



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월22일
(11) 등록번호 10-2193237
(24) 등록일자 2020년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) D06M 15/643 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/18 (2013.01)
D06M 15/643 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0150841
(22) 출원일자 2018년11월29일
심사청구일자 2018년11월29일
(65) 공개번호 10-2020-0064588
(43) 공개일자 2020년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR101831380 B1*
KR1020170017104 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
진의규
서울특별시 강남구 압구정로 201, 75동 1305호 (압구정동, 현대아파트)
(72) 발명자
진의규
서울특별시 강남구 압구정로 201, 75동 1305호 (압구정동, 현대아파트)
최길배
서울특별시 강남구 도곡로78길 22, 110동 404호 (대치동, 대치삼성아파트)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, (a) 발수 성분으로서, 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제 및 용매의 혼합물에 반응성 실리콘 폴리머 용액을 부가하여 제조된 오르가노폴리실록산졸, (b) 구름성 개선제로서 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물, (c) 유기산 또는 무기산에서 선택되는 산성 촉매, 및 (d) 수성 용매를 포함하는 비불소계 발수성 표면처리 조성물, 이의 제조방법, 이를 사용하여 발수처리된 투과성 및 비투과성 물품이 제공된다.

본 발명에 따른 비불소계 발수성 표면처리 조성물은 제조가 안정적이고 경제적이며, 장기 보관 시에도 백탁이 없고 무색 투명한 특성을 유지할 수 있어 안정성 및 저장성이 높을 뿐만 아니라, 직물 등의 투과성 물품에도 밀착성이 높고, 우수한 발수성 및 구름성을 부여할 수 있다.

(52) CPC특허분류
D06M 2200/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 발수 성분으로서, 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제 및 수성 용매의 혼합물에 반응성 실리콘 폴리머 용액을 부가하여 제조된 오르가노폴리실록산졸,
- (b) 구름성 개선제로서, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 화합물 단독 또는 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드와 0-알킬화 폴리글루코사이드의 혼합물,
- (c) 유기산 또는 무기산에서 선택되는 산성 촉매, 및
- (d) 수성 용매
- 를 포함하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

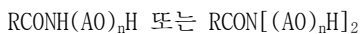
상기 반응성 실리콘 폴리머는, 폴리머 주쇄의 말단 또는 측쇄의 말단에 카르복실기, 히드록시기 및 아조기 또는 아미노기 중 어느 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 실리콘오일에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물:

[화학식 1]



상기식에서,

R 은 탄소원자수 8 내지 36의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

(AO)_n은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시 프로필렌 블록 공중합체를 나타내고,

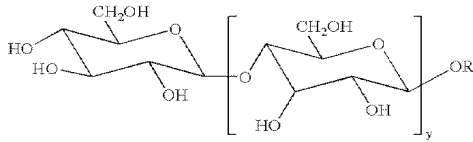
n 은 3 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 0-알킬화 폴리글루코사이드는 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물.

[화학식 2]



상기 식에서, y는 0 내지 6이고, R은 탄소수 8 내지 36의 알킬기이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구름성 개선제는 실리콘계 가교제 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 20 중량부의 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수성 용매는 물, 물과 상용성을 가지는 유기 용매, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물.

청구항 7

제 1 항에 따른 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(단계 1) 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제, 및 수성 용매를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계;

(단계 2) 상기 혼합물에 산성 촉매를 첨가하여 졸-겔 반응시켜 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 제조하는 단계; 및

(단계 3) 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에, 구름성 개선제 및 반응성 실리콘 폴리머 용액을 동시에 투입하여, 1차 졸 용액 내의 미반응된 실리콘 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응물인 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액을 제조하는 단계; 여기서 상기 구름성 개선제는 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 화합물 단독 또는 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드와 O-알킬 폴리글루코사이드의 혼합물에서 선택됨.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 2)는 50~70℃에서 40~60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물의 제조 방법.

청구항 9

섬유, 편직물, 직조직물 또는 부직포로 구성된 군에서 선택되고, 제1항에 따른 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물로 처리된, 발수성 및 구름성이 우수한 투과성 물품.

청구항 10

태양전지, 스마트폰, 터치패널, 이차전지, 디스플레이, 또는 자동차로 구성된 군에서 선택되고, 제1항에 따른 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물을 사용하여 제조된, 발수성 및 구름성이 우수한 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구름성이 향상된 비불소계 발수성 표면처리 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 발수 성분으로서 오르가노폴리실록산 졸 및 구름성 개선제로서 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드를 포함하는, 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비불소계 발수 조성물은 직물과 같은 투과성 물품에도 우수한 발수성 및 구름성을 부여할 수 있다.

배경 기술

[0002] 유리창, 샤워 부스, 베란다 창, 자동차 앞 유리, 자동차 사이드 미러, 선박 외장, 전자제품, 휴대폰 등을 포함하는 물품은 물에 노출될 수 있어, 물 또는 물에 용해되어 있거나 혼합되어 있는 오염물질에 의해 상기 물품이 오염되어 수명이 떨어지며, 특히 자동차, 선박 등에 사용되는 물품의 경우에는 운행의 안전에도 문제가 되고 있다.

[0003] 따라서, 발수성을 나타내는 재료를 사용하여 상기 물품의 오염을 방지할 수 있는데, 이 경우 발수성을 나타내는 재료는 비교적 고가이므로 상기 물품의 표면에 얇은 두께로 코팅하여 오염을 방지하는 방법을 채택하고 있다.

[0004] 일반적으로, 섬유, 편직물, 직조직물 및 부직포와 같이 공기와 물, 더나가서 물에 대한 투과성을 나타내는 물품(이후, 투과성 물품이라고 함)에는, 불화 중합체, 실란 중합체 등과 같이 표면 에너지가 낮은 물질들을 발수제 또는 소수화제로서 발수성을 부여하고 있다. 지금까지는, 불소 분자를 기반으로 한 화학 구조로 되어 있으며, 무기물에 불소 계열 물질을 결합시키거나, 불소가 함유된 유기물을 사용하여 만들어지는 불소계 발수 물질이 주로 사용되어 왔다. 예를 들어, 불화 중합체의 하나인 퍼플루오르알킬기 함유 오르가노폴리실란은 그 표면 자유 에너지가 매우 작아 높은 발수성을 가지고, 퍼플루오르알킬기로 인하여 내약품성도 우수하다. 또한, 유리, 플라스틱, 천 등의 기재와의 밀착성도 좋은 편이다. 최근들어, 이와 유사한 구조를 가지며 실리콘이나 긴 수소 결합을 기반으로 하는 비불소계 발수 물질이 개발되고 있으며 현재는 불소 기반 물질에 비해서 상대적으로 낮은 성능을 보인다.

[0005] 그러나, 퍼플루오르알킬기 함유 오르가노폴리실란을 포함한 불소계 발수 물질 및 실란 중합체를 포함한 비불소계 발수 물질은 발수성이 우수함에 비하여 물방울이 표면에서 구르거나 미끄러지는 성질인 구름성이 떨어지는 문제가 있어 구름성을 필요로 하는 물품에는 사용하기 어려웠으며, 직물과 같은 투과성 물품에서는 발수성을 초과하는 물이 표면에 접촉하거나 장기간 머무르면 직물 내부로 스며들어 표면젖음 현상이 발생한다는 불편이 있다. 또한, 상품성을 가지기 위하여는 장기안정성도 필요하나, 장기안정성도 부족한 경우가 많다.

[0006] 한편, 직물과 같은 투과성 물품에는 투습 방수성이 요구되는 경우가 많으며, 이를 위해 발수 처리를 적용할 수 있다. 직물과 같은 투과성 물품에 투과성을 손상하지 않으면서 발수 기능성을 부여하기 위해서는, 표면에 물방울이 맺히거나 묻지 않는 성질인 발수성 뿐만 아니라, 직물 표면에 묻거나 맺힌 물방울이 머무르거나 정체하지 않고 흐르거나 굴러 내리는 표면 구름성도 함께 고려하는 것이 필요하다.

[0007] 특허문헌 1 (국내공개공보 제10-2015-0081177호, 공개일자 2015년07월13일)에는, 면적 1 mm² 당 2백만 내지 4백만 개의 침상의 나노구조(needle-shaped nano structure)들을 포함하는 두께 5 내지 100 nm의 표면을 가진 나노침상-섬유; 그리고 상기 나노구조들을 포함하는 표면 위에 위치하고 소수성 물질을 함유하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하여, 150도 이상의 접촉각 및 3도 이하의 구름각도를 갖는 초소수성 섬유 및 제조방법이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 2(국내공개공보 제10-2016-0060913호, 공개일자 2016년05월31일)에는, 유전상수 20 이하의 용매를 사용하여 나노입자가 응집된 졸-겔 분산액을 제조하고, 이를 표면에 코팅하고, 이어서 소수성 실란에 함침시켜 표면을 소수화처리함으로써 표면 구름 각도가 0도에 수렴하는 초발수성 표면의 제조방법이 개시되어 있다.

[0009] 특허문헌 3(국내등록공보 제10-1831380호, 등록일자 2018년02월14일)에는, 퍼플루오르알킬기 함유 오르가노폴리실란, 알킬아미드 또는 알킬 폴리글루코사이드, 산 및 용매를 혼합하여 졸-겔 반응을 야기함으로써, 기재에 대

한 밀착성, 발수성 및 표면 윤활성이 우수한 발수성 표면 처리제를 제조할 수 있다고 개시되어 있다. 그러나 상기 문헌에 개시된 발수성 표면 처리제는 비투과성 기질에 윤활성을 갖는 발수성 표면을 형성하기 위한 것으로, 식물과 같은 투과성 물품에 발수성 및/또는 구름성에 대해서는 어떠한 기재도 없다.

[0010] 일반적으로, 물 및 공기가 투과할 수 있는 투과성 물품, 구체적으로는 물 및 오일과 같은 액체 및 공기 및 수증기와 같은 기체가 투과할 수 있는 투과성 물품에서, 투과성 물품의 특성인 투습성을 유지하면서 발수성을 부여하는 것은 용이하지 않다. 예를 들어, 직물을 발수처리하여 투습발수성 직물로 활용하기 위해서는, 발수처리된 직물의 표면은 우수한 발수성 (또는 높은 접촉각)에 더하여 우수한 구름성 (낮은 구름각도)을 가져야 하는 것이 요구되고 있다. 전도성 탄소섬유를 사용하는 웨어러블 직물, 내부 배선을 갖는 스포츠웨어, 소방관을 위한 내화 직물 등은 물과의 장기간 접촉 시에도 높은 발수성을 가지면서도 이러한 물과의 장기간 접촉을 최대한 회피할 수 있는 높은 구름성이 요구되고 있다. 따라서, 발수성 뿐만 아니라 구름성도 우수한 발수성 표면처리제의 개발이 요망되고 있다.

[0011] 이러한 상황 하에, 본 발명은 식물과 같은 투과성 물품에도 높은 발수성 및 우수한 표면 구름성을 부여하기 위한 새로운 비불소계 발수성 표면처리 조성물에 대한 필요성에 부응하기 위해 개발되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 국내공개공보 제10-2015-0081177호 (공개일 2015.07.13.)
- (특허문헌 0002) 국내공개공보 제10-2016-0060913호 (공개일 2016.05.31)
- (특허문헌 0003) 국내등록공보 제10-1831380호 (등록일 2018.02.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 오르가노폴리실록산졸 및 임의의 반응성 실리콘 폴리머 용액을 포함하는 발수성분 및 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드를 포함하는 구름성 개선제를 포함하는, 구름성이 우수한 발수성 표면처리 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명은 또한 상기 발수성 표면처리 조성물을 사용하여 발수처리된 물품, 특히 식물과 같은 투과성 물품을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은,
- [0016] (a) 발수 성분으로서, 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제 및 용매의 혼합물에 반응성 실리콘 폴리머 용액을 부가하여 제조된 오르가노폴리실록산졸,
- [0017] (b) 구름성 개선제으로서 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물,
- [0018] (c) 유기산 또는 무기산에서 선택되는 산성 촉매, 및
- [0019] (d) 수성 용매
- [0020] 를 포함하는 비불소계 발수성 표면처리 조성물이, 안정성 및 장기 저장성이 우수할 뿐만 아니라, 식물과 같은 투과성 물품에도 우수한 발수성 및 높은 구름성을 부여할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0021] 상기 비불소계 발수성 표면처리 조성물은 하기 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다:
- [0022] (단계 1) 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제, 및 수성 용매를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계;
- [0023] (단계 2) 상기 혼합물에 산성 촉매를 첨가하여 졸-겔 반응시켜 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 제조하는 단

계; 및

[0024] (단계 3) 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물 및 반응성 실리콘 폴리머 용액을 동시에 투입하여, 1차 졸 용액 내의 미반응된 실리콘 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응물인 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액을 제조하는 단계.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 비불소계 발수성 표면처리 조성물은 제조가 안정적이고 경제적이며, 장기 보관 시에도 백탁이 없고 무색 투명한 특성을 유지할 수 있어 안정성 및 저장성이 높을 뿐만 아니라, 직물 등의 투과성 물품에도 밀착성이 높고, 우수한 발수성 및 구름성을 부여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 제1목적은 하기 성분을 포함하는 비불소계 발수성 표면처리 조성물을 제공하는 것이다:

[0027] (a) 발수 성분으로서, 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제 및 용매의 혼합물에 반응성 실리콘 폴리머 용액을 부가하여 제조된 오르가노폴리실록산졸,

[0028] (b) 구름성 개선제으로서 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물,

[0029] (c) 유기산 또는 무기산에서 선택되는 산성 촉매, 및

[0030] (d) 수성 용매.

[0031] 본 발명의 제2목적은 상기 구름성이 우수한 발수성 표면처리 조성물을 제공하는 것으로, 하기 단계를 포함할 수 있다.

[0032] (단계 1) 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제, 및 수성 용매를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계;

[0033] (단계 2) 상기 혼합물에 산성 촉매를 첨가하여 졸-겔 반응시켜 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 제조하는 단계; 및

[0034] (단계 3) 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물 및 반응성 실리콘 폴리머 용액을 동시에 투입하여, 1차 졸 용액 내의 미반응된 실리콘 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응물인 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액을 제조하는 단계.

[0035] 본 발명의 제3목적은, 상기 구름성이 우수한 비불소계 발수성 표면처리 조성물을 사용하여 제조되고 발수성 및 구름성이 우수한 투과성 물품을 제공하는 것으로, 상기 투과성 물품은 섬유, 편직물, 직조직물 또는 부직포에서 선택될 수 있다.

[0037] 이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0039] (1) 오르가노폴리실록산 졸 용액

[0040] 본 발명에서 발수 성분으로 사용되는 오르가노폴리실록산 졸 또는 이를 포함하는 용액은 하기 단계 (1), (2) 및 (3)을 포함하는 방법으로 제조될 수 있다:

[0041] (단계 1) 실리콘 전구체, 실리콘계 가교제, 및 수성 용매를 포함하는 혼합물을 준비하는 단계;

[0042] (단계 2) 상기 혼합물에 산성 촉매를 첨가하여 졸-겔 반응시켜 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 제조하는 단계; 및

[0043] (단계 3) 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물 및 반응성 실리콘 폴리머 용액을 동시에 투입하여, 1차 졸 용액 내의 미반응된 실리콘 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응물인 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액을 제조하는 단계.

[0045] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1)은 교반장치 및 온도계가 장착된 반응기, 혼련기 또는 혼합기를 사

용하여 10~40℃의 온도, 바람직하게는 실온에서 수행될 수 있다. 상기 단계 1)에서 구성분의 첨가 순서와 방법, 및 혼합 방법 및 조건은 특별히 한정되지 않고 당 기술분야에 통상적으로 사용되는 바에 따라 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 구성분들을 예를 들면 10~40℃의 온도, 바람직하게는 실온에서 반응기 내에 차례로 또는 동시에 투입하고 교반 또는 혼련할 수 있다.

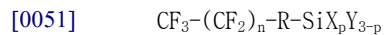
[0046] 상기 단계 1)의 혼합물은 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 실리콘 전구체를 20~100 중량부, 바람직하게는 35~50 중량부, 더욱 바람직하게는 40~50 중량부의 양으로, 수성 용매를 200~500 중량부, 바람직하게는 250~400 중량부의 양으로, 더욱 바람직하게는 300~400 중량부의 양으로 포함할 수 있다. 만일 실리콘 전구체가 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 20 중량부 미만으로 포함될 경우 오르가노폴리실록산 전구 용액의 분자량이 낮아져 섬유 표면에 안정된 3차원 네트워크 구조의 발수코팅층을 형성하기 어렵거나 발수코팅층의 치밀도가 현저히 저하되고, 충격에 쉽게 박리되는 등 목적하는 물성의 발현이 어려울 수 있으며, 미반응되는 가교제의 양이 증가하고, 목적하는 물성의 향상 정도가 미미할 수 있다. 만일 실리콘 전구체가 100 중량부를 초과하여 포함될 경우 후술하는 오르가노폴리실록산 졸 용액의 생성이 원활하지 않아 섬유표면에 코팅되었을 때 목적하는 물성의 발현이 미미할 수 있다.

[0047] 상기 실리콘 전구체는 [3-(트리메톡시실릴)프로필]-옥타데실디메틸암모늄 클로라이드, 3(3-트리에톡시실릴프로필)-5,5-디메틸하이단토인, 칼륨 트리메틸실라놀레이트, 트리아소프로필실라놀, 메톡시디메틸옥틸실란, (3-클로로프로필)트리에톡시실란, (3-클로로프로필)디메톡시메틸실란, 옥타데실트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필메트아크릴레이트, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]-에틸렌디아민 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 실리콘계 가교제는 메톡시실란, 에톡시실란, 프로폭시실란, 이소프로폭시실란, 아릴옥시실란, 테트라메틸 오르소실리케이트(TMOS), 테트라아세틸오르소실리케이트(TEOS) 및 테트라프로필오르소실리케이트(TPOS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 하나의 변법에 따르면, 상기 실리콘 가교제는 하기 하기 화학식 1의 퍼플루오르알킬기 함유 오르가노폴리실란을 더욱 함유할 수 있다:

[0050] [화학식 1]



[0052] 상기 식에서, n은 0 내지 12의 정수이고,

[0053] R은 탄소수 1 내지 10의 유기기, 또는 규소 원자와 산소 원자를 포함한 기이고,

[0054] X는 H 또는 탄소수 1 내지 4의 1가 탄화수소기, 또는 상기 기의 유도체로부터 선택된 치환기이고,

[0055] p는 0, 1 또는 2이고,

[0056] Y는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아실옥시기, 또는 할로젠 원자이다.

[0058] 상기 수성 용매는 실리콘 전구체를 가수분해시킬 수 있는 용매의 경우 제한없이 사용될 수 있고, 이에 대한 비제한적인 예로서, 탄소수 1~4개의 저가 알코올, 물, 글리세롤 및 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 물 또는 물과 저가 알코올의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 단계 산성 촉매에 의한 졸-겔 반응으로 수행된다. 상기 졸-겔 반응은 50~70℃, 바람직하게는 55~60℃의 온도에서 30~80분, 바람직하게는 40~60분 동안 수행될 수 있다. 만일 온도가 50℃ 미만일 경우 반응시간이 지연되거나 졸의 형성이 원활하지 않을 수 있고, 만일 온도가 70℃를 초과하는 경우 졸 형태의 반응생성물에서 분해반응이 일어나는 등의 문제점이 있을 수 있다. 또한 상기 단계 2)의 반응은 용액이 투명해지는 시점까지 수행하는 것이 바람직하다.

[0060] 상기 단계 2)에서, 산 또는 산성 용액을 사용하여 혼합물의 pH를 적절한 범위, 예를 들면 pH 3~6, 바람직하게는 pH 4.5~5.0의 범위로 조절함으로써 졸의 원활한 생성을 촉진할 수 있다. 사용될 수 있는 산으로는 염산, 질산, 황산 또는 아세트산을 비제한적으로 언급할 수 있다. 상기 산 또는 산성 용액의 농도와 투입량은 혼합물의 pH가 상기 범위를 만족한다면 본 발명에서 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 아세트산을 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 0.5~10 중량부, 보다 바람직하게는 1.5~3 중량부의 범위에서 투입할 수 있다. 더욱 원활한 졸의 생성을 위해, 반응 혼합물의 pH를 수시로 확인하면서 조금씩 또는 서서히 적가 또는 첨가할 수

있다.

- [0061] 다음으로, 상기 단계 3)은, 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에, 반응성 실리콘 폴리머 용액 및 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 0-알킬화 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 동시에 투입하거나 투입하면서, 30~40℃의 온도로 40~120 분 동안 수행될 수 있다. 상기 단계 3)에서는 상기 1차 졸 용액 내의 미반응된 실리콘 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응물은 반응되어 오르가노폴리실록산 졸(sol)이 형성될 수 있다.
- [0062] 본 발명에 있어서, 반응성 실리콘 폴리머는, 폴리머 주쇄의 말단 또는 측쇄의 말단에 카르복실기, 히드록시기 및 아조기 또는 아미노기 중 어느 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 실리콘오일일 수 있고, 바람직하게는 아미노기를 반응성 작용기로 포함하는 실리콘 오일에서 선택될 수 있다. 상기 반응성 실리콘 폴리머는 오르가노폴리실록산 1차 졸과의 반응을 통해, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리메톡시실란과 같은 실리콘 전구체와의 열경화를 통해, 보다 향상된 내구성 및 고발수성을 가지는 3차원네트워크 구조의 오르가노폴리실론산 가교물을 형성할 수 있다. 반응성 실리콘 폴리머로서 사용될 수 있는 실리콘 오일로는 폴리디메틸실란(PDMS), 바람직하게는 아미노기 또는 아조기를 반응성 작용기로 포함하는 폴리디메틸실란을 언급할 수 있다.
- [0063] 상기 반응성 실리콘 폴리머는, 상기 단계 1)의 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 10~50 중량부, 보다 바람직하게는 15~25 중량부로 사용될 수 있다. 만일 반응성 실리콘 폴리머가 10 중량부 미만으로 포함되는 경우 고내구성을 가지고 고발수성인 3차원네트워크 구조의 오르가노폴리실론산 가교물이 형성되기 어렵고, 만일 반응성 실리콘 폴리머가 50 중량부를 초과하여 포함되는 경우 미반응되는 반응성 실리콘 폴리머가 많아져 물성향상이 미미하고 원가가 상승하는 문제가 있을 수 있다.
- [0064] 본 발명에서 사용될 수 있는 반응성 실리콘 폴리머는, 점도가 700~1500cps 인 것이 바람직하다. 만일 점도가 700cps 미만인 경우 목적하는 수준의 분자량을 가지는 오르가노폴리실록산 2차 졸을 형성시킬 수 없어 3차원 네트워크 구조의 오르가노폴리실론산 가교물의 내구성이 저하되고, 치밀도 저하로 발수성도 저하될 수 있다. 만일 점도가 1500cps를 초과하는 경우, 발수 코팅된 표면의 촉감이 현저히 저하되며, 섬유 또는 직물과 같은 투과성 물품을 발수 코팅하는 경우에는, 이들의 유연성이 저하됨에 따라 제조된 원단의 촉감, 드레이프성이 매우 나빠질 수 있는 문제점이 있다.
- [0065] 상기 반응성 실리콘 폴리머는 예를 들면 3-글리시독시프로필트리메톡시실란과 같은 실리콘 전구체와의 열경화를 통해, 더욱 향상된 내구성 및 높은 발수성을 가지는 3차원네트워크 구조의 오르가노폴리실론산 가교물을 형성할 수 있다.
- [0066] 상기 반응성 실리콘 폴리머는 이를 용해시키는 용매를 포함하는 용액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매는 공지된 반응성 실리콘 폴리머를 용해시키기에 적합한 공지된 용매의 경우 제한 없이 사용할 수 있고, 이에 대한 비제한적 예로서, 이소프로필알코올을 언급할 수 있으며, 반응성 실리콘 폴리머 100 중량부에 대해 100~150 중량부로 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 단계 3)은 25~45℃, 바람직하게는 30~40℃의 온도에서 30~120 분, 바람직하게는 40~80분 동안 반응시켜 미반응된 실리콘계 가교제와 반응성 실리콘 폴리머의 반응을 유도함으로써 오르가노폴리실록산 2차 졸을 형성시킬 수 있으나, 반응 온도 및 시간은 이로 한정되는 것은 아니다. 따라서, 상기 단계종료된 다음, 반응성 실리콘 폴리머 용액을 투입하기 전, 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 25~45℃, 바람직하게는 30~40℃의 온도 범위로 냉각시킨 다음, 반응성 실리콘 폴리머 용액 및 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 0-알킬 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 동시에 투입하는 것이 바람직하다. 반응에 따른 온도 상승 및/또는 균질한 반응을 위해, 반응성 실리콘 폴리머 용액 및 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 0-알킬 폴리글루코사이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물은 서서히 첨가하는 것이 좋다. 만일 반응 온도가 25℃ 미만일 경우 반응시간이 지연되거나 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액의 생성이 원활하지 않을 수 있고, 만일 온도가 45℃를 초과하는 경우 반응성 실리콘 폴리머의 분해반응이 일어나거나 겔화가 급격히 진행되는 등의 문제점이 있을 수 있다.
- [0068] 본 발명의 하나의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 전구체는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란이며, 상기 반응성 실리콘 폴리머는 아미노기를 반응성 작용기로 포함하는 실리콘 오일일 수 있다. 이에 따르면, 상술한 제조방법을 통해 제조된 직물용 발수성 표면처리 조성물은 오르가노폴리실록산 1차 졸과 오르가노폴리실록산 2차 졸을 하나의 용액 내에 함께 포함하며, 바람직하게는 상기 오르가노폴리실록산 1차 졸은 글리시독시프로필기를 포함하고, 오르가노폴리실록산 2차 졸은 아미노기를 주쇄의 한쪽 말단, 양쪽 말단 또는 측쇄 말단에 포

함할 수 있다.

[0070] (2) 구름성 개선제

[0071] 본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, 상기 구름성 개선제는 소수성기로서 탄소원자수 8~36, 바람직하게는 12~32의 장쇄 알킬기 및 친수성기로서 폴리옥시알킬렌기 또는 폴리글루코사이드기가 화학적 안정성이 우수한 연결기로 결합되어 있는 화합물, 예를 들면 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬 폴리글루코사이드에서 선택될 수 있다.

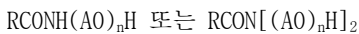
[0072] 본 발명에 있어서, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드는, 8 내지 36개의 탄소 원자 범위의 장쇄 지방산의 아미드 유도체인데, 아미드기의 질소 원자에, 3~20개의 옥시알킬렌기, 바람직하게는 4~14개의 옥시알킬렌기, 더욱 바람직하게는 5~10개의 옥시알킬렌기가 치환된 화합물일 수 있다.

[0073] 상기 장쇄 지방산은 테트라데카노익산, 펜타데카노익산, 헥사데카노익산, 헵타데카노익산, 옥타데카노익산, 노나데카노익산, 에이코사노익산, 헨코사노익산, 데코사노익산, 테트라코사노익산, 펜타코사노익산, 트리코사노익산, 헥사코사노익산, 트리아콘타노익산, 도트리아콘타노익산, 테트라트리아콘타노익산, 헵트리아콘타노익산, 펜타트리아콘타노익산, 헥사트리아콘타노익산, 미리스틱산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키디산, 베헤닉산 및 헥사트리아이소콘타노익(C36) 산, 올레산, 팔미트레산, 리놀렌산 및 세톨레산 및 그 유사체로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0074] 상기 폴리옥시알킬렌기의 알킬렌기는 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌 및 이들의 혼합으로 구성된 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌일 수 있다.

[0075] N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드의 전형적인 예는 하기 화학식 2로 나타내는 화합물일 수 있다:

[0076] [화학식 2]



[0078] 상기식에서,

[0079] R 은 탄소원자수 8 내지 36의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

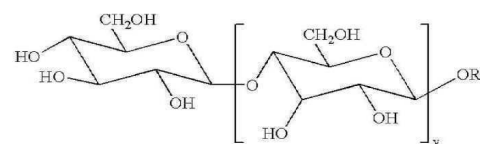
[0080] (AO)_n은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시 프로필렌 블록 공중합체를 나타내고,

[0081] n 은 3 내지 20, 바람직하게는 4 내지 14, 더욱 바람직하게는 5 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0082] 상기 화학식 2로 나타내는 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드의 비제한적인 예로는 폴리옥시에틸렌 라우르아미드, 폴리옥시에틸렌 스테아르아미드, 폴리옥시에틸렌 코카미드, 폴리옥시프로필렌 코카미드, 폴리프로필렌 글리콜 2-히드록시에틸 이소스테아르아미드 및 폴리프로필렌 글리콜 2-히드록시에틸 코카미드를 언급할 수 있다. 이들은 지방산 모노알카놀아미드의 폴리알콕시화에 의해 (예를 들면, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 첨가), 또는 폴리알킬렌 글리콜과의 지방산 아미드화에 의해 제조될 수 있다.

[0083] 본 발명에 있어서, 상기 O-알킬 폴리글루코사이드는 폴리글루코사이드의 히드록시기(OH) 중의 하나 이상에 알킬기가 에테르 연결에 의해 결합되어 있는 화합물로서, 예를 들면, 하기 화학식 3으로 나타나는 O-알킬 폴리글루코사이드로 나타낼 수 있다.:

[0084] [화학식 3]



[0085] 상기 식에서,

[0086] y는 0 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4이고,

[0087] R은 탄소원자수 8 내지 36, 바람직하게는 12 내지 32의 알킬기이다.

[0088] 상기 구름성 개선제의 함량은 상기 단계 (A)의 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부, 바

람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 구름성 개선제가 상기 범위에 포함되는 양으로 사용되면, 발수성 표면처리 조성물은 원하는 구름성을 나타내면서 투명한 코팅을 제공할 수 있고, 평탄한 코팅면을 얻을 수 있다.

[0090] 상기 구름성 개선제로서 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 및 O-알킬 폴리글루코사이드를 둘다 사용하는 경우, 이들의 혼합 비율은 중량비로 100:0.1~0.1:100, 바람직하게는 100:1~1:100, 더욱 바람직하게는 100:10~10:100의 범위에서 선택될 수 있다. 상기 범위에 포함되는 비율로 사용되면, 발수성 표면처리 조성물은 높은 구름성 뿐만 아니라 우수한 세탁 내구성을 갖는 발수성 표면을 제공할 수 있다.

[0091] 본 발명에 있어서, 상기 N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 및 O-알킬 폴리글루코사이드는 일반적으로 비이온성 계면활성제 또는 슬립제로서 사용되는 물질로서, 발수성 표면에서 기체와 고체 사이의 계면에 주로 위치하게 되고, 이에 의해 발수성 표면에 장쇄 알킬기가 돌출되게 됨으로써, 발수성 표면에 형성되거나 부착되는 물방울을 밀어내거나 구르게 함으로써, 구름성을 부여하거나 더욱 향상시키는 작용을 하는 것으로 이해된다.

[0092] 본 발명에 있어서, 구름 각도는 수평판 상에 설치한 평면상의 피측정 시료에 0.2cc의 물을 살짝 적하하여 물방울을 형성하고, 이 평판을 등속도로 살짝 경사지게 하여, 상기 형성된 물방울이 구르기 시작할 때의 각도를 의미한다. 피측정 시료가 직물과 같은 투과성 물품일 경우, 중앙 부위가 중력 등에 의해 아래로 처질 수 있기 때문에, 아래에 평판을 받쳐 평면을 유지시키는 것이 필요할 수도 있다.

[0093] 본 발명에 따른 발수성 표면처리 조성물은 20도 이하, 바람직하게는 15도 이하, 더욱 바람직하게는 10도 이하, 특히 바람직하게는 5도 이하의 구름 각도를 제공할 수 있다.

[0095] **(3) 산성 촉매**

[0096] 본 발명에 따르면, 상기 단계 1)에서 산성 촉매로서 무기산 또는 유기산, 예를 들면 염산, 아세트산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 혼합 산을 포함할 수 있다. 상기 산성 촉매는 겔화 촉매 및/또는 pH 조절제로서 작용할 수 있다. 상기 산성 촉매는 농도 0.001 내지 1 N 의 수용액일 수 있다. 상기 농도 범위 내에 드는 경우 상기 표면처리 조성물의 제조를 위한 반응 시간을 수분에서 수일 내에 진행할 수 있다.

[0097] 상기 산성 촉매는, 상기 단계 (A)에서는 실리콘계 가교제 100 중량부에 대하여 0.001 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 또한 상기 단계 (B)에서는 반응성 실리콘 폴리머 100 중량부 대하여 0.001 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에 드는 경우, 졸-겔 반응의 속도 및 입도를 적절한 수준으로 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 조성물의 백탁이나 침전 현상을 방지할 수 있다.

[0099] **(4) 수성 용매**

[0100] 본 발명에서 사용될 수 있는 수성 용매로는 물, 또는 상기 물과 상용성을 가지는 유기 용매, 또는 이들의 혼합 물을 언급할 수 있다. 상기 물과 상용성을 가지는 유기 용매는 수용성, 수혼화성 및/또는 수상용성 유기 용매 일 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알코올, 더욱 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[0101] 상기 수성 용매의 함량은 발수 성분인 오르가노폴리실록산 2차 졸 100중량부(고형분) 기준으로 10 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 150 중량부의 범위에서 선택될 수 있으나, 이로 한정되지 않는다. 상기 범위 내에 드는 경우 졸-겔 반응 속도가 적당하며, 섬유와 같은 기질과의 접착력을 유지할 수 있다.

[0102] 수성 용매로서 물과 유기 용매의 혼합물을 사용하는 경우, 이들의 혼합비율은 중량비로 1:100 내지 100:1, 바람직하게는 10:100 내지 100:10, 더욱 바람직하게는 50:100 내지 100:50의 범위에서 선택될 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다. 상기 범위 내에 드는 경우, 섬유와 같은 기질과의 접착력을 유지할 수 있고, 우수한 발수성 및 투명성을 제공할 수 있다.

[0104] **(5) 발수성 표면 및 발수성 물품**

[0105] 본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, 상기 발수성 표면처리 조성물은 유기성 표면, 무기성 표면 및 금속성 표면에 모두 적용될 수 있으며, 비제한적인 예로는, 섬유, 중합체, 플라스틱, 유리, 탄소, 세라믹 또는 금속을 언급할 수 있다.

- [0106] 본 발명의 하나의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 발수성 표면처리 조성물은 일반적으로는 물 및 공기가 투과할 수 있는 투과성 물품, 구체적으로는 물 및 오일과 같은 액체 및 공기 및 수증기와 같은 기체가 투과할 수 있는 투과성 물품에 발수성 및 구름성을 제공할 수 있다. 상기 투과성 물품의 비제한적인 예로는 섬유, 편직물, 직조직물 및 부직포의 표면에 발수성 및 구름성을 언급할 수 있다.
- [0107] 상기 투과성 물품의 가장 대표적인 예인 섬유와 직물은, 공지된 천연섬유나 합성섬유, 또는 이들로 제조된 직물일 수 있다. 본 발명에 따른 섬유용 발수 조성물은, 섬유에의 부착성 또는 코팅성이 우수한 오르가노폴리실록산 졸 용액을 포함하고 있어, 섬유 또는 부착성 코팅성이 매우 우수하기 때문에, 섬유 또는 직물의 소재에 크게 제한받지 않고 범용적으로 적용될 수 있다. 따라서, 종래의 발수코팅제가 섬유의 종류 즉, 폴리에스테르계 섬유에 코팅성이 우수한 반면에 다른 소재의 섬유에 코팅성이 현저히 저하되는 문제점이 해결될 수 있다.
- [0108] 상기 섬유의 비제한적인 예로써, 천연섬유로 셀룰로오스 섬유, 양모나 견섬유와 같은 단백질섬유, 광물성 섬유가 사용될 수 있고, 합성섬유로 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리우레탄섬유, 아크릴섬유, 올레핀섬유, 폴리비닐알코올 섬유, 폴리염화비닐 섬유, 폴리염화비닐리텐 섬유, 폴리비닐리덴디니트릴섬유, 폴리스불화에틸렌 섬유가 사용될 수 있다. 뿐만 아니라, 탄소섬유, 아라미드섬유 등의 특수한 섬유에도 적용될 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 직물은 공지된 천연섬유나 합성섬유를 포함하는 직물 또는 원단일 수 있다. 본 발명에서 사용한 용어인 상기 직물 또는 원단은 직물 또는 편물을 모두 포함하는 의미이다. 상기 직물은 본 발명에 따른 혼섬사를 경사 및 위사 중 어느 하나 이상으로 사용하여 제직(weaving)된 직물 또는 원단일 수 있다.
- [0110] 상기 제직은 평직, 능직, 수자직 및 이중직으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 이루어질 수 있다. 이러한 평직, 능직 및 수자직을 삼원조직이라 할 때 삼원조직 각각의 구체적인 제직방법은 통상적인 제직방법에 의하며, 삼원조직을 기본으로 하여 그 조직을 변형시키거나 몇 가지 조직을 배합하여 변화있는 직물일 수 있고, 예를들어 변화평직으로 두둑직, 마스크직 등이 있고, 변화능직으로 신능직, 파능직, 비능직, 산형능직 등이 있으며, 변화수자직으로 변칙수자직, 중수자직, 확수자직, 화강수자직 등이 있다.
- [0111] 상기 이중직은 경사 또는 위사의 어느 한쪽이 2중으로 되어있거나 양쪽이 모두 2중으로 된 직물의 제직방법으로 구체적인 방법은 통상적인 이중직의 제직방법일 수 있다.
- [0112] 다만, 상기 직물조직의 기재에 한정되지 않으며, 제직에서의 경위사 밀도의 경우 특별하게 한정하지 않는다.
- [0113] 또한, 상기 직물은 혼섬사를 원사로 포함하여 편성(knitting)된 편물일 수 있다. 상기 편성은 위편성 또는 경편성의 방법에 의할 수 있으며, 상기 위편성과 경편성의 구체적인 방법은 통상적인 위편성 또는 경편성의 편성 방법에 의할 수 있다.
- [0115] **(6) 표면처리 방법 및 처리된 표면**
- [0116] 본 발명에 따른 발수성 표면처리 조성물은, 당업계에 알려진 임의의 표면처리, 염색 및 인쇄 방법을 사용하여 투과성 물품에 적용될 수 있다. 예를 들면, 하기 단계:
 - [0117] (1) 섬유 또는 직물과 같은 투과성 물품에 상기 발수성 표면처리 조성물을 침지, 함침, 인쇄, 분무 또는 적심에 의해 도포하는 단계;
 - [0118] (2) 경우에 따라, 발수성 표면처리 조성물을 건조하는 단계; 및
 - [0119] (3) 150~170℃의 온도에서 3~10분 동안 열처리하여 섬유 또는 직물 표면에 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물을 형성시키는 단계;
- [0120] 를 포함하는 방법으로 수행될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0121] 본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, (i) 천연섬유 또는 합성섬유; 및 (ii) 섬유의 외부면을 피복하는 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물을 포함하고, (iii) 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물은 오르가노폴리실록산 전구용액의 글리시독시프로필기의 글리시딜기와 오르가노폴리실록산 졸 용액의 아미노기가 반응하여 형성된 발수성 표면처리 섬유 또는 직물을 제공하고, 상기 발수성 표면처리 섬유 또는 직물을 포함하는 원단이 제공한다.
- [0122] 본 발명에 따른 직물용 발수 조성물은 당 업계에 공지된 임의의 방법으로, 예를 들면 침지, 함침, 분무, 인쇄, 적심 등을 포함한 임의의 방법으로 직물에 적용할 수 있다.

- [0123] 다음으로, 발수 조성물이 도포된 섬유 또는 직물을, 임의로 건조한 후, 정착처리하여 섬유 표면에 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물을 형성시키는 단계를 수행한다.
- [0124] 상기 정착처리는 당업계에 공지된 방법, 예를들면 열처리, UV조사 등의 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 열처리는 150~170℃의 온도에서 3~8분 동안 열풍처리 또는 가열처리함으로써 수행될 수 있다. 이러한 열처리를 통해 오르가노폴리실록산이 가교되어 고밀도의 고내구성 발수 코팅층을 형성할 수 있고, 이를 통해 고발수성을 발현시킬 수 있다. 만일 상기 온도 및 시간조건을 만족하지 못하는 경우 섬유표면에 형성되는 가교물의 일부가 탈리되거나 섬유표면에서 가교물 자체가 박리되는 등의 내구성이 현저히 저하될 수 있다.
- [0125] 상술한 방법으로 발수 조성물을 처리할 경우 천연섬유 또는 합성섬유; 및 섬유의 외부면을 피복하는 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물;을 포함하고, 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물은 오르가노폴리실록산 전구용액의 글리시독시프로필기의 글리시딜기와 오르가노폴리실록산 졸 용액의 아미노기가 반응하여 형성된 오르가노폴리실록산을 포함하는 발수 코팅섬유가 제조될 수 있으며, 상기 가교결합된 3차원 네트워크 구조의 실리콘 나노구조물의 치밀도가 높고, 섬유와의 접착성이 현저히 우수하여 내구성이 뛰어나고, 보다 향상된 발수성을 발현할 수 있다. 아울러, N-폴리옥시알킬렌화 지방산아미드 또는 O-알킬화 폴리글루코사이드는 발수 표면의 기액 계면에 위치함으로써, 발수 표면의 구름성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노구조물은 섬유표면과 공유결합을 통해 결합되어 있을 수 있고, 구체적으로 실리콘 나노구조물인 오르가노폴리실록산의 측쇄말단에 포함 히드록시기가 섬유표면에 구비된 히드록시기 등의 작용기와 탈수축합 등의 반응으로 공유결합될 수 있다.
- [0127] 또한, 본 발명은 상기 발수성 표면처리 조성물을 이용하여 표면 처리된 물품이 제공된다. 상기 물품은 천연섬유, 합성섬유, 탄소섬유, 편직물, 직조직물 및 부직포와 같은 투과성 물품, 태양전지, 스마트폰, 터치패널, 이차전지, 디스플레이, 또는 자동차 등의 비투과성 물품일 수 있다.
- [0128] 한편, 본 발명의 하나의 이점에 따르면, 상술한 바와 같은 구름성 개선제를 사용함으로써, 섬유와 같은 기재에 대한 밀착성과 발수성이 탁월하고, 표면 구름성이 우수하고, 장기보관시 백탁하지 않고 무색 투명한 표면처리 조성물이 제공될 수 있다.
- [0129] 본 발명의 또다른 이점에 따르면, 상기 발수성 표면처리 조성물을 이용하여 형성된 발수성 표면은 발수성이 우수할 뿐만 아니라 구름성도 우수하여, 표면에 묻거나 형성된 빗방울 또는 물방울이 신속하게 아래로 흘러내리거나 굴러내릴 수 있어, 표면의 젖음 현상, 이슬 맺힘 현상 및 이로 인한 불편을 예방 또는 완화시킬 수 있다.
- [0130] 본 발명의 하나의 변법에 따르면, 상기 발수성 표면처리 조성물을 이용하여, 비투과성 물품의 표면도 발수성으로 처리할 수 있다. 예를 들면, 태양전지(백시트), 스마트폰, 터치패널, 이차전지(부식 방지), TV 등 디스플레이(표면 이물제거, 물 차단 및 지문 방지), 자동차(백미러, 계기판 등) 등일 수 있다.
- [0131] 발명의 또다른 이점에 따르면, 상기 발수성 표면처리 조성물을 사용하면, 유리나 금속과 같은 고체 표면에서의 젖음 현상 또는 이슬 맺힘 현상이 상당히 방지될 수 있다.
- [0132] 본 발명에 따른 발수성 표면처리 조성물은 그대로 또는 희석제 등으로 희석하여 기재에 적용할 수 있다. 적용하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 함침, 침지, 코팅(예. 딥코팅, 스핀코팅, 스프레이코팅, 바코팅, 롤코팅, 플로우코팅, 브러시코팅), 분무 또는 증착에 의해 적용할 수 있다.
- [0133] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0134] **실시예 1: 발수성 표면처리 조성물의 제조**
- [0135] **(A) 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액의 제조:**
- [0136] 교반기 및 온도계가 장착된 반응기에, 테트라아세틸오르토실리케이트(TEOS) 100 중량부에 대해 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 40 중량부, 및 물 200중량부 및 이소프로판올 100중량부를 혼합하고, 아세트산으로써 pH 5.0±0.2로 유지하면서, 결과된 혼합물을 60℃에서 55분 동안 교반한다. 반응 혼합물이 투명해지면, 온도를 대략 30℃로 냉각하여, 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액을 수득한다.
- [0137] **(B) 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액의 제조**
- [0138] 상기 단계 (A)에서 제조된 오르가노폴리실록산 1차 졸 용액에 알킬 폴리글루코사이드(상품명: Milcoside 100; 제조사: 엘지생활건강) 0.02중량부 및 N-폴리옥시에틸렌 코카미드 (상품명:NINOL 1301; 제조사:Stepan) 0.5중량

부를 첨가하고 강하게 교반하여 균질화한다. 결과된 반응 혼합물에, 점도가 1000cps인 PDMS-아미노프로필-말단 실리콘 오일을 이소프로필알코올에 1: 1 중량비로 용해시켜 반응성 실리콘 폴리머 용액 40중량부를 천천히 첨가 하면서 대략 30℃에서 65분 동안 반응시켜, 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액을 제조한다.

[0139] 결과된 오르가노폴리실록산 2차 졸 용액에, 첨가제로서 섬유용 표면처리 보조제 Blueology™ Solution PE 2018 [(주)티에프제이글로벌에서 입수]를 고휘분 기준으로 대략 5중량부의 양으로 첨가하여 발수성 표면처리 조성물 으로 사용한다.

[0140] **실시예 2 및 3**

[0141] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 하기 표 1에서 기재된 바와 같이 반응조건, 반응물의 종류를 변경시켜 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0142] **비교예 1**

[0143] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 단계 B)에서 구름성 개선제를 사용하지 않고, 반응성 실리콘 폴리머만 을 투입함으로써, 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0144] **비교예 2**

[0145] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 단계 B)에서 반응성 실리콘 폴리머를 사용하지 않고 구름성 개선제만 을 투입함으로써, 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0146] **비교예 3**

[0147] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 단계 A)에서 구름성 개선제를 투입하고, 단계 B)에서 구름성 개선제를 사용하지 않고, 반응성 실리콘 폴리머만을 투입함으로써, 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0148] **실시예 4**

[0149] 실시예 1에서와 동일하게 진행하되, 구름성 개선제로서 알킬 폴리글루코사이드(상품명: Milcoside 100; 제조사: 엘지생활건강)만을 사용함으로써, 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0150] **실시예 5**

[0151] 실시예 1에서와 동일하게 진행하되, 구름성 개선제로서 N-폴리옥시에틸렌 코카미드 (상품명: NINOL 1301; 제조사: Stepan)만을 사용함으로써, 직물용 발수성 표면처리 조성물을 제조하였다.

[0152] **실험예 1**

[0153] 폴리에스테르 섬유 및 면 섬유를 8:2의 비율로 직조한 직물(평균 200 g/cm²)에 상기 실시예 1 및 비교예에서 제 조된 직물용 발수성 표면처리 조성물에 침지 및 탈수하고, 건조기 내에서 서서히 건조시킴과 동시에 165±5℃로 약 5분 동안 열처리하여, 발수성 코팅층을 형성할 것이다. 발수처리된 직물의 물성은 아래와 같이 측정하고 결 과를 표 1 및 2에 기재할 것이다.

[0154] **발수성 테스트**

[0155] 발수성은 접촉각 측정기(GSA-X로 측정; 제조사: 한국 에스티케이)로 발수처리된 직물의 표면에 형성된 물방울에 서 물접촉각을 10회 측정하여, 평균 물접촉각으로 평가할 것이다. 결과는 표 1 및 2에 나타낼 것이다.

[0156] **구름성 테스트**

[0157] 구름성은 발수처리된 직물을 평판 위에 위치시키고, 그 표면에 0.2cc의 물을 적하하여 물방울을 형성시키고, 평 판을 등속도로 경사지게 하여, 형성된 물방울이 구르기 시작할 때의 구름 각도를 10회 측정하여, 평균 구름각도 로 평가할 것이다. 결과는 표 1에 나타낼 것이다.

[0158] **표면처리된 물품의 내구성 테스트**

[0159] 상기 발수성 표면처리 조성물로 발수처리된 직물을 10회 세탁한 후, 물접촉각 및 구름각도를 각각 10회 측정하 여 평균값을 구할 것이다. 결과는 표 1에 나타낼 것이다.

[0160] **실험예 2**

[0161] 슬라이드 글라스를 10중량%의 NaOH 수용액에 5분간 침지한 후 증류수로 세척하고 건조한다. 실시예 및 비교예

에서 제조된 발수성 표면처리 조성물을 HFE-7200(Ethoxy-nonafluorobutane; 제조사: 3M) 용매에 0.05중량%(solid content)로 희석하여 표면처리 조성물 희석액을 제조한 후, 상기 준비된 슬라이드 글라스에 1000rpm으로 스핀 코팅한 후 오븐에 넣고 50°C에서 3시간 동안 경화시켰다.

[0162] 발수처리된 슬라이드 글라스의 발수성, 구름성 및 내구성을 실험에 1에서와 같이 측정하고, 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

[0163]

구분	성분 유형, 반응 조건 및 시험 항목	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 4	실시에 5
단계 (1) 및 (2)	실리콘 전구체	GPTM	TMPO	GPTM	GPTM	GPTM	GPTM
	실리콘계 가교제	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS
	pH	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	구름성 개선제	-	-	-	-	-	-
단계 (3)의 종류	반응성 실리콘 폴리머	A형	A형	B형	C형	A형	A형
	반응성 실리콘 폴리머의 점도(cps)	1000	1000	100	540	1000	1000
	구름성 개선제	A형+B형	A형+B형	A형+B형	A형+B형	A형	B형
구성	오르가노폴리실록산 졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸
PE 식물	접촉각	111°	109°	112°	108°	109°	110°
	구름각	25°	26°	23°	25°	28°	27°
	내구성	110° ;25°	-	-	-	-	-
유리	접촉각	112°	-	-	-	110°	-
	구름각	24°	-	-	-	29°	-
	내구성	112° ;25°	-	-	-	-	-
주1) 실리콘 전구체의 종류: GPTM: 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 TMPO: [3-(트리메톡시실릴)프로필]옥타데실디메틸암모늄 클로라이드 주2) 구름성 개선제의 종류: A형: 알킬 폴리글루코사이드(상품명:Milcoside 100; 제조사:엘지생활건강) B형: N-폴리옥시에틸렌 코카미드 (상품명:NINOL 1301; 제조사:Stepan) 주2) 반응성 실리콘 폴리머의 종류 A형: PDMS-말단화된 실리콘오일 B형: 히드록실기-함유 PDMS (제조사:KCC, 상품명:OH-100) C형: 아미노기-함유 PDMS (제조사:다우코팅도레이, 상품명:BY 16-878)							

표 2

	성분 유형, 반응 조건 및 시험 항목	비교예 1	비교예 2	비교예 3
단계 (1) 및 (2)	실리콘 전구체	GPTM	TMPO	GPTM
	실리콘계 가교제	TEOS	TEOS	TEOS
	pH	4.7	4.7	4.7
	구름성 개선제	-	-	A형+B형
단계 (3)의 종류	반응성 실리콘 폴리머	A형	X	B형
	반응성 실리콘 폴리머의 점도(cps)	1000	X	100
	구름성 개선제	-	A형+B형	-
구성	오르가노폴리실록산 졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸	1차졸+ 2차졸

PE 직물	접촉각	103°	98°	99°
	구름각	38°	37°	34°
	내구성	-	96° ;39°	-
유리	접촉각	-	102°	-
	구름각	-	35°	-
	내구성	-	100° ;37°	-
주) 실리콘 전구체, 구름성 개선제 및 반응성 실리콘 폴리머의 종류에 사용된 기호는 표 1에서와 동일				

- [0167] 상기 표 1 및 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 실시예에서 제조된 발수성 표면처리 조성물로서 코팅한 물품의 경우 발수성이 뛰어나고, 구름성 및 장기보관성이 뛰어날 뿐 아니라 내구성도 뛰어남을 알 수 있다.
- [0168] 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 발수성 표면처리 조성물은 발수성, 구름성, 장기보관성, 물품 내구성의 4가지 요소를 모두 만족하는 발수 표면을 제공하는 반면, 구름성 개선제를 사용하지 않은 비교예 1은 구름성 뿐만 아니라 장기보관성 및 내구성 등이 부족하고, 구름성 개선제를 사용하지만 본 발명의 방법과 다른 방식으로 사용되는 경우에는 구름성과 내구성이 어느 정도는 확보되지만 장기보관성이 부족하다.
- [0169] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.