태와 이로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다.

표 2

Sample code	State of coating solutions	Pencil hardness	Adhesion
A1	Precipitation	-	-
A3	Precipitation	-	-
A5	Precipitation	3B	2B
A7	Precipitation	4B	3B
A9	Precipitation	HB	3B
N1	Precipitation	-	-
N3	Transparent and stable sol	F	5B
N5	Transparent and stable sol	H	5B
N7	Transparent and stable sol	HB	5B
N9	Transparent and stable sol	5B	5B
H1	Precipitation	-	-
H3	Transparent and stable sol	H	5B
H5	Transparent and stable sol	2H	5B
H7	Transparent and stable sol	H	5B
H9	Transparent and stable sol	F	5B

- [0062]
- [0063] 표 2로부터 알 수 있듯이 AA를 사용하여 얻어진 용액들은 모두 침전이 발생하므로 도 4에서 용액의 투과율이 좋지 못함을 알 수 있으며, AA를 첨가하여 제조된 코팅 도막은 4B에서부터 HB의 좋지 못한 연필경도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 이 시료들은 2B 또는 3B의 좋지 못한 부착력을 보임을 알 수 있었다.
- [0064] 다음에 NA(Nitric acid)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 도 7내지 도 10은 NA 첨가량 변화에 따른 특성을 나타낸다.
- [0065] 도 7은 NA 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입도 분포도이고, 도 8은 NA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄

나 졸의 UV 가시 투과 스펙트럼이고, 도 9는 NA의 첨가량 변화에 따른 코팅 도막의 UV 가시 투과 스펙트럼이며, 도 10은 NA의 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정된 결과를 나타내는 사진이다.

- [0066] 도 7에 도시된 바와 같이, NA를 해교제로 사용 시 NA 첨가량 N1, N3, N5, N7, N9 시료의 평균 입경은 각각 $0.540\mu\text{m}$, $0.220\mu\text{m}$, $0.012\mu\text{m}$, $0.006\mu\text{m}$, $0.004\mu\text{m}$ 로 나타나 해교제로 AA를 사용한 경우에서 $0.38\mu\text{m}$ 에서 $1.12\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타낸 경우보다 크게 입도가 감소하였으며, NA 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 크게 작아지는 경향을 보였다.
- [0067] 또 도 8에 도시된 바와 같이, NA를 해교제로 사용 시에는 NA가 강산이므로 입자 사이의 해교력이 AA 보다 커 입자 사이의 분산이 충분히 일어나므로 투과율이 AA보다 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 NA가 적게 첨가된 N1 시료는 60% 이상의 투과율을 보이는 다른 시료들과는 달리 3% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 또 NA의 첨가량이 증가함에 따라 알루미늄 졸의 입자 크기가 작아지므로 용액의 투과율이 크게 증가함을 알 수 있었다.
- [0068] 도 9에 도시된 코팅 도막의 투과율에서 알 수 있는 바와 같이, 코팅 안 된 PC 기재의 투과율은 90%로 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타내며, NA로 제조된 알루미늄 졸들은 N1 시료를 제외한 모든 조성에서 PC 기재와 비슷한 투과율을 보인 반면에 N1 시료는 60%의 낮은 투과율을 보였다. 이는 소량의 NA 첨가로 인해 해교가 충분히 이뤄지지 않아 알루미늄 졸의 입도가 커지므로 투과율이 감소된 것으로 사료된다.
- [0069] 도 10에 도시된 TEM을 사용해 측정된 결과에서 알 수 있는 바와 같이, NA 첨가량이 도 10의 a) 0.01 mole로 상대적으로 적은 경우에는 AA의 경우와 마찬가지로 입자 사이의 응집이 심해 큰 응집체가 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 NA 첨가량이 도 10의 b) 0.05 mole과 도 10의 c) 0.09 mole로 적당한 경우에는 입자 사이의 응집 현상이 적었으며, NA 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 작아지는 경향을 보였다. 이 결과로부터 NA 첨가량이 증가할수록 해교가 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.
- [0070] 코팅 용액과 코팅 도막의 물성을 나타낸 표 2에서 NA로 제조된 용액들은 NA가 적게 첨가된 N1 시료에서 침전이 발생하였으나, 다른 시료들은 투명하며 안정된 상태를 나타내었다. NA로 제조된 코팅 도막은 5B에서 H의 연필경도를 보여, AA를 사용 시보다 연필경도가 우수하였으며, N5 조성에서 H의 높은 연필경도를 나타내었으며, 이 조성의 경우에는 부착력도 5B로 우수하였다.
- [0071] AIP를 출발물질로 하여 알루미늄 졸을 제조 시, 물을 용매로 사용하는 Yoldas법에는 가수분해 온도가 80°C 이상 일 때 γ -Al₁₀₀H 형태의 베마이트(boehmite) 입자가 형성된다고 알려졌다.
- [0072] 본 발명에서는 Yoldas법과는 달리 알루미늄 졸의 제조 시 용매로 메탄올을 사용하였으며, 여기에 소량의 물을 첨가하여 가수분해 반응을 진행시켰다. 이때, 가수분해 온도를 각각 25°C , 50°C , 65°C 로 변화시켜 가수분해 온도 변화가 생성된 알루미늄 졸의 결정상에 미치는 영향을 조사하였다.
- [0073] 도 11은 표 1의 N5 조성의 시료를 여러 온도에서 가수분해시킨 후 알루미늄 졸의 XRD 패턴을 나타낸다. 즉, 표 1의 N5 조성의 시료를 여러 온도에서 가수분해시킨 후 용매를 휘발시키고 건조시켜 분말화한 후 결정상을 측정 한 결과, 도 11에 도시된 바와 같이, 25°C 에서 가수분해된 알루미늄 졸은 무정형상을 나타낸 반면, 50°C 와 65°C 에서 가수분해된 알루미늄 졸은 베마이트 결정상을 나타나는 것을 확인할 수 있어 Yoldas법에서 보다 더 낮은 온도에서 베마이트 결정상이 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0074] 도 12는 표 1의 N5 시료를 65°C 에서 가수분해시킨 후 건조시켜 얻어진 분말의 FT-IR 스펙트럼이다. 도 12에서 알 수 있는 바와 같이, $3,300\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ 에서의 강하고 넓은 흡수대는 H₂O 분자의 OH 신축진동에 관계되는 것이며, $1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수 피크는 H-O-H 굽힘 진동에 의한 것이며, $1,072\text{ cm}^{-1}$ 에서와 770 cm^{-1} 부근에서의 흡수 피크는 베마이트 결정 내의 Al-OH 굽힘 진동에 의한 것으로 사료된다. 이 결과는 65°C 에서 가수분해된 알루미늄 졸의 결정 구조가 베마이트를 나타냄을 의미하는 것으로 도 11의 XRD 결과와 잘 일치하고 있다.
- [0075] 다음에 HA(Hydrochloric acid)를 해교제로 사용 시 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 도 13 내지 도 16은 NA 첨가량 변화에 따른 특성을 나타낸다.
- [0076] 도 13은 HA 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입도 분포도이고, 도 14는 HA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸의 UV 가시 투과 스펙트럼이고, 도 15는 HA의 첨가량 변화에 따른 코팅 도막의 UV 가시 투과 스펙트럼이며, 도 16은 HA의 첨가량 변화에 따른 알루미늄 졸의 입자 상태를 TEM을 사용해 측정된 결과를 나타내는 사진이다.
- [0077] 도 13에 도시된 바와 같이, HA 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸의 입도 분석 결과, H1, H3, H5, H7, H9

시료의 평균 입도는 각각 $0.630\mu\text{m}$, $0.150\mu\text{m}$, $0.012\mu\text{m}$, $0.008\mu\text{m}$, $0.006\mu\text{m}$ 를 나타냈으며 HA의 첨가량이 증가할수록 평균 입도가 작아지는 경향을 보였다.

[0078] 또 도 14에 도시된 바와 같이, HA의 첨가량을 변화시켜 제조한 알루미늄 졸의 가시광선 영역에서의 투과율로 HA를 해교제로 사용 시에는 HA가 강산이므로 입자 사이의 해교력이 AA보다 커 전반적으로 투과율이 AA를 사용한 시료들 보다는 크게 증가하나, NA 사용 시와는 거의 비슷한 투과율을 보임을 알 수 있었다. 그러나 HA가 적게 첨가된 H1 시료는 해교가 충분히 일어나지 못해 5% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 또한, HA 첨가량이 증가될수록 용액의 투과율이 크게 증가함을 알 수 있었다.

[0079] 도 15에 도시된 바와 같이, HA 첨가량을 변화시켜 제조한 코팅 도막의 투과율에서, H1 시료를 제외한 모든 시료는 가시광선 영역에서 PC 기재와 비슷한 90%의 투과율을 보였다. 반면에 H1 시료는 20% 이하의 낮은 투과율을 보였는데, 이는 소량의 HA의 첨가로 인해 해교가 충분히 이루어지지 않아 큰 입자가 형성되므로 투과율이 떨어진 것으로 사료된다.

[0080] 또한, HA가 상대적으로 도 16의 a)에 도시된 바와 같이 0.01 mole로 적게 첨가된 경우에는 입자 사이의 응집이 심하게 일어나 응집체를 형성한 것을 알 수 있었으나, HA 첨가량이 도 16의 b) 0.05 mole과 도 16의 c) 0.09 mole인 경우에는 해교가 충분히 일어나 입자 사이의 응집이 적었으며, HA 첨가량이 많아질수록 입자 크기가 적어짐을 알 수 있었다.

[0081] 코팅 용액과 코팅 도막의 물성을 나타낸 표 2에서 HA로 제조한 용액들은 HA가 적게 첨가된 H1 시료에서 침전이 발생하였으나, 다른 시료들은 투명하며 안정된 상태를 나타내었다. HA로 제조된 코팅 도막은 F에서 2H의 연필경도를 보여, AA를 사용 시보다 연필경도가 우수하였으며, H5 조성에서 2H의 가장 높은 연필경도를 나타내었으며, 이 조성의 경우에는 부착력도 5B로 우수하였다.

[0082] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 알루미늄 졸을 이용한 코팅 도막의 제조에서는 출발물질인 AIP(aluminum isopropoxide)를 기존의 물이 아닌 메탄올에 용해한 후 소량의 물을 첨가하여 가수분해시켜 제조한 수화물 입자를 다양한 해교제인 초산(AA), 질산(NA), 염산(HA)을 사용하여 해교시켜 알루미늄 졸을 합성하였다. 그 후 이 알루미늄 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 첨가한 후 PC 기재 위에 코팅하고 열경화 시켜 코팅 도막을 제조하였다. 이 과정 중 해교제 종류가 알루미늄 졸 및 코팅 도막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

[0083] 첫째, 25°C , 40°C , 65°C 에서 각각 가수분해하여 제조된 알루미늄 졸을 건조시켜 얻어진 분말을 XRD를 사용해 결정 구조를 조사한 결과 50°C 이상에서 가수분해 시 베마이트 결정이 얻어지므로 YoIdas법을 사용 시의 80°C 보다 더 낮은 온도에서 베마이트 결정상을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

[0084] 둘째, 알루미늄 졸의 제조 시 해교 과정에서 약산인 AA를 첨가하여 제조된 졸은 해교가 충분히 일어나지 못해 $0.38\mu\text{m}$ 이상의 큰 평균 입도를 나타내었으며, 이로 인해 AA를 첨가한 모든 용액에서 침전이 생기므로 안정성에 문제가 있음을 알 수 있었다.

[0085] 셋째, 알루미늄 졸의 제조 시 강산인 NA나 HA를 첨가하여 제조된 졸은 해교가 충분히 일어나 평균 입도가 AA를 첨가 시보다 작았으며, 대부분의 경우 용액의 투과율이 80% 이상으로 높았다.

[0086] 넷째, 알루미늄 졸에 실란커플링제인 GPTMS를 사용하여 코팅 도막을 형성 시, 해교제로서 강산인 염산이나 질산을 사용한 코팅 도막은 H나 2H의 연필경도와 5B의 부착력을 나타내어 우수한 물성을 나타내었다. 반면에 해교제로서 약산인 초산을 사용한 경우에는 HB의 연필경도와 3B의 부착력을 보여 좋지 못한 물성을 나타내었다. 이는 AA를 사용한 경우에는 해교가 충분히 이뤄지지 않아 알루미늄 입자들이 코팅 도막을 제대로 형성하지 못해 물성이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

[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.

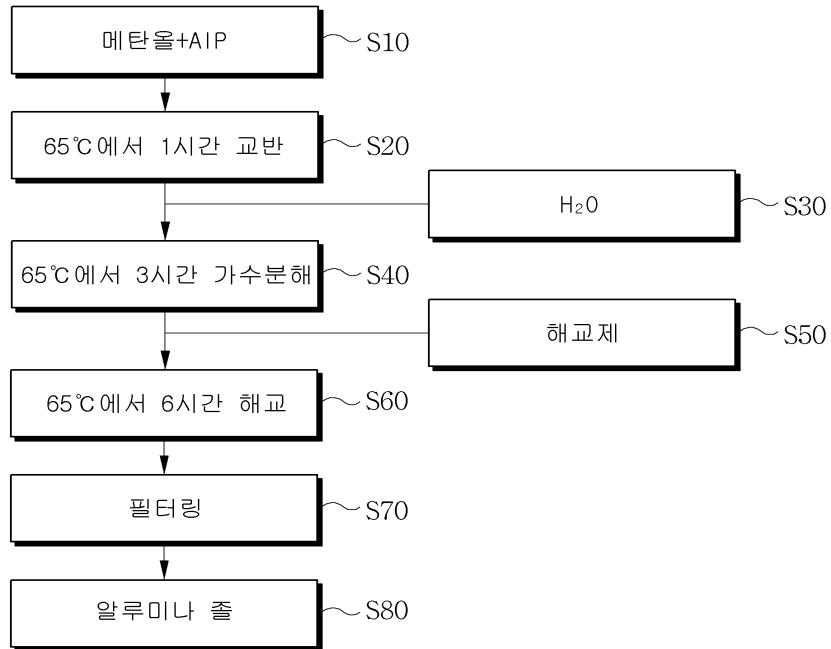
산업상 이용가능성

[0090] 본 발명에 따른 알루미늄 졸을 이용한 코팅 도막 및 그 제조방법을 사용하는 것에 의해 코팅 도막에서 연필경도

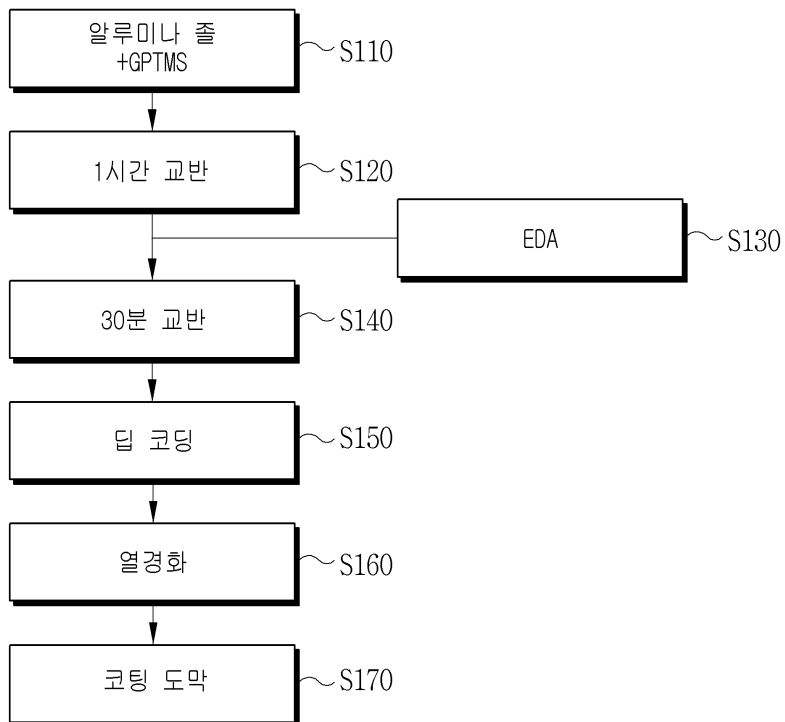
와 부착력이 우수한 물성을 유지할 수 있다.

도면

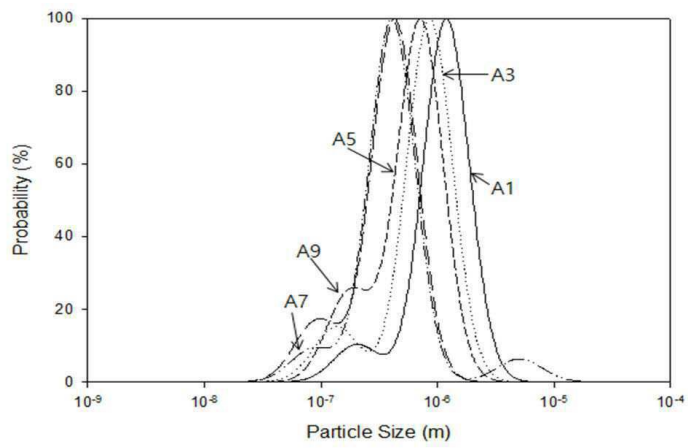
도면1



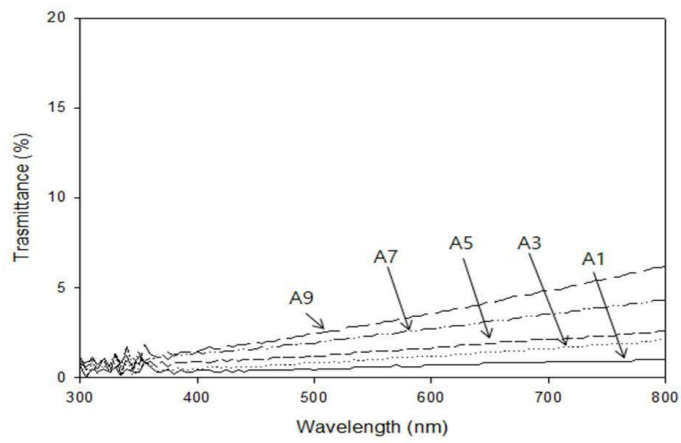
도면2



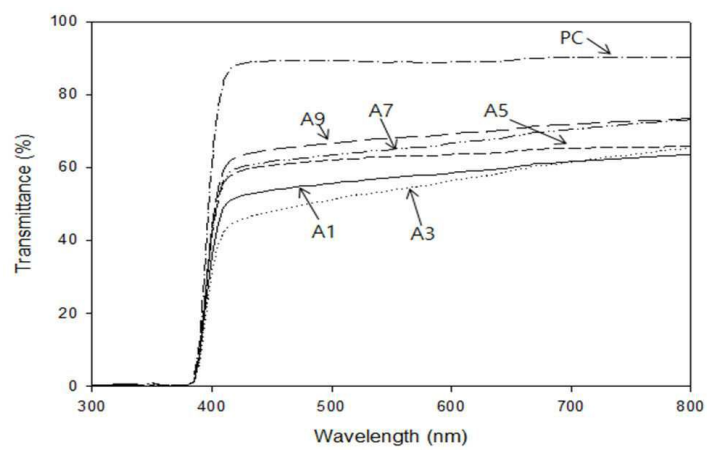
도면3



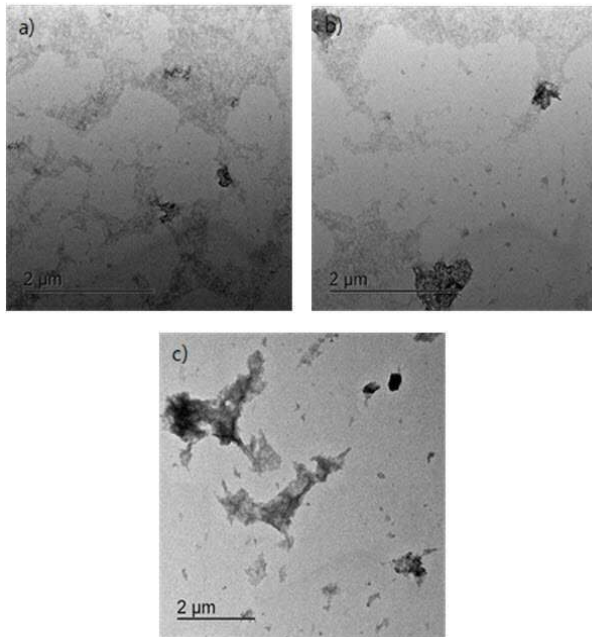
도면4



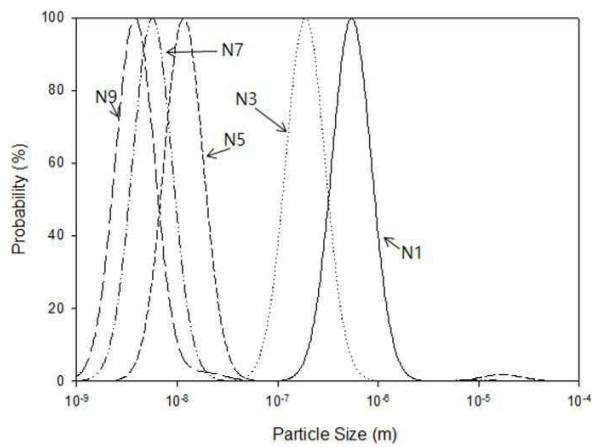
도면5



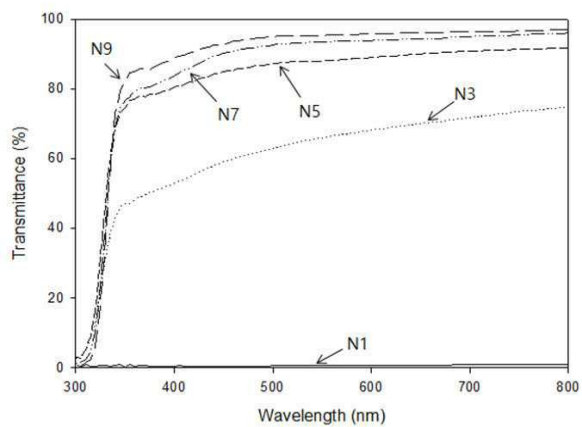
도면6



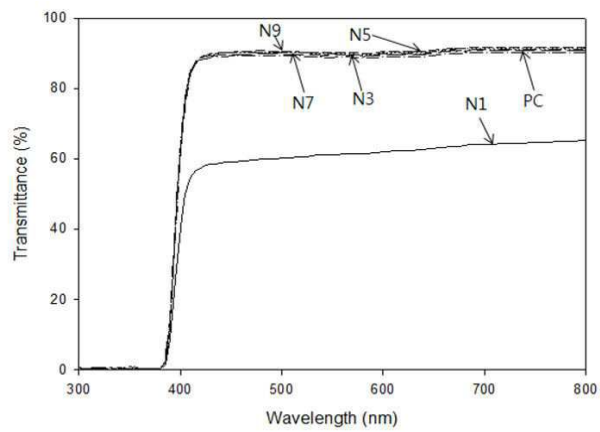
도면7



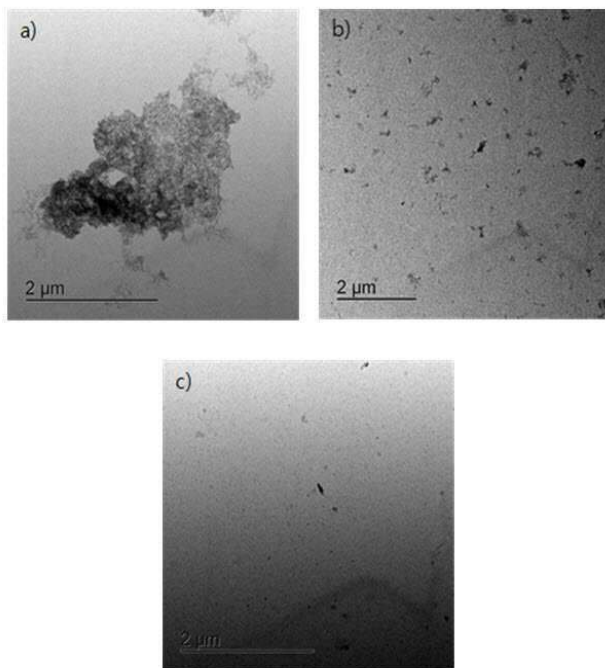
도면8



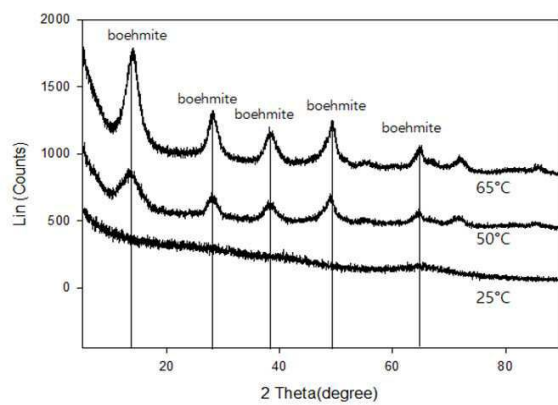
도면9



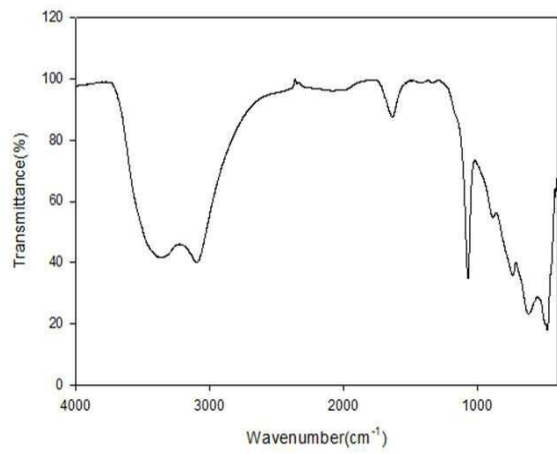
도면10



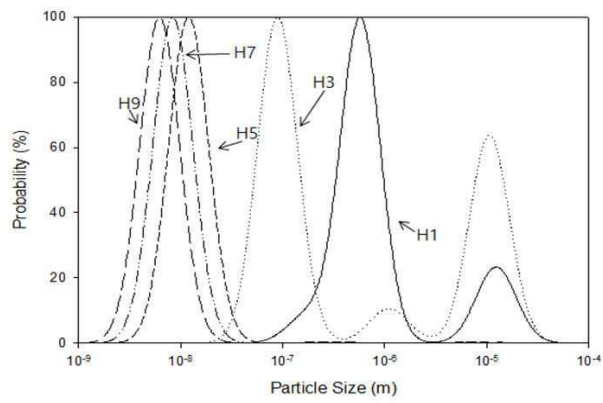
도면11



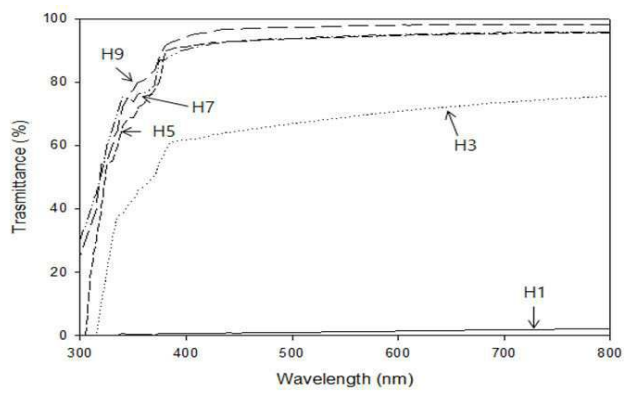
도면12



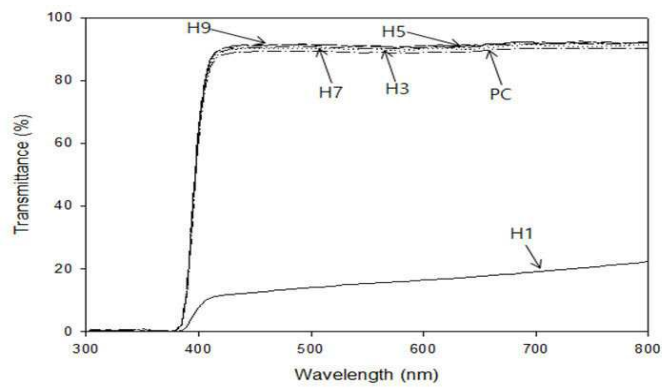
도면13



도면14



도면15



도면16

