



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월06일  
(11) 등록번호 10-1785032  
(24) 등록일자 2017년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 77/14 (2006.01) C08G 77/385 (2006.01)  
C08G 77/392 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)  
C09D 183/06 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 77/14 (2013.01)  
C08G 77/385 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0112358  
(22) 출원일자 2015년08월10일  
심사청구일자 2015년08월10일  
(65) 공개번호 10-2017-0018571  
(43) 공개일자 2017년02월20일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008050549 A  
KR1020120000976 A

(73) 특허권자  
(주)윙프켄  
충청남도 천안시 서북구 직산읍 직산로 136 ,112  
호(충남테크노파크, 정보영상융합센터)  
(72) 발명자  
황하수  
충청남도 천안시 서북구 개목9길 26 ,402(성정  
동)  
(74) 대리인  
한상수

전체 청구항 수 : 총 11 항

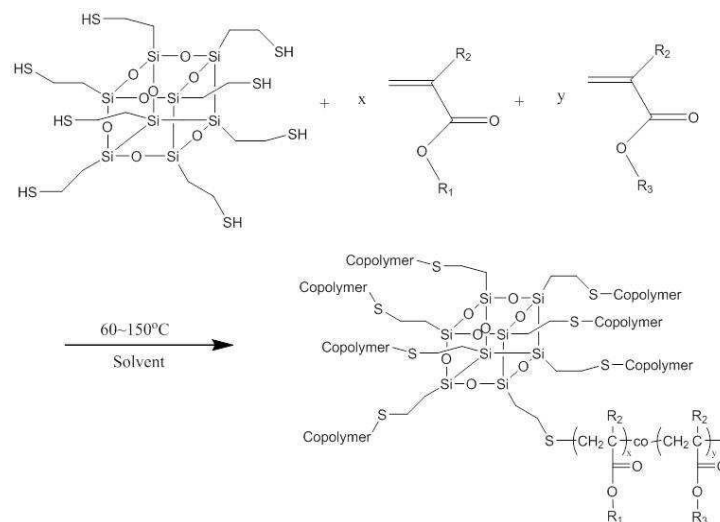
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체 및 이의 제조방법 및 이를 포함하여 발수 및 발유성 표면층을 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명의 일실시예는 티올기가 도입된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산으로 이루어지는 코어 및 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체의 공중합체로 이루어지는 셸을 포함하여 구성되며, 복합체는 2-피롤리돈 또는 ε-카프로락톤과 같은 촉매 하에 티올기가 도입된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산을 개시제로하여 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체의 중합반응을 수행하는 단계로 제조되는 것을 특징으로 한다. 또한, 복합체를 포함하는 코팅용 조성물을 기재에 코팅하여 표면층을 형성하는 경우, 우수한 발수 및 발유 특성을 부여할 수 있으며, 기재의 투과도를 저해하지 않아 투명한 표면층을 제공할 수 있다는 효과를 갖는다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C08G 77/392* (2013.01)

*C08L 83/06* (2013.01)

*C09D 183/06* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2405139

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 창업성장기술개발사업-1인창조기업과제

연구과제명 강화글래스 표면의 지문방지 코팅을 위한 결사슬 달린 불소계 실란의 제조

기 여 율 1/1

주관기관 (주)옴프캠

연구기간 2016.08.22 ~ 2017.08.21

---

명세서

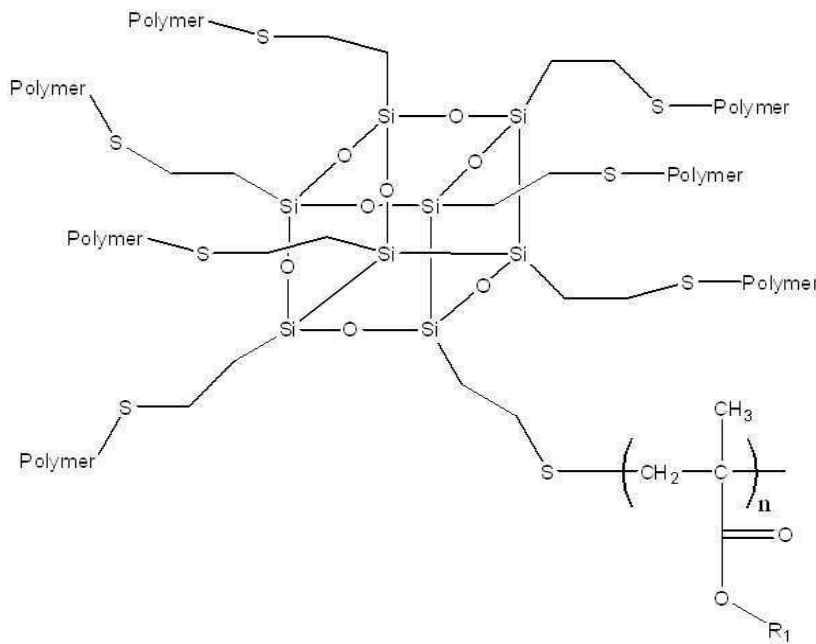
청구범위

청구항 1

발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체에 있어서,

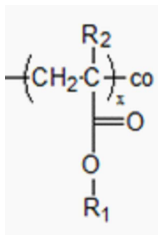
폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS)으로 이루어지는 코어 및 부분 불소계 중합체로 이루어지는 셸을 포함하여 구성되며, 하기 화학식1로 표시되는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체:

[화학식1]



(상기 화학식1에서 polymer는 하기 화학식2로 표시되며,

[화학식2]



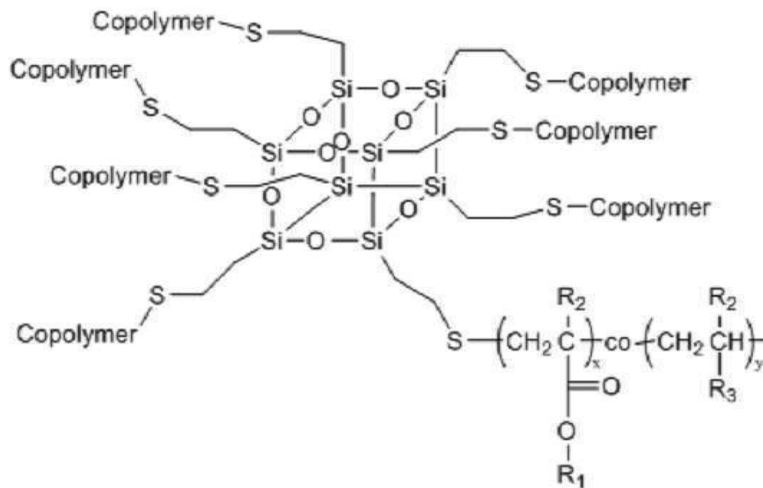
R<sub>1</sub>은 CH<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이며, n 및 x는 각각 1 이상의 정수이다).

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 부분 불소계 중합체는 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체의 공중합체이고, 하기 화학식3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체:

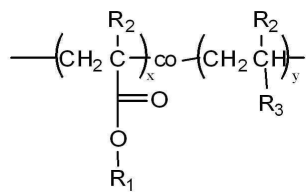
[화학식3]



(상기 화학식3에서 copolymer는 하기 화학식4로 표시되며,

R<sub>1</sub>은 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이며, R<sub>3</sub>는 COOCH<sub>3</sub>이며, x 및 y는 각각 1 이상의 정수이다).

[화학식4]



### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항2의 POSS/부분 불소계 중합체를 제조하는 방법에 있어서,

- i) 티올기가 도입된 POSS를 제조하는 단계;
  - ii) 상기 티올기가 도입된 POSS를 용매에 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계;
  - iii) 상기 제1용액에 2-피롤리돈 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매를 첨가하여 중합반응을 개시하는 단계;
  - iv) 상기 iii) 단계의 용액에 기능성 단량체를 첨가하여 중합반응을 수행하는 단계;
- 상기 중합반응을 종료시킨 후, 미반응물 및 용매를 제거하고 건조시키는 단계;
- 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법.

### 청구항 4

청구항3에 있어서,

상기 티올기가 도입된 POSS를 제조하는 단계는,

(3-메르캅토프로필)트리메톡시실란을 메탄올 또는 에탄올에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계;

상기 제2용액에 산촉매가 용해된 수용액을 첨가하고 교반하며 70 내지 90℃에서 30 내지 40 시간 동안 반응시키는 단계;

반응을 종료시킨 후, 미반응물 및 용매를 제거하고 침전물을 건조시키는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법.

**청구항 5**

청구항3에 있어서,

상기 용매는 TFT, 톨루엔, 클로로포름, 이산화탄소계 용매 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법.

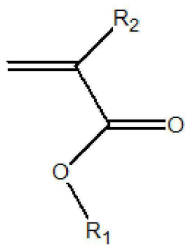
**청구항 6**

청구항 3에 있어서,

상기 iv) 단계에 첨가되는 상기 기능성 단량체는,

하기 화학식5로 표시되는 불소계 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법:

[화학식 5]



(상기 화학식5에서, R<sub>1</sub>은 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이다).

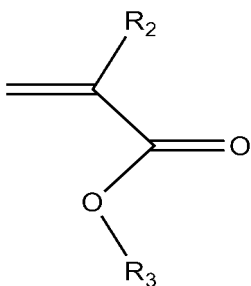
**청구항 7**

청구항6에 있어서,

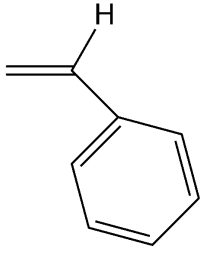
상기 iv) 단계에 첨가되는 상기 기능성 단량체는,

하기 화학식6 또는 화학식7로 표시되는 탄화수소계 단량체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법:

[화학식6]



[화학식7]



(상기 화학식6에서, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 CH<sub>3</sub>이다).

### 청구항 8

청구항3에 있어서,

상기 iv) 단계는 60 내지 130℃에서 5 내지 48시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법.

### 청구항 9

청구항3에 있어서,

상기 티올기가 도입된 POSS와 상기 기능성 단량체는 1:40 내지 1:200의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법.

### 청구항 10

청구항1 또는 청구항 2의 POSS/부분 불소계 중합체를 포함하여 제조되는 발수 및 발유 코팅용 조성물을 코팅방법을 통하여 유리판 상에 코팅하고, 코팅된 유리판을 100 내지 140℃의 온도로 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 표면층의 제조방법.

### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 코팅방법은 스프레이코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 닥터블레이드 코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그라비에 코팅(gravier coating), 슬롯다이코팅(slot-die coating) 중 적어도 어느 하나의 방법으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 표면층의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술분야

본 발명은 발수 및 발유 성능이 부여된 물질의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리히드랄 올리고머 및 실세스퀴옥산(POSS)의 작용기로부터 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체를 중합하고 이를 다양한 방법으로 기재에 피복함으로써 물과 기름이 침투할 수 없는 표면층을 형성하는 법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0001]

- [0002] 모든 물질과 물질 사이에는 경계가 존재하고 이들 경계간의 에너지를 계면 에너지라고 하며 이러한 계면에너지는 물질의 고유 특성 중 하나이다. 예를 들면 물과 기름은 서로 섞이지 않으며 물과 기름이 맞닿은 면은 물과 기름간의 계면이 형성된다. 또한 공기 중의 물방울은 물과 대기간의 즉, 액체와 기체간의 계면이 형성되어 있다. 이와 같은 계면에너지는 다양한 방법으로 조절가능하며 그 대표적인 예로 물과 기름을 섞이게 하는 계면활성제가 있다.
- [0003] 일반적으로 모든 물질은 각각 고유의 표면에너지를 가지며 이는 임의의 액체나 고체 기재에 접촉할 때 액체와 고체 간의 접촉각이 형성되게 되는 원인이 된다. 여기서 액체란 물 또는 기름과 같이 자유롭게 유동하고 일정한 형태를 가지지 않는 물질을 의미하는데, 이하에서는 상기 액체 중에서 가장 대표적인 물을 기준으로 설명한다.
- [0004] 고체의 표면은 접촉각의 크기가 150도 보다 크면 물체 표면 위의 물의 액적이 구의 형태에 가까워져 표면과 닿는 면적이 줄고 이로 인해 물체표면이 젖지 않고 물방울이 쉽게 굴러 떨어지는 소수성을 나타낸다. 자연계에서 이러한 현상을 쉽게 찾아 볼 수 있는데 그 예로는 연꽃잎의 표면, 소금쟁이의 다리, 나비의 날개, 게코 도마뱀의 발바닥 등이 있다. 이들 자연계의 표면은 물이 각 표면에 접촉하였을 때 150도 이상의 접촉각이 형성되며 이로 인해 대표적인 예로 연꽃 잎 표면에 물방울이 떨어졌을 경우 표면이 젖지 않고 굴러 떨어지는 현상을 나타내며 이를 연꽃잎 효과(Lotus effect)라 한다. 소금쟁이가 물에 뜨는 현상도 소금쟁이의 다리가 소수성이 큰 구조를 가지고 있기 때문이다. 이와 유사한 정의로 초발유성이란 물 이외의 기름과 같은 액체가 고체 표면을 적시지 않고 그 접촉각이 120도 이상이 되는 것을 의미한다.
- [0005] 한편, 규소골격의 플라스틱 재료는 한층 더 고도의 성능을 실현할 수 있는 가능성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 실세스퀴옥산(silsesquioxane)은 규소원자에 대한 산소원자의 비율이 1.5 인 실리콘(silicone) 화합물로 실험식이  $\text{RSiO}_{3/2}$  (여기서, R은 수소 또는 알킬, 알켄, 알릴, 알릴렌기)이다. 실세스퀴옥산은 내열성이 우수하기 때문에, 반도체의 절연 보호막이나 층간 절연막 등의 내열재료로서 널리 이용되고 있으며, 실세스퀴옥산은 일반 고분자들과의 공중합이 가능한 합성의 편이성 및 열적, 기계적, 전기적 특성이 우수하며, 항공우주, 살균제, 광학 재료, 미소전자 공학재료, 반도체 재료, 화장품, 촉매과학 물질 등 다양한 분야에서 활용되고 있는 물질이다.
- [0006] 통상,  $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$ 으로 나타내어지는 폴리실세스퀴옥산 (Polysilsequioxane, PSSQ)은 크게 나누어 바스켓형, 사다리형, 랜덤형의 3종류로 분류될 수 있다. 그 중에서도, 바스켓형 폴리실세스퀴옥산은 (완전 축합형 POSS)은 분자구조가 명확하고, 구조적 특징으로 골격이 단단한 무기입자의 성질을 가짐과 동시에 나노 사이즈 크기로 유기용매와 친화력을 가지고 있어 고분자 복합소재 및 무기 첨가제등으로도 사용이 가능하다.
- [0007] 최근 스마트폰, 태블릿 PC 등과 같이 손가락을 사용하는 터치패널이 일상생활 및 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 이들 기기의 터치패널의 표면은 손, 손가락 등과 같은 피부와의 접촉시 지문 및 얼룩이 남게 되는데 이는 체내에서 분비되는 지질성분에 의한 것이다. 이러한 지질(기름성분)이 터치패널의 표면에 쉽게 부착되는 이유는 터치패널에 사용되는 강화글래스의 표면에너지가 높아 발생하는 현상이다. 이러한 오염은 디스플레이의 시인성을 저하시켜 사용자의 사용상 불편함을 발생시키고 뿐만 아니라 터치스크린상에 입력하는 지문, 보안 패턴 등이 노출될 수 있는 보안상의 문제도 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 내지문 필름, 내지문 코팅, 방오코팅 등 다양한 기술이 개발되고 있다. 이러한 내지문 필름, 내지문 코팅, 방오코팅 등을 구현하기 위해서 투명한 발수-발유 코팅 기술이 중요하며 본원 발명에서 이 기술에 대한 내용을 제공한다.
- [0008] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2003-0045191호(발명의 명칭: " 발수, 발유 및 내오염성 코팅 조성물, 이하 종래기술1이라 한다.)는 플루오로지방족기를 함유하는 불포화 에스테르 단량체 및 불포화 실란 단량체를 포함하여 이루어지는 단량체를 공중합시켜 얻은 공중합체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 기술을 개시한 바 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) KR 10-2003-0045191

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 티올 작용기(-SH)가 구비된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS)을 제조하고, 이를 개시제로 활용하여 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체를 2-피롤리돈 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 균으로부터 선택되는 촉매 하에서 중합반응을 수행함으로써 발수 및 발유 특성을 가지는 POSS/중합체로 이루어지는 코어-셸 구조의 복합체를 제조하고 이를 기재에 피복함으로써 기존의 기재에 발수 및 발유 특성을 부여하는 것을 목적으로 한다. 또한, 다양한 최종 피복된 표면은 가시광선에 대한 투과도를 저하시키지 않고 투명한 피복층을 제공하여 유리를 포함하여 투명성이 요구되는 다양한 분야에 적용하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 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.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 티올 실란을 알코올계 용매, 물 및 산 촉매 하에서 가수분해 및 축중합하여 티올기가 도입된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산을 제조하고, 이로부터 발수 및 발유 특성을 가지는 불소계 단량체 및 탄화수소계 단량체의 공중합물이 그래프팅되어 코어-셸 구조를 가지는 복합체를 제조하는 방법 및 상기 단계로 제조되는 POSS/부분 불소계 중합체를 제공한다. 또한, 본 발명의 일실시예에서 불소계 단량체 및 탄화수소계 단량체는 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산에 도입된 티올 작용기와 2-피롤리돈 또는 ε-카프로락톤 촉매에 의해 개시된 티올 라디칼에 의해 중합반응이 수행되는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명은 티올과 2-피롤리돈 또는 ε-카프로락톤에 의한 개시반응을 이용한 POSS/중합체로 구성된 코어/셸 복합체의 제조 방법에 관한 것이다. 제조된 POSS/중합체는 유기 용매에 잘 녹으며 투명한 기재에 코팅하였을 때 투명성을 저해 하지 않는다. 본 발명에 따른 POSS/중합체는 POSS에 도입된 티올기에 불소계 단량체 및 탄화수소계 단량체를 공중합시켜 제조될 수 있으며, 탄화수소계 유기용매, 불소계 용매, 액체 및 초임계 이산화탄소 등에 높은 용해도를 가지며 이들 용매를 이용한 스프레이, Dip, 스핀 코팅 다양한 코팅 방법에 의한 도포가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 POSS/중합체를 포함하는 발수 및 발유성 코팅을 위한 코팅제 조성물을 코팅한 유리는 수접촉각(Water CA)이 130° 내지 150°, 기름(hexadecane) 접촉각(Oil CA)이 110 내지 140° 인 양호한 측정치를 갖는다.

[0014] 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**

- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 티올기가 도입된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS-SH)을 제조하는 반응식이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 발수 및 발유 특성을 가지는 POSS/부분 불소계 중합체로 이루어지는 코어셸 복합체를 제조하는 반응식이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS-SH의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 POSS-SH의 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 POSS-SH의 <sup>29</sup>Si NMR 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS-Polymethylmethacrylate의 구조식 및 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Polyperfluorodecylmethacrylate 의 구조식 및 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)의 구조식이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:40) 복합



체의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:200) 복합체의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-styrene) 복합체의 구조식이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-styrene)의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 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.

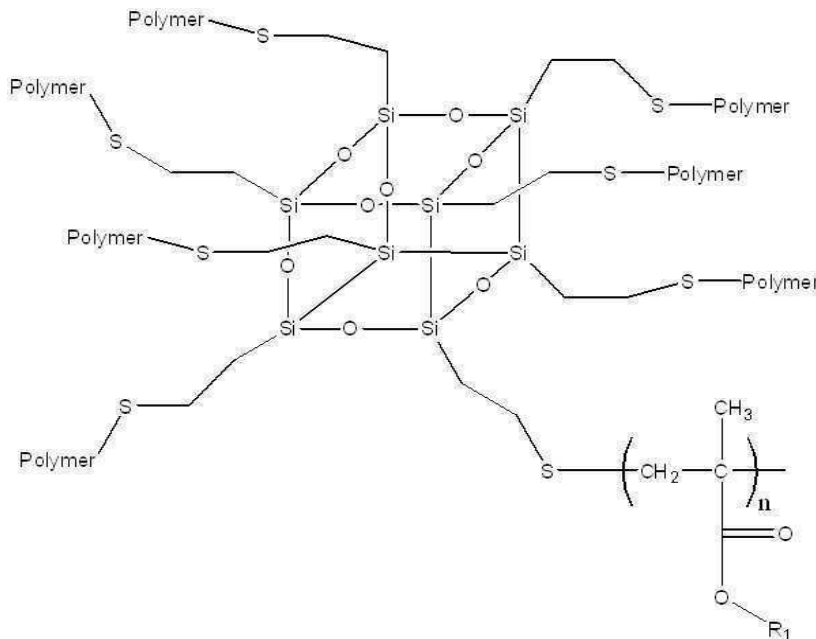
[0017] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0018] 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.

[0019] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

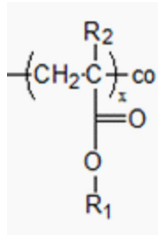
본 발명은 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체에 있어서, 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS)으로 이루어지는 코어 및 부분 불소계 중합체로 이루어지는 셸을 포함하여 구성되며, 하기 화학식1로 표시되는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체를 제공한다.

[화학식1]



(상기 화학식1에서 polymer는 하기 화학식2로 표시되며,

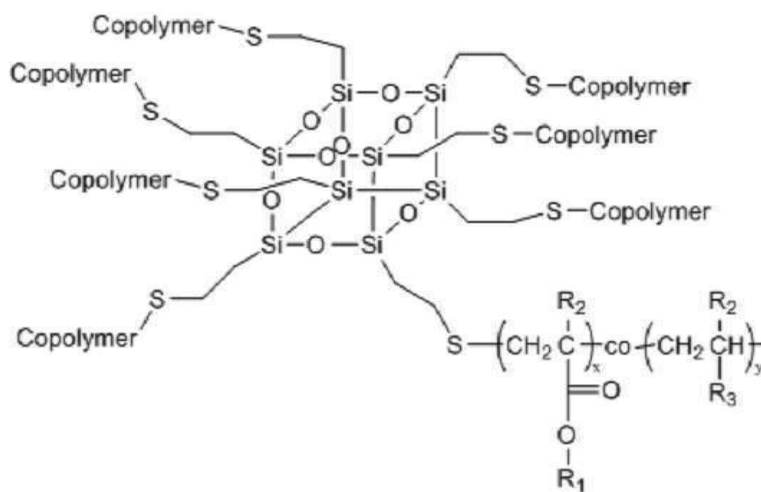
[화학식2]



R<sub>1</sub>은 CH<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이며, n 및 x는 각각 1 이상의 정수이다).

또한, 상기 부분 불소계 중합체는 상기 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체의 공중합체이고, 하기 화학식3으로 표시되는 것을 특징으로 한다.

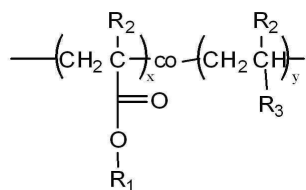
[화학식3]



(상기 화학식3에서 copolymer는 하기 화학식4로 표시되며,

R<sub>1</sub>은 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이며, R<sub>3</sub>는 COOCH<sub>3</sub>이며, x 및 y는 각각 1 이상의 정수이다).

[화학식4]



또한, 본 발명은 상술한 POSS/부분 불소계 중합체를 제조하는 방법에 있어서,

- i) 티올기가 도입된 POSS를 제조하는 단계;
  - ii) 상기 티올기가 도입된 POSS를 용매에 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계;
  - iii) 상기 제1용액에 2-피롤리돈 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매를 첨가하여 중합반응을 개시하는 단계;
  - iv) 상기 iii) 단계의 용액에 기능성 단량체를 첨가하여 중합반응을 수행하는 단계;
- 상기 중합반응을 종료시킨 후, 미반응물 및 용매를 제거하고 건조시키는 단계;
- 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 POSS/부분 불소계 중합체의 제조방법을

제공한다.

상기 티올기가 도입된 POSS를 제조하는 단계는,

(3-메르캅토프로필)트리메톡시실란을 메탄올 또는 에탄올에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계;

상기 제2용액에 산촉매가 용해된 수용액을 첨가하고 교반하며 70 내지 90℃에서 30 내지 40 시간 동안 반응시키는 단계;

반응을 종료시킨 후, 미반응물 및 용매를 제거하고 침전물을 건조시키는 단계;

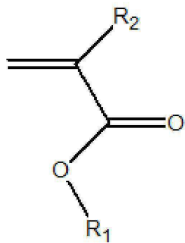
를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

상기 용매는 TFT, 톨루엔, 클로로포름, 이산화탄소계 용매 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 iv) 단계에 첨가되는 상기 기능성 단량체는,

하기 화학식5로 표시되는 불소계 단량체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 5]

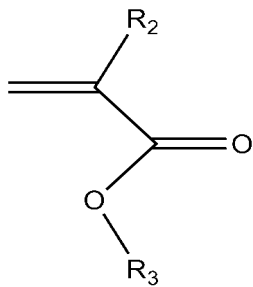


(상기 화학식5에서, R<sub>1</sub>은 CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>이고, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이다).

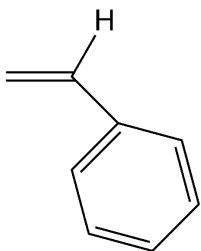
상기 iv) 단계에 첨가되는 상기 기능성 단량체는,

하기 화학식6 또는 화학식7로 표시되는 탄화수소계 단량체를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식6]



[화학식7]



(상기 화학식6에서, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 CH<sub>3</sub>이다).

상기 iv) 단계는 60 내지 130℃에서 5 내지 48시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

상기 티올기가 도입된 POSS와 상기 기능성 단량체는 1:40 내지 1:200의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 상술한 POSS/부분 불소계 중합체를 포함하여 제조되는 발수 및 발유 코팅용 조성물을 코팅방법을 통하여 유리판 상에 코팅하고, 코팅된 유리판을 100 내지 140℃의 온도로 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발수 및 발유 특성을 갖는 표면층의 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 코팅방법은 스프레이코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 닥터블레이드 코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그래비에 코팅(gravier coating), 슬롯다이코팅(slot-die coating) 중 적어도 어느 하나의 방법으로 코팅하는 것을 특징으로 한다.

도1은 본 발명의 일실시예에 의한 티올기가 도입된 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS)을 제조하는 방법을 나타내는 반응식이고, 도2는 본 발명의 일실시예에 의한 POSS/부분 불소계 중합체 코어/셀 입자의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 이하, 도1 및 도2를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 기능성 실란 중 하나인 티올 실란을 가수분해 및 축중합시켜 티올기를 구비하는 폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS-SH)을 제조하고, 티올기로부터 불소계 단량체를 중합시키거나, 불소계 단량체와 탄화수소계 단량체를 공중합시켜 발수 및 발유 특성을 가지는 POSS/부분 불소계 중합체 코어/셀 입자를 제조할 수 있다. 발수 및 발유 특성을 가지는 POSS/부분 불소계 중합체 코어/셀 입자는 코팅용 조성물로 제조되어 기존 기재의 표면에 발수 및 발유 성능을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 가시광선에 대한 투과도가 우수한 메틸메타크릴레이트기를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 투명한 발수 및 발유 표면층을 제공하게 된다.

[0021] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/부분 불소계 중합체 입자의 제조방법을 단계별로 상술하는 방식으로 설명하도록 한다.

[0022] 첫째, 티올기가 도입된 POSS를 제조하는 단계이다. 티올기는 다양한 유기물 또는 무기계 금속의 결합을 용이하게 할 수 있으며, 본 발명에서는 부분 불소계 도입을 위하여 티올기를 구비하는 POSS를 제조하였다. 티올기가 도입된 POSS는 기능성 실란인 (3-메르카프토프로필)트리메톡시실란을 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올계 용매에 용해시키고, 산 촉매가 용해된 수용액을 첨가하여 70 내지 90℃의 온도로 30 내지 40시간 동안 반응시켜 제조될 수 있다. (3-메르카프토프로필)트리메톡시실란은 물과 알코올이 혼합된 용매 및 촉매의 존재 하에서 가수분해 및 축중합하여 POSS-SH가 형성된다.

[0023] 둘째, POSS-SH를 용매에 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계이다. 이때, 용매는 TFT, 클로로포름, 톨루엔 및 이산화탄소계 용매 중 1종 이상을 사용할 수 있으며, 교반하며 균일하게 혼합하는 것이 바람직할 수 있다.

[0024] 셋째, 2-피롤리돈 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매를 첨가하여 중합반응을 개시하는 단계이다. POSS-SH는 2-피롤리돈 및 ε-카프로락톤으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매를 첨가함으로써 티올 라디칼을 형성하여 중합반응의 개시제로 작용한다. 또한, 라디칼을 형성하여 반응을 개시하기 위하여 60 내지 90℃에서 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 온도가 60℃ 온도 미만인 경우, 라디칼이 형성되기 어렵고, 90℃를 초과하는 경우 반응열을 제어하기 곤란할 수 있고, 부반응을 유발할 수 있기 때문에 바람직하지 않을 수 있다.

[0025] 넷째, 기능성 단량체를 첨가하여 중합반응을 수행하는 단계이다. 기능성 단량체는 불소계 단량체만 포함하거나, 탄화수소계 단량체를 더 포함할 수 있다. 촉매에 의해 라디칼을 갖는 POSS-SH는 상기 기능성 단량체를 부가하여 중합체를 형성한다. 또한 촉매는 중합체를 형성하는 반응 중에 라디칼을 포집하여 휴면종을 형성함으로써 중합 반응을 제어할 수 있다. 또한, 이 단계는 60 내지 130℃에서 5 내지 48시간 동안 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 60℃ 미만에서 반응을 수행하는 경우, 중합반응에 소요되는 시간이 과도하게 길어져 반응효율이 저하될 수 있으며, 130℃를 초과하는 경우에는 부반응을 수반할 수 있으며, 반응 후 열을 제거하기 곤란한 문제점을 초래할 수 있다.

[0026] 다섯째, 중합반응을 종료시킨 후, 미반응물 및 용매를 제거하고 건조시키는 단계이다. 이때 메탄올이나 에탄올과 같은 용매를 사용하여 수회 세척하는 것이 바람직하며 건조 후 분말상의 생성물을 수득할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일실시예에 따른 제조단계를 통해 제조되는 POSS/부분 불소계 중합체는 코팅용 조성물로 제공될 수 있다. 코팅용 조성물은 유리기판에 스프레이코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그래비에 코팅(gravier coating), 슬롯다이코팅(slot-die coating) 중 적어도 어느 하나의 방법으로 코팅되고, 100 내지 140℃의 온도로 건조시킴으로써 발수 및 발유 특성을 갖는 표면층을 형성할 수 있다.

- [0028] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 기재한다.
- [0029] [실시예1]
- [0030] <폴리히드랄올리고머릭실세스퀴옥산(POSS-SH)의 제조>
- [0031] (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane 15 mL와 37% 농도의 HCl 수용액30 mL 를 360mL의 메탄올에 녹인 후 질소 분위기 하에서 교반한다. 용액을 90°C의 온도에서 36시간 동안 반응시킨다. 다음으로, 저온의 메탄올에 넣어 반응열을 제거하면서 반응을 종결시킨다. 저온의 메탄올을 이용하여 미반응 물질을 제거하는 단계를 수차례 반복하고, 침전물을 진공 건조시켜 POSS-SH를 66%의 수율로 회수하였다. (이와 관련하여서는 도1에 도시된 반응식을 참조한다.) 생성물의 구조를 분석하기 위하여  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR 분석을 수행하였으며, T<sup>3</sup> 구조가 명확하게 형성되었음을 확인하였다. 상기 NMR 분석 결과는 도3 내지 도5에 기재하였다.
- [0032] <POSS/Polymethylmethacrylate 복합체의 합성>
- [0033] POSS-SH(0.2 g), MMA(8.14 g), 2-Pyrrolidinone(0.6 g)을 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기를 조성한 후 120°C에서 17시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 생성된 액상을 메탄올에 넣어 침전 시킨 후 침전물을 진공 건조하여 6.14g의 생성물을 회수 하였다. 생성물의 구조를 분석하기 위하여  $^1\text{H}$  NMR 분석을 수행하였으며, 상기 POSS-Polymethylmethacrylate의 구조식 및  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 도6에 기재하였다. 분석결과는 다음과 같다.
- [0034] ;  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz);  $\delta$  = 3.59 (s, -O-CH<sub>3</sub>), 2.45~2.65ppm (-S-CH<sub>2</sub>-), 0.7~2.1ppm (PMMA back born)
- [0035] [실시예2]
- [0036] <POSS/Polyperfluorodecylmethacrylate 복합체의 합성>
- [0037] 상기 실시예1과 동일한 방법으로 제조된POSS-SH(0.2g), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate(12.5g), 2-Pyrrolidinone(0.6g), trifluorotoluene(5g)을 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기를 조성한 후 120°C에서 17시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 생성된 액상을 메탄올에 넣어 침전시킨 후 침전물을 진공 건조하여 8.5g의 생성물을 회수하였다. 생성물의 구조를 분석하기 위하여  $^1\text{H}$  NMR 분석을 수행하였으며, 이를 통하여 POSS/Polyperfluorodecylmethacrylate이 생성되었음을 확인하였다. 상기 POSS/Polyperfluorodecylmethacrylate의 구조식 및  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼은 도 7에 기재하였으며, NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- [0038] ;  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz);  $\delta$  = 4.45 (-O-CH<sub>2</sub>-), 2.6ppm (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 0.8~2.4ppm (Polymer back born)
- [0039] 이하에서 제조되는 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)는 POSS-SH와 단량체 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate, methylmethacrylate)를 1:40과 1:200으로 무게비를 달리하여 제조하였다. 상기 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)의 일반식은 도 8을 참조한다.
- [0040] [실시예3]
- [0041] <POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:40) 복합체의 합성>
- [0042] 실시예1에 따라 제조된POSS-SH(0.2g), methylmethacrylate(0.6g), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-

Heptadecafluorodecyl methacrylate (1.4g), 2-Pyrrolidinone (0.6g), TFT(trifluorotoluene) (2g)을 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기를 조성한 후 120°C에서 17시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 생성된 액상을 메탄올에 넣어 침전 시킨 후 침전물을 진공 건조하여 1.5g의 생성물을 회수 하였다. 생성물의 구조를 분석하기 위하여 <sup>1</sup>H NMR 분석을 수행하였으며, 이를 통하여 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:40)이 생성되었음을 확인하였다. 상기 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 도 9에 기재하였으며, NMR 분석 결과는 다음과 같다.

[0043] ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz); δ = 4.3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), δ = 3.65 (-O-CH<sub>3</sub>), 2.6ppm (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 0.5~1.8ppm (Polymer back born)

[0044] [실시예4]

[0045] <POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:200) 복합체의 합성>

[0046] 실시예1에 따라 제조된 POSS-SH(0.04g), methylmethacrylate(0.6g), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate(1.4g), 2-Pyrrolidinone (0.16g), trifluorotoluene(TFT)(2g)을 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기를 조성한 후 120°C에서 17시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 생성된 액상을 메탄올에 넣어 침전 시킨 후 침전물을 진공 건조하여 1.4g의 생성물을 회수 하였다. 생성물의 구조를 분석하기 위하여 <sup>1</sup>H NMR 분석을 수행하였으며, 이를 통하여 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)이 생성 되었음을 확인하였다. 상기 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-methylmethacrylate)(1:200)의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 도 10에 기재하였으며, NMR 분석 결과는 다음과 같다.

[0047] ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz); δ = 4.3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), δ = 3.65 (-O-CH<sub>3</sub>), 2.6ppm (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 0.5~1.8ppm (Polymer back born)

[0048] [실시예5]

[0049] <POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-styrene) 복합체의 합성>

[0050] 실시예1에 따라 제조된 POSS-SH(0.2g), styrene(0.6g), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate(1.4g), 2-Pyrrolidinone(0.6g), trifluorotoluene(2g)을 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기를 조성한 후 120°C에서 17시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 생성된 액상을 메탄올에 넣어 침전 시킨 후 침전물을 진공 건조하여 1.5g의 생성물을 회수 하였다. 생성물의 구조를 분석하기 위하여 <sup>1</sup>H NMR 분석을 수행하였으며, 이를 통하여 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-styrene)이 생성 되었음을 확인하였다. 상기 POSS/Poly(perfluorodecylmethacrylate-co-styrene)의 구조식을 도11에 이의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 도 12에 기재하였으며, NMR 분석 결과는 다음과 같다.

[0051] ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz); δ = 7.08~7.51 (benzyl group), δ = 4.52 (-O-CH<sub>2</sub>-), 2.6ppm (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 1.8ppm (CH<sub>2</sub>-CH-Benzyl), 1.3ppm (Benzyl-CH-)

[0052] 이하에서는 상기 실시예1 내지 실시예5에 따라 제조된 복합체의 발수 및 발유 특성을 평가하기 위하여, 복합체를 포함하는 코팅용 조성물을 제조하고 이를 이용하여 발수 및 발유 표면층을 형성하는 실시예를 기재한다.

[0053] [실시예6]

[0054] 실시예1에 따라 제조된 복합체의 수접촉각 및 기름접촉각을 측정하기 위하여, 상기 복합체를 TFT에 2wt% 농도로 용해시킨 후, 세척된 강화글래스의 표면에 3mm/sec의 속도로 딥코팅한 후, 120°C의 건조오븐에서 30분간 건조시

켰다.

[0055] [실시예7]

[0056] 실시예2에 따라 제조된 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법 및 조건으로 발수 및 발유 표면층을 형성하였다.

[0057] [실시예8]

[0058] 실시예3에 따라 제조된 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법 및 조건으로 발수 및 발유 표면층을 형성하였다.

[0059] [실시예9]

[0060] 실시예4에 따라 제조된 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법 및 조건으로 발수 및 발유 표면층을 형성하였다.

[0061] [실시예10]

[0062] 실시예5에 따라 제조된 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법 및 조건으로 발수 및 발유 표면층을 형성하였다.

[0063] [비교예1]

[0064] 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate 1.4g과 methylmethacrylate 0.6g, 개시제인 AIBN 0.02g 및 용매 Trifluorotoluene 4g을 혼합하여 개시제와 단량체를 용매에 완전히 용해시키고, 65°C에서6시간 동안 중합시켰다. 반응을 종료시킨 후, 용매를 제거하여 흰색 고체 형태의 불소 수지 공중합체를 제조하였으며, 이를 사용하는 것을 제외하고는 실시예7과 동일한 방법 및 조건으로 발수 및 발유 표면층을 형성하였다.

[0065] [실험예]

[0066] 실시예 6 내지 실시예10 및 비교예1에 따라 제조된 표면층에 발수 및 발유 표면층에 물을 떨어뜨려 수접촉각을 측정하였으며, hexadecane을 떨어뜨려 기름접촉각을 측정하였으며, 이의 결과를 표1에 기재하였다.

표 1

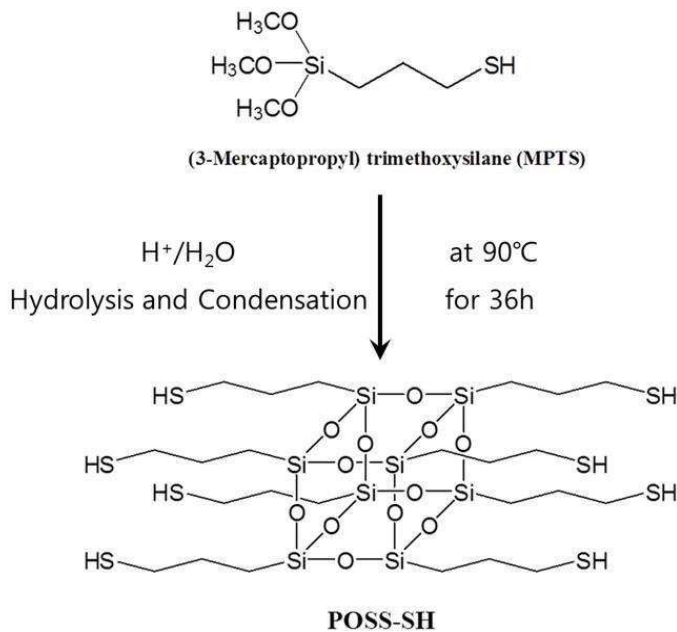
	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	비교예1
수접촉각 [°]	71	118.9	115.5	117.1	116.1	106.9
기름접촉각 [°]	18	73.4	75	73.4	74.2	65.1

[0068] 표1을 참조하면, 탄화수소계 단량체만 중합시켜 제조된 POSS/중합체인 실시예6은 발수 및 발유 특성이 우수한 불소계 화합물을 포함하지 않음으로써 수접촉각 및 기름접촉각이 실시예7 내지 실시예10에 비하여 상당히 낮은 것으로 측정되었다. 이는 PMMA 자체는 발수-발유성능이 없음을 보여주는 결과이다. 이에 반해 실시예 8의 경우 불소계 단일 중합체로 구성되어 있으며 수접촉각 및 기름 접촉각이 높게 나타나며 이는 불소계 중합체로 인해 발수-발유 성능이 부여됨을 보여주는 결과이다.

- [0069] 또한 실시예 8, 9, 10의 경우, 탄화수소 중합체와 불소계 중합체가 공중합체를 이루는 형태의 복합체이며 실시예 8의 경우 기름접촉각이 가장 큰 것으로 확인되었다. 이는 불소계 중합체의 불화탄소 사이드 체인의 길이가 탄화수소 중합체의 사이드 체인에 비해 상대적으로 길고 밀도가 높아 공중합체의 친유성 성분인 Back Born과 PMMA의 작용기가 불화탄소 사슬에 둘러싸여 표면으로 드러나지 않기 때문이다.
- [0070] 본 발명의 일실시예에 따른 POSS/부분 불소계 중합체인 실시예9 및 실시예10은 115° 이상의 수접촉각, 70° 이상의 기름접촉각을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 종래기술에 따른 비교예1의 경우 불소계 단량체를 포함하고 있음에도 수접촉각 및 기름접촉각이 본 발명의 실시예보다 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0071] 이는 복합체의 POSS코어를 중심으로 공중합체 사슬이 8개의 방향으로 성장한 코어-셸 복합체의 구조적인 특징에 의한 것으로 선형적인 구조의 비교예 1의 공중합체와 대비되는 결과이다.
- [0072] 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.
- [0073] 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.

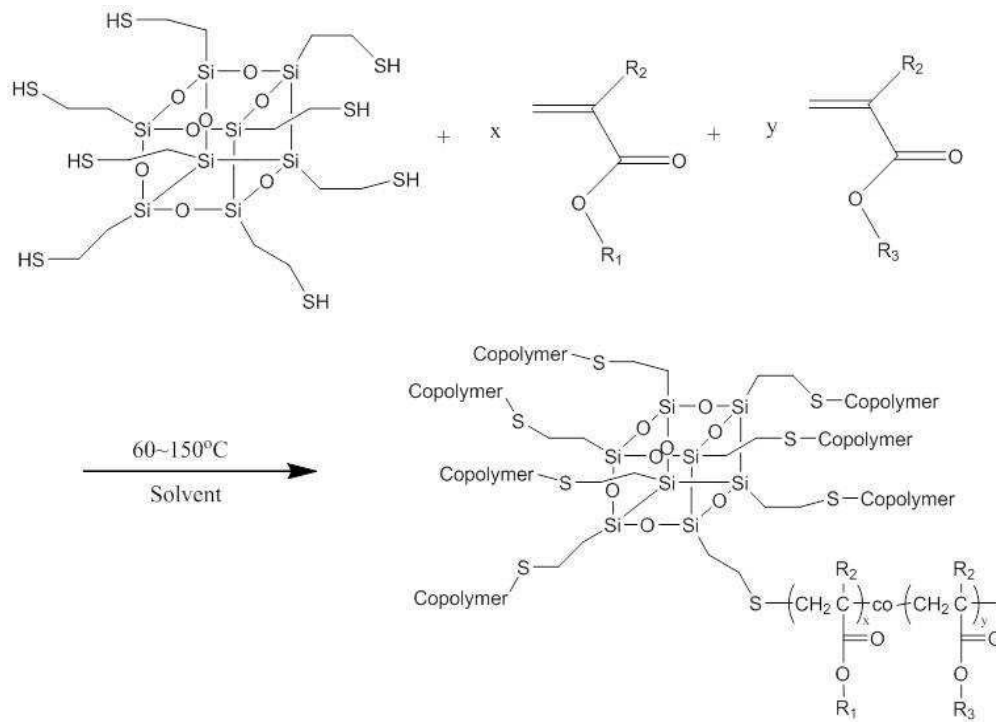
**도면**

**도면1**

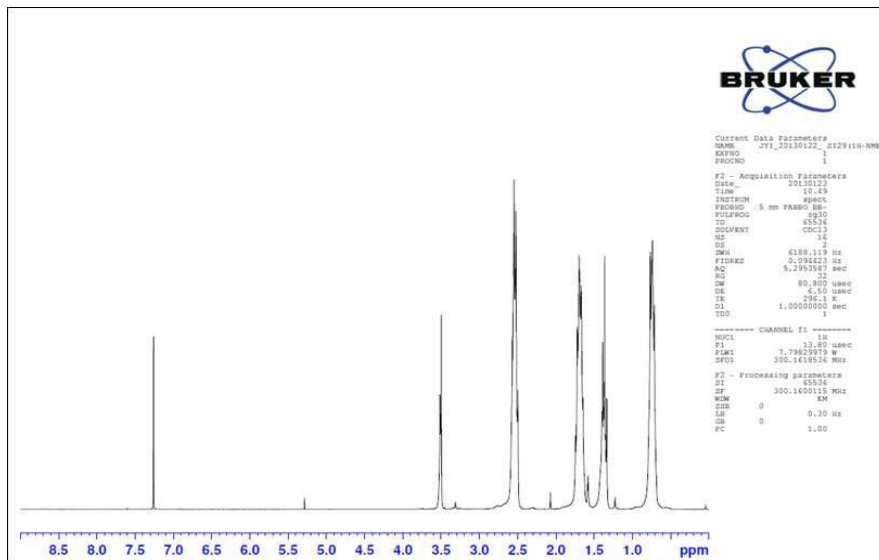




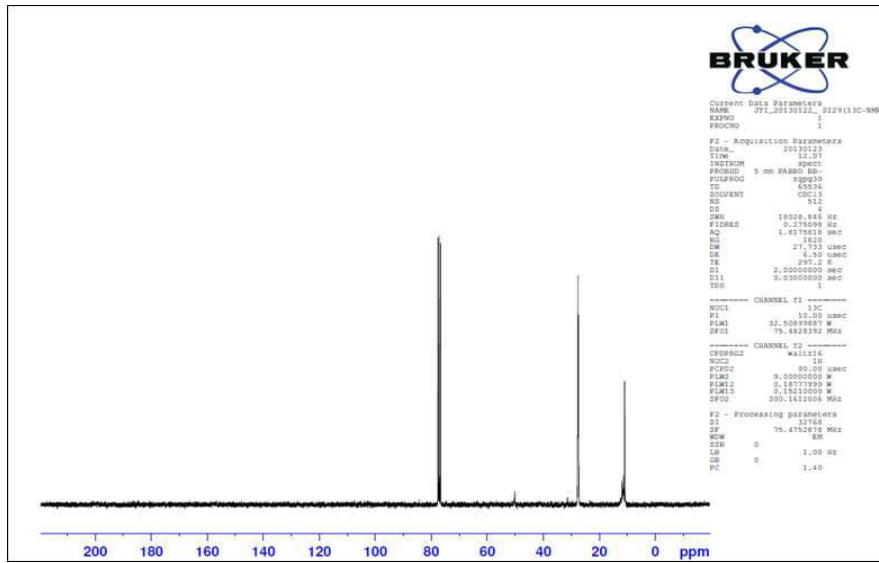
도면2



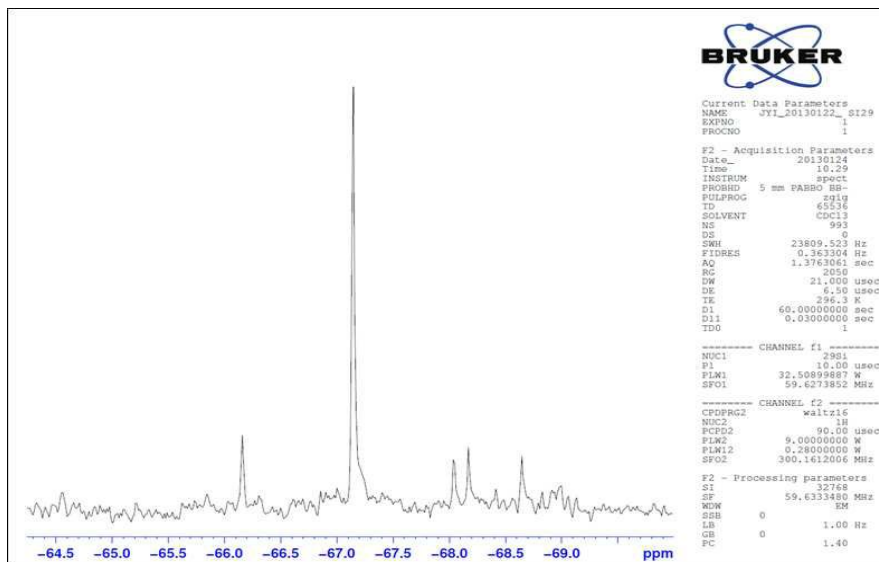
도면3



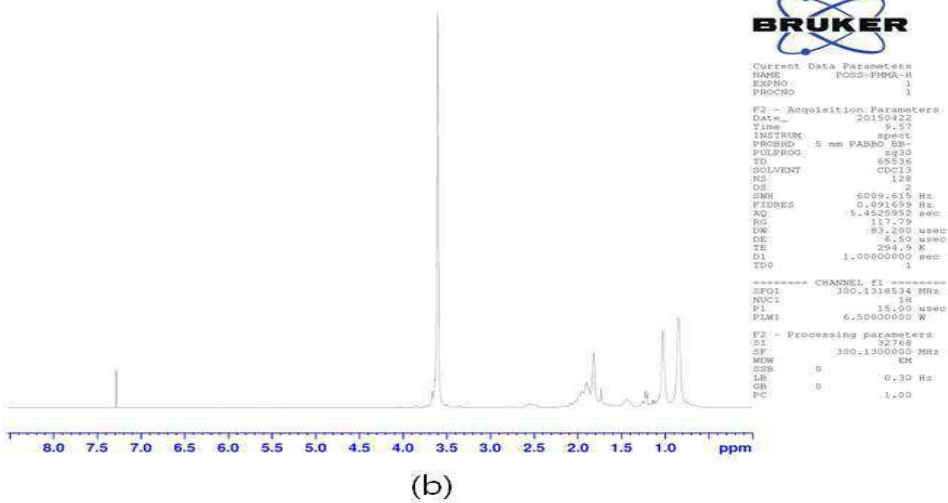
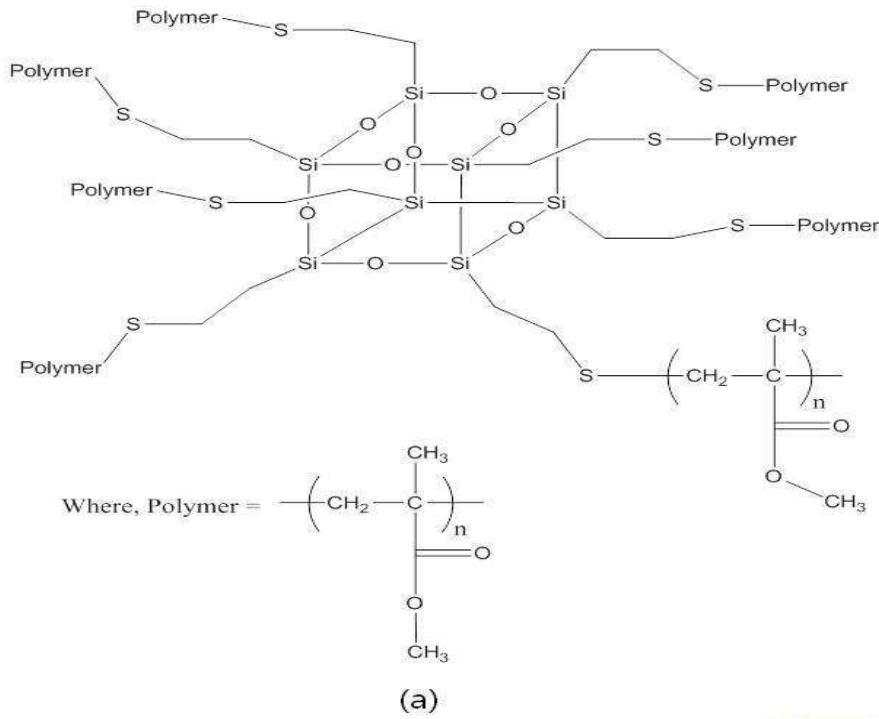
도면4



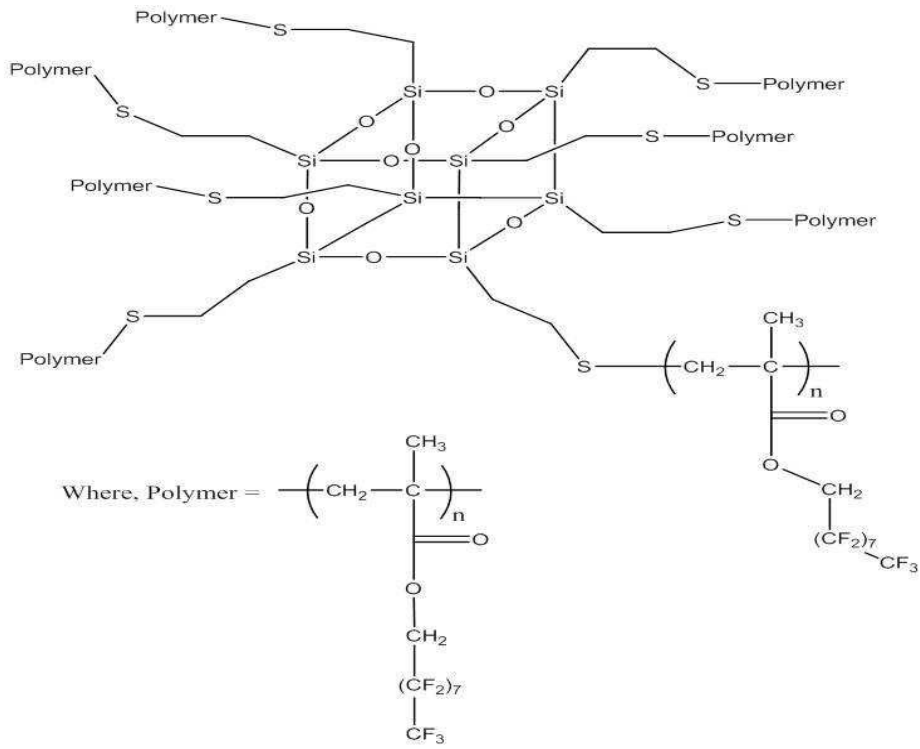
도면5



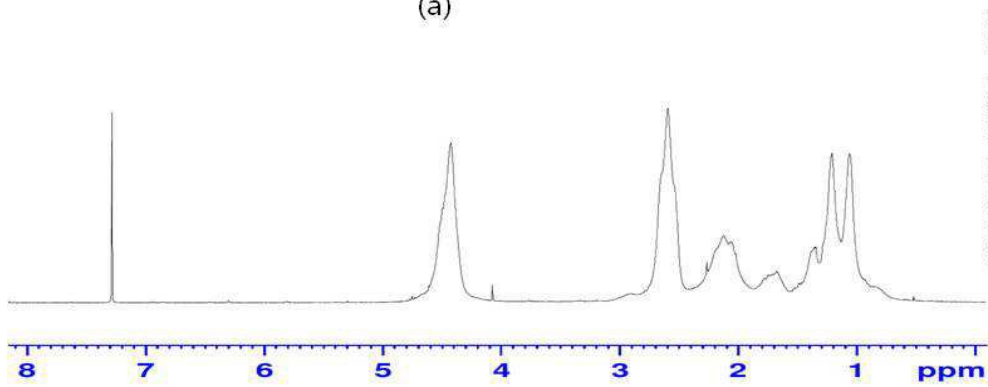
도면6



도면7

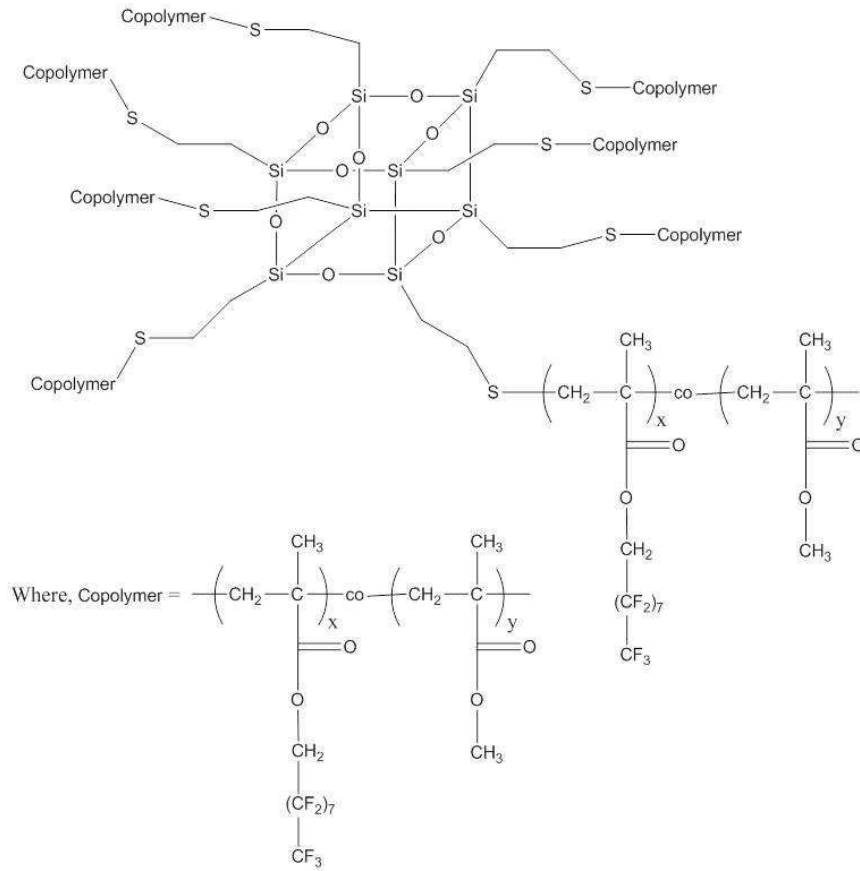


(a)

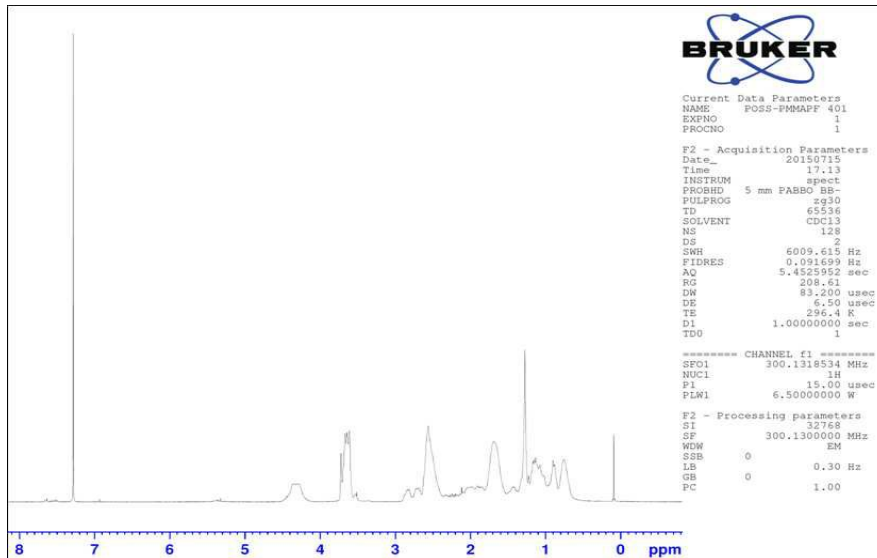


(b)

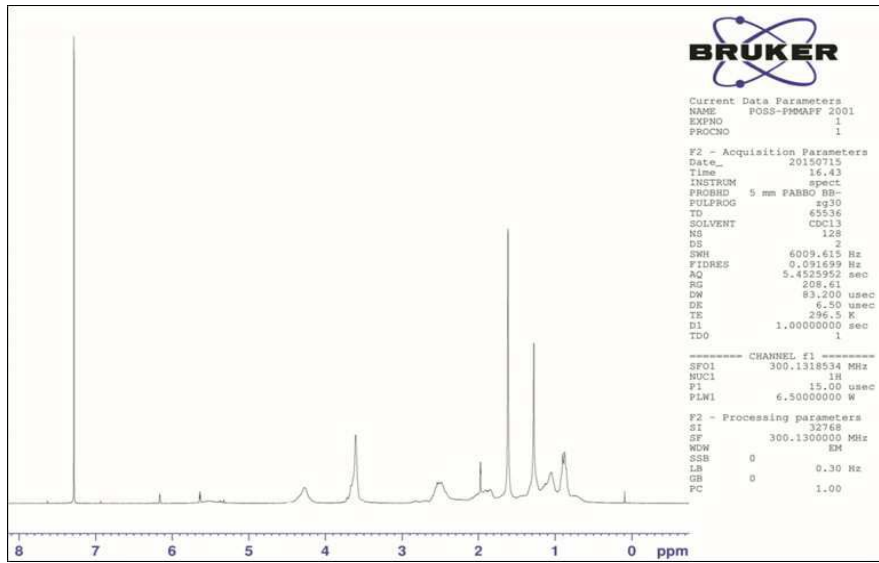
도면8



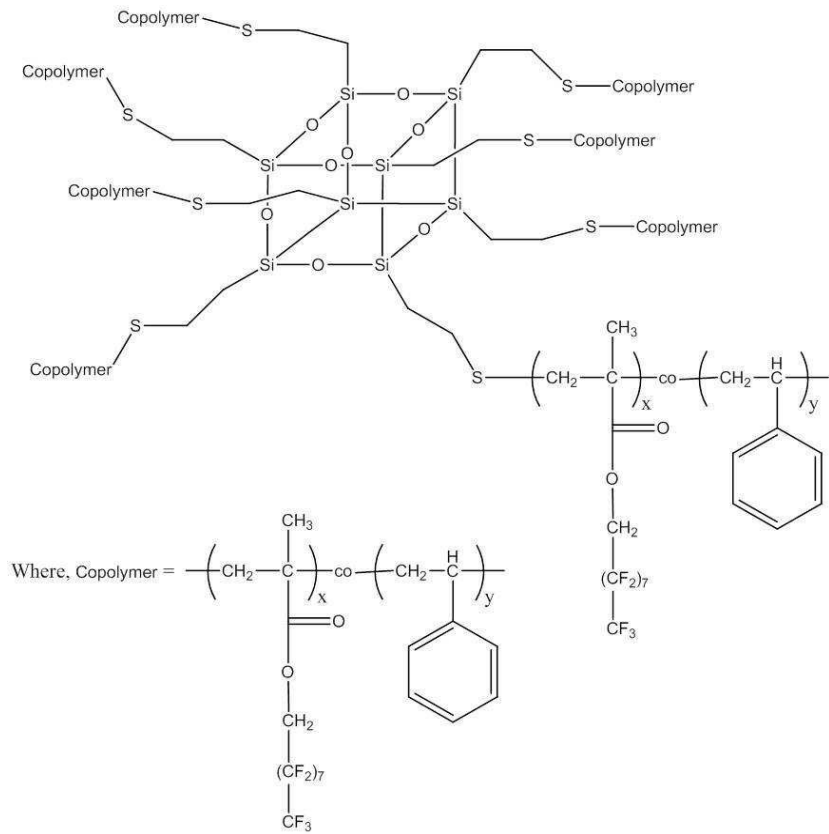
도면9



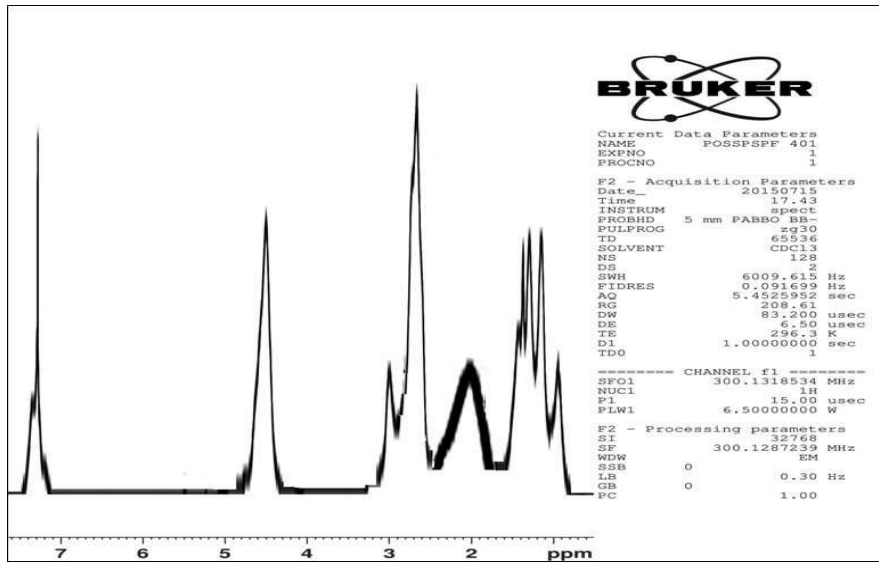
도면10



도면11



도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

상기 불소계 단량체

【변경후】

불소계 단량체