



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월28일
(11) 등록번호 10-2160897
(24) 등록일자 2020년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/14 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 5/14 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2020-0051455
(22) 출원일자 2020년04월28일
심사청구일자 2020년04월28일

(56) 선행기술조사문헌
KR101632918 B1*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
박홍욱
서울특별시 양천구 오목로 354 , 101동 1704호 (목동, 목동센트럴푸르지오)
(주)세라캡
경기도 안산시 상록구 해안로 705, 고도화동 9층 (사동, 경기테크노파크)

(72) 발명자
박홍욱
서울특별시 양천구 오목로 354 , 101동 1704호 (목동, 목동센트럴푸르지오)

(74) 대리인
김병필

심사관 : 허순욱

(54) 발명의 명칭 **박리 가능한 상온 경화형 항균성 필름형 코팅제 조성물 및 이를 이용한 항균성 코팅 필름 시공방법**

(57) 요약

본 발명은 제품에 부착되는 동안 우수한 항균 효과를 유지하고, 제품의 표면에 친환경 항균성 코팅 필름의 형성 후 필요시 박리 가능한 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물 및 이를 이용한 항균성 코팅 필름 시공방법을 개시한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/5415 (2013.01)
C09D 133/04 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120068624 A*
KR1020150086700 A*
KR101710668 B1
KR102007612 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

코팅 필름 형성을 통해 제품의 표면을 보호하고, 상기 코팅 필름의 박리가 가능하도록, 무기계 수지 조성물, 유기계 수지 조성물, 및 항균제를 포함하며, 상기 무기계 수지 조성물이 실록산 가교 결합된 구조로 세라믹 미립자를 포함하고, 상기 유기계 수지 조성물은 수분산 아크릴계 수지 및 수용성 폴리우레탄 수지를 포함하되, 이때 상기 수분산 아크릴계 수지는 30 내지 60 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 35 내지 60 중량%의 부틸 아크릴레이트, 1 내지 10 중량% 메타크릴산 및 3 내지 15 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트가 유화 중합된 것이고, 상기 무기계 수지 조성물과 유기계 수지 조성물이 경화에 의해 3차원 망상 구조를 형성하는, 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기계 수지 조성물은 세라믹 미립자, 실란 커플링제, 증점제, 이소프로필 알코올 및 물을 혼합하여 가수분해 반응을 통해 제조된, 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 세라믹 미립자는 이산화규소, 이산화티탄, 알루미늄실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인, 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 항균제는 은, 아연 및 실리카 중에서 선택된 1종 이상의 무기계; 또는 식물성 오일의 유기계 항균제인, 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 제품 표면에 도포 후 상온 경화를 수행하여 제품 표면에 항균성 코팅 필름을 형성하는, 항균성 필름형 코팅제를 이용한 시공방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 상온에서 경화가 가능하며 박리 가능한 항균성 코팅 필름을 형성할 수 있는 항균성 필름형 코팅제 조

[0001]

성물 및 이를 이용한 항균성 코팅 필름의 시공방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 신종플루, 메르스, 지카 바이러스, 슈퍼 박테리아와 같은 신종 전염병과 함께 신종 코로나바이러스 감염증(코로나19) 여파로 감염 우려가 커지며 위생, 청결 관리에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다. 국민들의 일상생활도 크게 변하고 있는데, 자발적인 사회적 거리두기뿐만 아니라 방역을 위한 소독, 살균, 항균 제품의 판매가 급증하고 있다.
- [0003] 항균 제품은 스프레이형 형태가 널리 사용되고 있으며, 가정에서는 변기, 핸드폰, 식탁, 리모콘, 문 손잡이 등이나, 공공 시설이나 다중 이용시설의 엘리베이터 버튼, 손잡이, 책상 등 교차 감염 위험이 높은 곳에 사용되고 있다. 이러한 스프레이형 항균 제품은 사용이 간편하다는 장점이 있으나, 항균 효과가 지속적이지 못하며 일시적이라는 문제가 있다. 또한, 스프레이 분사 후 환기가 잘 안될 경우 인체의 호흡기에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0004] 또한, 스프레이형과 함께 사람의 손이 닿는 부위에 항균 필름을 부착하여 간접 접촉을 최소화하는 방식이 함께 사용되고 있다.
- [0005] 항균 필름은 기재 필름 상에 항균성을 갖는 필름을 적층하고, 상기 기재 필름의 아래에 점착층을 형성한 후, 시트 형태로 붙여 시공하고 있으며, 스프레이 대비 보다 지속적인 항균 효과를 갖는다고 할 수 있다. 그러나, 필름 형태로 적용되기 때문에 그 적용 분야가 편평한 판형에 국한되어 다양한 제품에 적용이 불가능하다. 또한, 항균 필름의 사용 후 제거를 위해 떼어낼 경우 점착층에 의해 깨끗이 항균 필름이 제거되지 않거나 일부 제품 표면에 끈적거리는 잔유물이 존재하는 문제가 있다. 또한, 내구성이나 내용제성이 낮아 세정액 등으로 항균 필름을 닦아낼 경우 항균 효과가 크게 낮아진다.
- [0006] 항균 스프레이의 경우 제품의 형상에 관계없이 사용 가능하나, 액상이라는 점에 의해 전자 제품 등의 일부 재질에 적용이 불가능하다. 또한, 항균 필름의 경우, 주로 전자제품 등에 이미 재단된 상태로 시판되어 적용하고 있으며, 나무나 석재 등 재질에 부착이 불가능할 뿐만 아니라 그 형상 또한 매우 제한적이다.
- [0007] 따라서, 제품의 재질 및 형상에 관계 없이 적용 가능하며, 적용하는 동안 우수한 항균 효과를 유지할 뿐만 아니라 사용 후 제거가 용이한 새로운 제품이 개발이 시급한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2014-0146428호 (2014.12.26 공개)
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1615550호 (2016.04.20 공고)
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1632918호 (2016.06.17 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 출원인은 스프레이 등의 도장이 가능하여 제품의 형상이나 재질에 관계 없이 코팅이 가능하고, 코팅 필름을 형성하는 동안 항균 효과를 유지하며, 사용 후 필요시 박리가 가능한 조성물을 개발하고자 연구를 수행한 결과, 무기계 및 유기계 수지를 포함하는 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물을 개발하였고, 상기 항균 코팅제 조성물이 코팅 후 상온 경화가 가능하여 사용이 간편하고, 항균 효과를 비롯한 각종 보호막으로서의 기능을 함께 가질 뿐만 아니라 필요시 깨끗하게 박리가 가능함을 확인하였다.
- [0010] 따라서, 본 발명은 박리 가능한 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 박리 가능한 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물로 제조된 친환경 항균성 코팅 필름을 제공한다.
- [0012]

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 코팅 필름 형성을 통해 제품의 표면을 보호하고, 상기 코팅 필름의 박리가 가능하도록, 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물을 제공한다.
- [0014] 이때 상기 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물은 무기계 수지 조성물, 유기계 수지 조성물, 및 항균제를 포함하며, 상기 무기계 수지 조성물이 실록산 가교 결합된 구조로 세라믹 미립자를 포함하고, 상기 유기계 수지 조성물은 수분산 아크릴계 수지 및 수용성 폴리우레탄 수지를 포함한다.
- [0015] 또한, 상기 무기계 수지 조성물과 유기계 수지 조성물이 경화에 의해 3차원 망상 구조 사이에 선상 폴리머가 침투된 구조를 형성한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물을 제품 표면에 도포 후 상온 경화를 수행하는, 항균성 필름형 코팅제를 이용한 시공방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 항균 코팅제 조성물은 친환경 항균 코팅 필름을 형성할 수 있는 것으로, 제품이 부착되는 동안 우수한 항균 효과를 유지하고, 제품의 표면에 항균 코팅 필름을 형성한 후 지속적인 항균 효과의 기능과 함께 필요시 박리 가능하여 제거가 가능하다는 장점이 있다.
- [0018] 또한, 탈취성, 유해물질 분해성을 부여하여 인체에 유해한 세균 증식을 억제하고, 유해가스를 차단할 수 있으며, 석면 및 방사능 물질과 같은 위험 물질에 대한 오염을 차단할 수 있다. 더불어, 기체 투과성을 가지면서도, 내수성, 내마모성, 내오염성, 내열성, 내약품성으로 인해 보호막으로서의 성능이 우수하다.
- [0019] 특히, 상온에서 경화가 가능하여 별도의 가열 장치나 UV 조사 없이도 코팅 필름의 형성이 가능할 뿐만 아니라 화학적 및 물리적으로 제품에 대한 영향을 주지 않는다.
- [0020] 더불어, 수계 용제의 사용에 따라 시공시 작업 환경에 대한 유해성 문제에서 자유로울 수 있으며, 제품의 재질, 형태 및 크기에 관련없이 코팅 필름의 형성이 가능한 이점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 제품의 재질 및 형상에 관계 없이 적용 가능하며, 적용하는 동안 우수한 항균 효과를 유지할 뿐만 아니라 필요시 제거가 가능한 친환경 항균 코팅 필름을 제조할 수 있는 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물을 제시한다.
- [0022] 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물은 무기계 수지 조성물과 유기계 수지 조성물이 혼합되고, 경화 과정 중 이들 사이의 결합 반응이 일어나 유기계가 갖는 특성과 함께 무기계가 갖는 특성을 동시에 갖는 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 형성한다.
- [0023] 이하 각 조성을 상세히 설명한다.
- [0024] **무기계 수지 조성물**
- [0025] 본 발명에 따른 무기계 수지 조성물은 세라믹 미립자, 실란 커플링제, 증점제, 이소프로필 알코올 및 물을 혼합하여 상기 실란 커플링제가 가수 분해에 의해 실록산 가교 결합된 구조로 세라믹 분말 표면을 개질시킨 조성을 포함한다.
- [0026] 상기 가수분해 반응은 다음 반응식 1과 같다.
- [0027] (반응식 1)
- [0028] - $Si(OR)_n + XH_2O \rightarrow Si(OR)_{n-x} + X ROH$
- [0029] 세라믹 미립자 분말은 이산화규소, 이산화티탄, 알루미늄노실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 상기 세라믹 분말은 솔리드 또는 중공형의 구형 입자일 수 있으며, 평균입자크기가 2~20 μm 인 것을 사용한다.
- [0030] 상기 이산화규소 및 이산화티탄은 소광 효과가 있으며, 2~5 μm 의 입자인 것을 사용하고, 알루미늄노실리케이트는 단열성 증가 효과가 있으며 중공형의 입자를 사용하는 것이 바람직하고 이때 그 크기는 5~20 μm 인 것을

사용한다. 이들은 제품의 종류 및 보호막의 목적에 따라 적절히 선정하여 사용할 수 있다.

- [0031] 실란 커플링제는 가수분해 반응을 통하여 실록산 가교결합된 구조를 형성하고, 이러한 구조는 상기 세라믹 분말 표면의 수산기와 결합되어 세라믹 분말의 분산이 용이하고 화학적으로 안정된 상태가 되도록 한다. 이러한 실란 커플링제로서는 메틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 에폭시실란, 아미노실란, 페닐실란, 테트라에톡시실란, 및 글리시딜옥시트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하기로 알콕시실란 계열의 실란 커플링제가 사용된다. 상기 알콕시실란 물질은 분자 구조 내에 반응성기인 알콕시와 실란기를 동시에 가지고 있어 수소 결합에 의해 쉽게 3차원 망목 구조로 전환이 가능하다. 상기 3차원 망목 구조의 결합은 견고하게 결합하기 때문에 매우 높은 경도를 가지게 되며, 이러한 결합 구조가 강한 결합을 이룰 수 있다는 장점이 있다.
- [0032] 증점제는 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 또는 하이드록시 에틸셀룰로스(hydroxyethyl cellulose)일 수 있다. 이와 같은 증점제의 사용으로 조성물의 점도를 조절할 수 있다.
- [0033] 용매는 무기계 수지 조성물을 분산 또는 가수분해하기 위한 용제로 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA) 및 물의 혼합 용매를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 아니하며 이와 같은 용매의 사용으로 코팅 필름에 유동성이 부여될 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 상기 무기계 수지 조성물을 이루는 구성 성분과 각각 성분의 최적의 함량비를 살펴보면, 무기계 수지 조성물 100 중량%에 대하여, 세라믹 분말 3 내지 8 중량%, 실란 커플링제 5 내지 15 중량%, 증점제 1 내지 5 중량%, 이소프로필 알코올 40 내지 60 중량%, 물을 잔부를 포함하는 것이 가장 바람직하다.
- [0035] 세라믹 분말의 함량이 상기 범위 미만이면 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름 형성시 소광 효과 및 내구성이 발휘되기 어려우며, 반대로 상기 범위를 초과할 경우 점도가 급격하게 상승하거나 즉과 같은 겔 현상이 발생하여 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름이 형성되지 않고 부서지는 문제점이 있다. 따라서 무기계 수지 조성물 100 중량%에 대하여, 이산화규소와 이산화티타늄의 혼합 분말의 함량은 3 내지 8 중량%가 바람직하다.
- [0036] 또한, 실란 커플링제가 상기 범위 미만이면 유기계 수지 조성물과의 결합이 충분치 않고, 제품 표면에 대한 접착력이 저하되고, 반대로 상기 범위를 초과하면 기포 또는 박리 현상이 발생하는 등 내구성 저하의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 무기계 수지 조성물 100 중량%에 대하여, 실란 커플링제는 5 내지 15 중량%인 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 증점제가 상기 범위 미만이면 증점제의 사용으로 인한 점도 상승 효과를 기대하기 어려우며, 반대로 상기 범위를 초과하여 사용할 경우 높은 점도에 의하여 유동성이 크게 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 무기계 수지 조성물 100 중량%에 대하여, 증점제는 1 중량% 내지 5 중량%인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 상기 이소프로필 알코올이 상기 범위 미만이면 코팅제 조성물의 반응이 불균일하여 재현성이 떨어질 수 있고, 60 중량%를 초과할 경우 코팅제 조성물의 코팅 필름 형성 능력이 부족한 문제점이 생길 수 있다. 따라서 무기계 수지 조성물 100 중량%에 대하여, 이소프로필 알코올은 40 내지 60 중량%인 것이 바람직하다.
- [0039] 물은 잔부로 사용하며, 가수분해 반응을 수행하도록 pH를 1 내지 2로 조절되도록 질산을 1~5중량%의 함량으로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 선택적으로 본 발명의 무기계 수지 조성물에는 다양한 안료를 5 내지 20 중량%의 범위로 포함시킬 수도 있다. 상기 안료의 첨가 유무로 투명 보호층 또는 색상을 가지는 보호층을 형성시킬 수 있다.
- [0041] **유기계 수지 조성물**
- [0042] 본 발명의 유기계 수지 조성물은 알킬 메타아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 불포화 카르본산 단량체, 및 가교성 단량체가 유화 중합된 수분산 아크릴계 수지, 수용성 폴리우레탄 수지, 증점제, 소포제, 접착제 및 잔량의 용매를 포함한다.
- [0043] 본 발명의 수분산 아크릴계 수지 및 수용성 폴리우레탄 수지의 혼합 사용에 따라 상기 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 유연성, 박리성, 내수성을 비롯하여 종래 특허에서의 수지와 달리 별도의 열 또는 UV를 가하지 않더라도 상온 경화를 달성할 수 있을뿐만 아니라 기체 투과성 또한 높일 수 있다.
- [0044] 수분산 아크릴계 수지는 아크릴계 수지가 에멀전 형태로 존재하는 것을 의미하고, 수용성 폴리우레탄 수지는 폴리우레탄이 물이 용해된 상태로 존재하는 것을 의미한다.

- [0045] <수분산 아크릴계 수지>
- [0046] 본 발명에 따른 수분산 아크릴계 수지는 에멀전 형태로, (i) 알킬 메타아크릴레이트, (ii) 알킬 아크릴레이트, (iii) 불포화 카르본산 단량체, 및 (iv) 가교성 단량체를 이용하여 프리 에멀전을 제조한 후, 이를 두 단계에 걸쳐 투입하여 제조한다.
- [0047] 알킬 메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하기로는 메틸메타크릴레이트를 사용한다. 상기 알킬 메타크릴레이트는 전체 조성물 내에서 30 내지 60 중량%로 사용한다.
- [0048] 알킬 아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 헥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 이소데실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하기로는 부틸아크릴레이트를 사용한다. 상기 알킬 아크릴레이트는 전체 조성물 내에서 35 내지 70 중량%로 사용한다.
- [0049] 불포화 카르본산 단량체는 기재에 대한 부착성 및 응집력을 향상시킬 목적으로 사용한다. 상기 불포화 카르본산 단량체는 아크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 메타크릴산 및 에틸메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 중 불포화 카르본산인 아크릴산 또는 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 불포화 카르본산은 전체 조성물 내에서 1 내지 10 중량%로 사용한다.
- [0050] 상기 가교성 단량체는 건조 시 가교 효과를 보조하기 위해 사용하는 것으로서 가교화 반응성을 갖고, 높은 열안정성을 가진다. 상기 가교성 단량체는 글리시딜메타크릴레이트, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 중 글리시딜 메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 가교성 단량체는 전체 조성물 내에서 3 내지 15 중량%로 사용한다.
- [0051] 아크릴계 에멀전의 중합 반응은 통상의 유화 중합 방법이 사용될 수 있으나, 반응열 및 중합도 제어를 용이하게 하기 위해 프리에멀전을 제조한 후, 이를 단계별로 투입하여 중합시킨 후 에이징(aging)하는 공정으로 수행한다.
- [0052] <제조방법>
- [0053] (프리 에멀전 제조 단계)
- [0054] 먼저, 반응기에 물을 투입한 후 전술한 바의 단량체를 투입한다. 여기에, 단량체 총합 100 중량부에 대해 계면활성제 3 내지 20 중량부 및 개시제 0.1 내지 5 중량부를, 및 버퍼액 0.1 내지 5 중량부를 첨가하여 프리 에멀전을 제조한다.
- [0055] 유화액은 단량체의 혼합물, 물, 계면활성제 등이 혼합되어 제조된다.
- [0056] 상기 계면활성제는 상기 중합반응시 초기 입자 생성, 생성된 입자의 크기 조절 및 입자의 안정성을 위해 사용되는데, 친수성기와 친유성기로 구성되어 있고, 음이온, 양이온 및 비이온 계면활성제 등으로 나뉜다. 주로 음이온 및 비이온 계면활성제를 많이 사용하고, 기계적 안정성 및 화학적 안정성 등을 보완하기 위하여 서로 혼합하여 사용하기도 한다.
- [0057] 보다 바람직하기로, HLB 값이 20.0 이상인 음이온 계면활성제와 HLB 값이 6.0 ~ 10.0인 비이온성 계면활성제를 일정 비로 혼합하여 사용한다.
- [0058] HLB 값이 20.0 이상인 음이온 계면활성제는 소듐 라우릴 설 페이트(Sodium Lauryl Sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설 페이트(Sodium Lauryl Ether Sulfate), 암모늄 라우릴 설 페이트(Ammonium Lauryl Sulfate), 암모늄 라우릴 에테르 설 페이트(Ammonium Lauryl Ether Sulfate) 등이 사용되며, 소듐 라우릴 설 페이트로는 선진화학의 SUNFOM-S, 소듐 라우릴 에테르 설 페이트로는 선진화학의 SUNFOM-E, 암모늄 라우릴 설 페이트로는 선진화학의 SUNFOM-EA가 있으나 상기 예가 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

- [0059] HLB 값이 6.0 ~ 10.0인 비이온 계면활성제로는, 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 계면활성제이며, 일례로 동남합성사의 MONOPOL NFE8, ICI사의 Brij30, Brij52, Brij72, 유니온 카바이드 사의 Tergitol.rtm. 15-S-3, Tergitol.rtm. 15-S-5, 헨켈사의 Dehydol LS-2, 니혼 계면활성제 코요사의 BB-5, BC-5.5, OP-3, INEOS Oxide사의 Laureth-2, Laureth-3, Laureth-4, 다우케미컬사의 LA-2, LA-3, LA-4 등이 있으나, 상기 예가 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0060] 상기 두 가지 종류의 계면활성제를 음이온 계면활성제 1 중량부 대비 비이온 계면활성제를 2.5 내지 5 중량부의 범위로 비이온 계면활성제를 보다 많이 사용하여 에멀전의 입자 크기를 줄임과 동시에 안정한 에멀전을 형성할 수 있도록 한다.
- [0061] 이들 두 종류가 혼합된 계면활성제는 단량체 총합 100 중량부에 대해 3 내지 20 중량부로 사용하며, 그 함량이 상기 범위 미만이면 에멀전화 시키기가 어렵고, 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 에멀전화는 용이하지만 점착력과 내수성이 떨어진다.
- [0062] 상기 중합반응의 개시제는 수용성 개시제인 것이 바람직하고, 구체적인 일례로는 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염, 과산화수소, 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드 등이 있는데, 저온으로 유화중합반응을 실시하기 위하여 환원제 1중 이상과 함께 사용할 수도 있다.
- [0063] 상기 환원제는 소듐바이설파이트, 소듐메타바이설파이트, 소듐히드로설파이트, 소듐씨오설파이트, 소듐포름알데하이드설파이트, 아스코르브산 등일 수 있다.
- [0064] 상기 중합반응에 사용되는 버퍼는 pH를 조절하고 중합되는 아크릴 수지(또는 라텍스)에 안정성을 부여하는 것인데, 구체적으로 소듐아세테이트, 소듐바이카보네이트, 소듐카보네이트, 소듐포스페이트, 소듐설파이트 및 소듐클로라이드 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 소듐아세테이트일 수 있다. 상기 버퍼는 단량체 총합 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 범위로 사용한다.
- [0065] (1차 중합 단계)
- [0066] 상기 단계에서 제조된 프리 에멀전 중 30 내지 45 중량%를 반응기에 투입한 후, 1차 중합 반응을 수행한다.
- [0067] 중합 반응의 온도는 0 내지 100℃, 바람직하기로 40 내지 85℃에서 30분 내지 2시간 동안 수행한다.
- [0068] (2차 중합 단계)
- [0069] 이어서 나머지 프리 에멀전을 첨가하여 2차 중합 반응을 수행한다.
- [0070] 2차 중합 반응은 1차와 동일한 온도에서 수행하며, 95% 이상의 전환율을 위해 2.5시간 내지 5시간 동안 수행한다.
- [0071] (숙성 단계)
- [0072] 2차 중합을 통해 얻어진 수분산 아크릴계 수지에멀전은 동일 온도에서 1 내지 3시간 동안 숙성 과정을 거쳐 99% 이상의 전환율을 갖도록 한다.
- [0073] 이러한 단계를 거쳐 제조된 수분산 아크릴계 수지에멀전의 산도(pH)는 4 내지 9가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 내지 8의 범위를 갖는다.
- [0074] 또한, 수분산 아크릴계 수지는 상당한 내열성 및 점착력을 구현할 수 있도록 하기 위해서는 적절한 유리전이온도(Tg)가 요구되고, 상당한 응집력을 구현하기 위해서는 적절한 겔 함량이 요구된다.
- [0075] 상기 수분산 아크릴계 수지의 유리전이온도(Tg)는 -30 내지 20℃일 수 있고, 바람직하게는 -15 내지 15℃이며, 보다 바람직하게는 0 내지 15℃의 범위를 갖는다. 만약, 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우 내열성이 저하되고, 코팅 필름 박리시 잔유물이 남아 제품 표면을 오염시키고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 점착력이 열악해져 수분 및 기체 등에 의해 쉽게 들뜸이 일어난다.
- [0076] 이때 수분산 아크릴계 수지는 중량평균분자량(Mw)이 1000 내지 50,000g/mol의 저분자량을 가지는 것이 바람직하는데, 중량평균분자량이 1000 미만에서는 도막 형성이 저하되어 바람직하지 못하고, 중량평균분자량이 50,000을 초과하면, 경화 후의 분리성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 상기 중량평균분자량 조건에서 기체 투과성, 내구성 및 내약품성을 확보할 수 있다.
- [0077] 상기 수분산 아크릴계 수지는 전체 유기계 수지 조성물 100 중량% 내에서 60 내지 80 중량% 범위로 사용하는 것

이 물성 확보 면에서 유리하다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이거나 이를 초과할 경우 상온 경화, 기체 투과성, 도막 유연성, 분리용이성, 내수성이 낮아진다.

- [0078] <수용성 폴리우레탄 수지>
- [0079] 수용성 폴리우레탄 수지는 제품에 대한 부착력을 높이고, 도막의 탄성, 인장강도 및 유연성을 더욱 높이기 위해 사용한다. 상기 수용성 폴리우레탄 수지는 시판되는 것을 구입하여 사용하거나 직접 제조하여 사용이 가능하다.
- [0080] 하나의 구현예에 따르면, 수용성 폴리우레탄 수지는 이소시아네이트, 폴리올 및 음이온성쇄연장제를 축합반응시켜 주쇄 중에 음이온성기가 공유결합된 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 단계; 및 상기 폴리우레탄 예비중합체에 수산화나트륨을 첨가하여 폴리우레탄 수지의 주쇄 중에 공유결합된 음이온성기를 염으로 변환시키는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0081] 상기 폴리우레탄 예비중합체의 주쇄 중에 공유결합된 음이온성기는 수산화나트륨에 의해 수용성 또는 수분산이 가능해진다. 이러한 수용성 폴리우레탄 수지는 고형분 함량을 10 내지 50 중량%까지 물에 수분산된 상태를 갖는다.
- [0082] 이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트로 이루어진 군에서 일종 이상 선택될 수 있으며, 구체적으로 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0083] 폴리올은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올로 이루어진 군에서 1종 이상이며, 중량평균분자량이 400 내지 10,000 g/mol인 것을 사용한다.
- [0084] 수용성 폴리우레탄 수지의 함량은 전체 유기계 수지 조성물 100 중량% 내에서 10 내지 30 중량% 범위로 사용하는 것이 도막의 탄성, 인장강도 및 유연성의 물성 확보 면에서 유리하다.
- [0085] 상기 조성 이외에 유기계 수지 조성물은 증점제, 소포제, 접착제 및 추가 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0086] 적절한 점도 조절을 위해 메틸 셀룰로오스와 같은 증점제를 1 내지 2 중량%로 포함할 수 있으며, 실리콘 소포제를 1 내지 3 중량%, 코팅 필름 두께를 조절하고 접착력 향상을 위한 접착제로서 폴리비닐알콜(PVA)를 2 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.
- [0087] 또한, 유기계 수지 조성물의 용매는 물을 사용할 수 있으며, 상기 유기계 수지 조성물을 구성하는 다른 성분과 합하여 100 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0088] 전술한 바의 조성을 포함하는 상온 경화형 코팅제 조성물은 무기계 수지 조성물에 유기계 수지 조성물을 첨가하여 가교결합을 유도하여 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름이 3차원 망상 구조 사이에 선형 폴리머가 침투된 구조를 가지도록 한다. 이러한 구조를 통해 코팅 필름의 표면이 단단해지면서 내구성을 가짐과 동시에 소수성을 확보하여 내수성을 갖는다.
- [0089] 이때 무기계 수지 조성물 3 내지 20 중량%, 유기계 수지 조성물 75 내지 95 중량%로 사용하고, 항균 효과를 위해 항균제 2 내지 5 중량%를 포함한다.
- [0090] 항균제는 은 나노, 아연 및 실리카 중에서 선택된 1종 이상의 무기계; 또는 식물성 오일의 유기계 항균제가 사용될 수 있다.
- [0091] 더불어 본 발명의 상온 경화형 코팅제 조성물에는 필요한 경우 공지된 바의 각종 내오염 개선제, 칩강 방지제, 레벨링제, 첨가제, 난연제, 소포제, 침윤제, 분산제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 충전제, 계면활성제 등의 첨가제를 추가로 사용할 수 있다.
- [0092] 이러한 상온 경화형 코팅제 조성물은 그대로 사용하거나 필요시 물로 희석(5% 이내)하여 사용한다. 보관은 결빙을 고려하여 0℃ 이상의 냉암소에서 보관한다.
- [0093] **유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름**
- [0094] 본 발명은 상기 유/무기 하이브리드 상온 경화형 코팅제 조성물을 제품 표면에 코팅한 후 상온 경화를 통해 표면에 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 형성한 친환경 항균 코팅 필름이 형성된 제품을 제공할 수 있다.

- [0095] 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 항균성 필름형 코팅제 조성물은 학교나 종교 시설 등의 공공이용 시설의 책상이나 사물함, 또는 내장재; 휴대폰, 컴퓨터 주변기기, OA기기와 석면 분진 발생 차단을 위한 천장재; 욕실, 주방, 화장실, 창문, 벽지 등 건축물의 내부; 금속 도장 도는 금속 가공시 보호필름 등으로 적용 가능하다.
- [0096] 이때 항균 코팅을 위한 시공 방식은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 바의 프린팅(스크린, 곡면), 스프레이 코팅(에어, 에어리스, 기타), 디핑(dipping), 롤러, 브러쉬를 이용한 방법 등을 이용할 수 있다. 이때 항균 코팅제 조성물은 코팅 장치의 종류 및 코팅 조건에 따라 물 또는 물-혼화가능한 용매로 희석될 수 있다. 코팅 온도와 같은 다른 코팅-관련 조건은 당업자들의 지식에 의해 적절하게 결정된다.
- [0097] 항균 코팅 전에는 도포 부위의 먼지 및 오일 등 오염 물질을 제거하는 탈지 처리와 같은 전처리를 수행하고, 코팅제 조성물은 100 mesh로 한번 여과 후 사용한다. 일례로, 에어 스프레이 공정시에는 1.5mm파이 이상의 스프레이 노즐을 아송하고, 1.0 내지 1.5 kgf/cm²의 압력으로 이송시켜 사용한다.
- [0098] 상온 경화는 주위 온도(5-35℃±5℃), 바람직하게는 대략 25±5℃에서 별도의 열처리나 UV 조사 없이 경화가 일어나는 것을 의미한다. 이때 상온 경화시 용매(즉, 물)의 증발을 가속시키기 위해, 환기 및/또는 가열과 같은 물을 제거하기 위한 방법이 적절하게 사용될 수 있다. 이때 코팅 필름을 형성하는데 필요한 시간은 쉽게 조절될 수 있다. 그러나, 가열 방법은 단지 물을 증발시키기 위해서만 사용되고, 코팅 필름의 경화를 위해 종래에 사용된 가열이 필요한 것은 아니다.
- [0099] 이렇게 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름 형성시 상온에서 경화가 가능하고 계절에 상관없이 시공이 가능하고, 조성물의 용매로 물을 사용하여 인체에 유해한 물질을 배제함에 따라, 종래 다른 고분자(예, 폴리에스터, 폴리우레탄 등)의 경우 대부분이 유기 용제가 사용되기 때문에 시공 시의 휘발성 물질 등에 의해 작업자의 건강에 영향을 주거나 환경오염을 유발하는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0100] 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 두께는 제품에 따라 달라질 수 있으며, 20~200μm의 두께 범위를 갖는다. 이후 상온 경화를 통해 최종 얻어진 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름은 실록산(siloxane)이 표면에서 결합되어 소수성의 표면 특성을 나타내게 되며, 반대쪽에는 유기계 고분자 수지를 분포시켜 계면과의 접착을 용이하게 한다.
- [0101] 상온 경화된 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름은 코팅 필름을 유지하는 동안 높은 항균성을 유지하고, 탈취성 및 CO, NOx, SOx 등의 유해 가스를 흡착하여 감소하고, 석면 및 방사능 물질과 같은 위험성 물질을 차단할 수 있다. 또한, 기체 투과성과 함께 다양한 물성을 통해 제품 표면의 보호 기능을 수행하고, 필요한 경우 박리되는 특성을 갖는다.
- [0102] 특히, 기체 투과성이 높게 되면 수분 및 외부 공기나, 유해가스(CO, NOx, SOx 등) 등에 의해 코팅 필름의 변형 또는 들뜸 등이 발생하여 코팅 필름의 재시공이 요구된다. 이에 본 발명의 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름은 적절한 기체 투과성을 가져 코팅 필름의 재시공 기간을 연장하고, 코팅 필름이 존재되는 동안 항균 효과가 유지될 수 있도록 한다. 기존 특허(대한민국 등록특허 제10-1615550호 및 등록특허 제10-1632918호)의 경우는 여러 종류의 수지의 사용 및 유기 용제의 사용에 따라 조성물의 특성 상 상온 경화가 자체가 불가능하고, 이들 조성, 특히 유기 용제의 휘발 등에 의해 치밀한 도막을 형성할 수 없어 기체 투과성에 대한 고려가 없다.
- [0103] 또한, 기존 박리가능한 코팅용 조성물이 경화 필름을 형성하기 위해서는 가열이 요구되며, 이로 인해 피복되는 물체의 종류 또는 재질에 따라 코팅이 불가능할 수도 있었다. 그러나, 본 발명의 항균 코팅제 조성물은 가열 없이 상온 경화를 통해 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 형성이 가능하여 전자 부품을 가지는 장치나 가열에 의해 쉽게 변형되는 플라스틱 제품 등에 사용할 수 있다.
- [0104] 상기한 물성 이외에, 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름은 내수성, 내마모성, 내오염성, 내열성, 내약품성 등의 특성을 가져, 재시공으로 인한 시간적, 비용적 손실을 줄일 수 있는 효과가 있다.
- [0105] 또한, 안료나 자외선 차단제 등 다양한 첨가제를 자유로이 사용하여 다양한 색상 구현과 함께 자외선 차단 효과 및 단열에 의한 에너지 절감 효과를 확보할 수 있다.
- [0106] 이러한 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름이 형성될 수 있는 제품은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 제품의 예는 차량, 다른 차량, 기계 부품, 및 가전 용품과 같은 철 및 비철 금속 제품; 나무제품; 유리 제품; 플라스틱 제품; 고무 제품; 세라믹 제품; 건축 자재(알루미늄과 같은 철 및 비철); 세탁기 및 냉장고와 같은 가정용 전자 제품; 후라이팬, 냄비, 그릇 등의 주방 제품; 가구; 공장 자동화용(FA) 제품; 캐비닛 및 화이트보드와 같은 사무용 제품; 및 그것들의 페인트칠된 제품을 포함한다. 본 발명의 박리가능한 코팅제 조성물은 실내 및

실외에서 물체를 보호하기 위해 물체에 도포된다. 이때 제품의 재질 또한 비제한적이며, 콘크리트, 금속(도장층, 도금층), 세라믹스, 플라스틱, 유리, 석재, 목재 및 종이 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름은 박리 전까지 일시적으로 물체를 보호하기 위해 사용될 수 있다. 명확하게는, 항균 코팅 필름은 필름은 자동차의 페인트칠된 외부 패널 또는 수지부품에 생기는 얼룩으로부터의 보호; 기름 및 취급에 의해 생기는 때로부터 통풍 장치 및 부속 용품의 보호; 알루미늄으로 만들어진 담 및 실내 바닥의 얼룩 및 긁힘의 방지; 페인트 스프레이로부터 페인트칠하는 부스의 벽 및 바닥의 보호; 및 FRP(섬유 강화 플라스틱)으로 만들어진 스키 보드의 외관의 유지 및 손상 방지를 위해 사용될 수 있다.

[0108] [실시예]

[0109] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0110] **실시예 1**

[0111] (1) 무기계 수지 조성물 제조

[0112] 중공체 분말로 평균입자크기 5 μ m인 알루미늄 실리케이트 7 중량%, 이소프로필알콜(IPA) 57 중량%, 하이드로프로필셀룰로오스 5 중량%, 메틸트리메톡시실란(TSL8113) 10 중량%, 물(pH를 1~2)로 조절되도록 질산을 혼합한 액)을 잔부로 혼합(총 100 중량%)하여 가수 분해시켜 표면 개질 처리된 중공체 분말을 포함하는 무기계 수지 조성물을 제조하였다.

[0113] (2) 유기계 수지 조성물 제조

[0114] (2-1) 수분산 아크릴계 수지 제조

[0115] 단량체로 MMA(메틸 메타크릴레이트) 42g, BA(부틸 아크릴레이트) 46g, MAA(메타크릴산) 4g, GMA(글리시딜 메타크릴레이트) 8g을 사용하였다.

[0116] 상기 단량체의 총합 100 중량부에 대해 증류수 100 중량부, 계면활성제로 SLS 3 중량부, Monopol NFE 8(동남합성사) 3 중량부, 개시제 KPS(포타슘 퍼셀레이트) 0.3 중량부 및 단량체를 투입한 다음, 10분간 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0117] 별도의 반응기에 SA(소듐 아세테이트) 0.33 중량부를 증류수 2 중량부에 용해시킨 후, 여기에 상기 제조된 프리에멀전의 30%를 투입한 후, 질소 분위기 하에서 80 $^{\circ}$ C에서 30분간 1차 유화 중합을 수행하였다. 이어, 나머지 프리에멀전(70%)를 투입한 후, 다시 동일 온도에서 3시간 30분 동안 2차 유화 중합을 수행하였다.

[0118] 다음으로, 교반을 끄고 80 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 숙성을 수행한 다음, 반응기의 온도를 내려 아크릴계 에멀전인 유기계 수지 조성물을 제조하였다.

[0119] 제조된 아크릴계 에멀전은 점도: 55cps (25 $^{\circ}$ C고형분: 49.8%, Tg: 10 $^{\circ}$ C, MW: 20,000 g/mol)으로 측정되었다.

[0120] (2-2) 유기계 수지 조성물

[0121] 상기 (2-1)에서 제조한 수분산 아크릴계 수지 70 중량%, 수용성 폴리우레탄 수지(강남화성, KW-501) 10 중량%, 메틸 셀룰로오스 2 중량%, 실리콘 소포제 2 중량%, 폴리비닐알콜 5 중량%, 및 물 11 중량%를 첨가하여 유기계 수지 조성물을 제조하였다.

[0122] (3) 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 코팅 필름형 코팅제 조성물 제조

[0123] 반응기에 상기 (1), (2)의 조성물을 각각 5 중량%, 92 중량%, 은 나노 3 중량%를 첨가 후 혼합하여 상온 경화형 유/무기 하이브리드 항균성 코팅 필름형 코팅제 조성물을 제조하였다.

[0124] (4) 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름 제조

[0125] 상기 (3)에서 제조한 유/무기 하이브리드 항균성 코팅 필름형 코팅제 조성물을 PET 기판에 블레이드 코팅 후 상온에서 1시간 동안 경화하여 100 μ m 두께의 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 제조하였다.

[0126] **실시예 2**

[0127] 계면활성제로 SLS 단독을 11.3g 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 에멀전을

제조하였다.

[0128] 제조된 아크릴계 에멀전은 점도: 54cps (25℃고형분: 48.5%, Tg: -35℃, MW: 21,000 g/mol)으로 측정되었다.

[0129] **실시예 3**

[0130] 유기계 수지 조성물 제조시 중합을 1단계에서 100%를 첨가하여 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아크릴계 에멀전을 제조하였다.

[0131] 제조된 아크릴계 에멀전은 점도: 57cps (25℃고형분: 49.1%, Tg: 27℃, MW: 23,000 g/mol)으로 측정되었다.

[0132] **비교예 1**

[0133] 유기계 수지 조성물로, KR10-1615550호의 실시예 1에 개시된 유기계 수지 조성물을 사용하여 코팅제 조성물을 제조하였다.

[0134] 중량평균분자량 20,000 g/mol의 수용성 아크릴 수지((메트)아크릴산) 70 중량%, 폴리우레탄 수지 10 중량%, 메틸셀룰로오스 2 중량%, 실리콘 소포제 2 중량%, 폴리비닐알콜 5 중량%, 및 물 11 중량%를 첨가하여 유기계 수지 조성물을 제조하였다.

[0135] 이때 코팅제 조성물을 이용한 코팅 필름의 제조는 PET 기판에 블레이드 코팅 후 60℃에서 1시간 동안 경화하여 100μm 두께의 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 제조하였다.

[0136] **비교예 2**

[0137] 유기계 수지 조성물로, KR10-1632918호의 실시예 1에 개시된 유기계 수지 조성물을 사용하여 코팅제 조성물을 제조하였다.

[0138] 반응기에 유기계 조성물 100 중량부에 대하여, 메틸에틸케톤 7 중량부, 사이클로 헥산 5 중량부, 이소프로필 알코올 7 중량부, 메틸이소부틸케톤 5 중량부, 톨루엔 5 중량부, 부틸아세테이트 3 중량부 및 크실렌 3 중량부를 넣고 혼합한 혼합 용제에 폴리에스터 수지(분자량 5000~ 8000 g/mol) 40 중량부, 폴리우레탄 수지 20 중량부를 혼합하여 혼합 수지를 제조한 후, 여기에 내오염 개선제(BYK3700)를 포함하는 첨가제 5 중량부를 추가로 첨가하여 혼합한 후 혼합 용액을 상온에서 8 시간 동안 300 rpm 으로 교반하여 유기계 조성물을 제조하였다.

[0139] 이때 코팅제 조성물을 이용한 코팅 필름의 제조는 PET 기판에 블레이드 코팅 후 60℃에서 1시간 동안 경화하여 100μm 두께의 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 제조하였다.

[0140] **비교예 3**

[0141] 비교예 1의 조성물을 이용하여 상온에서 1시간 방치시켜 경화를 진행하였으나, 경화 도막의 형성이 불가능하였다.

[0142] **비교예 4**

[0143] 비교예 2의 조성물을 이용하여 상온에서 1시간 방치시켜 경화를 진행하였으나, 경화 도막의 형성이 불가능하였다.

[0144] **시험예 1: 박리 특성**

[0145] 가. 접착력

[0146] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 상온에서 20g/cm²의 하중으로 24시간 압착 후 측정기기를 사용하여 물성을 측정하였다. 이 때, 접착력 단위는 g/in 이며 측정값은 5회 측정하여 평균값을 산출하였다.

[0147] 나. 박리력

[0148] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 상온에서 24시간 보존한 후 도표면에 표준 점착테이프(TESA7475)를 붙인 후 이 샘플을 상온(25℃, 20g/cm²의 하중으로 24시간 압착 후 측정기기를 사용하여 물성을 측정하였다. 이 때, 박리력 단위는 g/in 이며 측정값은 5회 측정하여 평균값을 산출하였다.

[0149] 다. 잔유물

[0150] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 박리 부위를 90° 에서 일정한 힘 (500 mm / min) 으로 박리하였다. 박리 후 각 시편의 잔유물의 면적별 개수를 측정한다.

[0151] 이 때, 잔유물의 여부를 측정하고, 가장 긴 부위의 지름을 측정하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
접착력(g/in)	8.3	8.1	8.0	7.4	7.3
박리력(g/in)	9.8	9.4	9.4	12.4	15.5
잔유물	없음	1mm 미만	1mm 미만	5~7mm	6~8mm

[0153] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름이 비교예 1 및 2의 코팅 필름 대비 접착력이 우수하고, 낮은 박리력으로 박리하더라도 잔유물을 거의 남기지 않아 박리가 매우 용이함을 알 수 있다.

[0154] **시험예 2 : 항균성 측정**

[0155] 실시예 및 비교예의 조성물로 코팅된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 이용하여 항균 테스트를 진행하였다. 실험은 한천확산법(Paper disc method)을 이용하였으며, 항균도 테스트를 위해 황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538), 대장균 (*Escherichia coli* ATCC 8739), 장구균(*Enterococcus faecalis* ATCC 29200), 살모넬라 타이피무리움 (*Salmonella typhimurium* KCTC 1925)을 한천 배지(LB agar)에 접종하였다. 박테리아가 접종된 배지에 페이퍼 디스크를 놓고 그 위에 각 실시예 및 비교예의 필름을 로딩하였으며, 음성대조군으로 생리식염수 1ml를 균이 접종된 배지에 구역을 정하여 로딩한 후 37℃에서 48~96시간 배양한 뒤 저해구역(Zone of inhibition)을 측정하고 그 결과는 하기 표에 나타낸 바와 같다.

표 2

균주	저해구역(cm)					
	대조군	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
황색포도상구균	-	++++	+++	+++	++	++
대장균	-	++++	++	++	++	++
장구균	-	++++	++	++	++	+
살모넬라 타이피무리움	-	++++	+++	+++	+	+

[0157] *측정값 : 0.5cm 미만 +, 0.5~1cm ++, 1~2cm +++, 2~3cm +++, 3cm이상 +++++

[0158] 상기 표를 보면, 대조군의 경우 사용된 4종의 균주 모두에 대하여 저해구역이 관찰되지 않았으나, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 조성물은 4 균주 모두에 대하여 넓은 저해구역이 나타나 박테리아의 성장저해 및 제거활성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 1 및 2에서도 항균 활성이 나타내었으나, 실시예 1 내지 3 대비 낮은 활성을 보였다.

[0159] **시험예 3 : 내약품성 평가**

[0160] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 형성한 후, 거즈에 MEK(methyl ethyl ketone)을 묻힌 후, 거즈를 이용하여 일정한 힘을 가해 문지른 후, 코팅 필름이 벗겨져 기체가 드러날 때까지 문지르는 횟수를 측정하였다. 이때 그 횟수가 높을수록 내약품성이 우수함을 의미한다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
횟수	45회	35회	33회	30회	30회

[0162] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 내약품성이 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수함을 알 수 있다. 이러한 결과는 항균 코팅 필름의 설치 후 지속적인

로 우수한 항균 효과를 유지할 수 있음을 의미한다.

[0163] **시험예 4 : 기체 투과도 평가 (산소 투과도 측정)**

[0164] 실시예 및 비교예의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 3.3cm(가로) X 21cm(세로)로 재단하고, 온도 23℃, 상대습도(RH) 0%조건으로 산소투과도를 측정하였고, 각 시료에 대하여 10회 측정하고 최대치와 최소치를 버린 나머지 시편의 평균값을 구하였다.

표 4

[0165]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
	산소 투과도(단위:cm ³ /m ² ·day)	5.15	5.01	4.95	3.25	3.14

[0166] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 기체 투과도가 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수함을 알 수 있다.

[0167] **시험예 5 : 내수성 평가**

[0168] 실시예 및 비교예의 코팅제 조성물을 PET막 기판에 코팅 후 코팅 필름을 형성한 다음, 그 표면에 물을 적하한 다음 KS L 2110에 의거하여 접촉각을 측정하였다. 이때 접촉각이 낮을수록 소수성을 나타내 내수성이 우수함을 의미한다.

표 5

[0169]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
	접촉각(도)	17.00	22.00	25.00	26.00	30.00

[0170] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 내수성이 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수함을 알 수 있다.

[0171] **시험예 6 : 경도 측정**

[0172] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 코팅제 조성물을 이용하여 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 제조하고, 얻어진 코팅 필름을 KS D 6711에 따라 연필경도를 측정하였다.

표 6

[0173]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
	경도	6H	5H	5H	5H	5H

[0174] 상기 표를 보면, 실시예 1의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 경도가 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수하여 내마모도가 높음을 알 수 있다.

[0175] **시험예 7 : 내오염성 평가**

[0176] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름 상에 유성 매직 및 수성 매직을 각각 이용하여 마킹한 후, 1시간 후에 물 및 에탄올로 표면을 세척하여 마킹 자국을 육안으로 확인하였다.

표 7

[0177]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
	유성 매직	흔적 없음	일부 잔여	일부 잔여	일부 잔여	일부 잔여
	수성 매직	흔적 없음	흔적 없음	흔적 없음	일부 잔여	일부 잔여

[0178] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 내오염성이 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수함을 알 수 있다.

[0179] **시험예 8 : 내열성 평가**

[0180] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름을 4X20 cm 크기로 재단하고, 고온 오븐을 사용하여, 90℃에서 각 30분씩 방치 후 표면에 크랙이 발생하는지 확인하였다.

[0181] <평가 기준>

[0182] 0 : 크랙 미발생 :

[0183] X : 크랙 발생

표 8

[0184]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
90℃/25%	0	0	0	0	0
90℃/30%	0	0	0	0	0
90℃/35%	0	0	0	X	X

[0185] 상기 표를 보면, 실시예 1 내지 3의 코팅제 조성물로 제조된 유/무기 하이브리드 항균 코팅 필름의 내열성이 비교예 1 및 2의 코팅제 조성물 대비 우수함을 알 수 있다.