



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102252
(43) 공개일자 2022년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/1681 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0004387
(22) 출원일자 2021년01월13일
심사청구일자 2021년01월13일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
주식회사 오이
경상남도 사천시 사남면 공단1로 78
(72) 발명자
박종만
경상남도 진주시 진주대로815번길 11 주약현대아파트 118-704
김종현
경상남도 창원시 의창구 소계로 101, 310호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

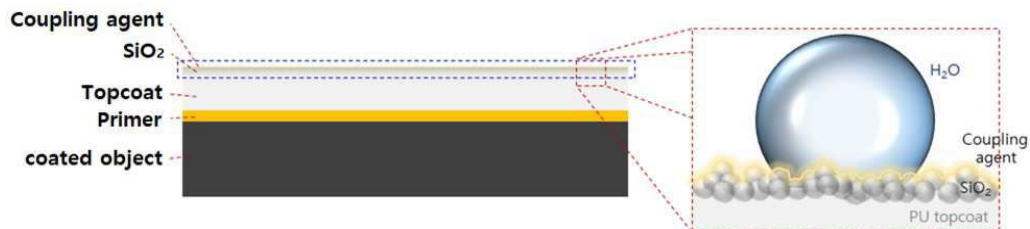
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 초발수성 도막 적층체 및 이의 시공 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 초발수성 도막 적층체는 소수성을 구현하는 층의 투명도가 우수하여 도료의 원색 구현 특성이 현저히 높으면서 동시에 초발수성을 가지는 효과가 있다. 또한 초기 우수한 초발수성을 장기간 유지할 수 있고, 유지 보수에 소요되는 비용을 최소화할 수 있으며, 내구성 및 내후성이 우수한 효과가 있다. 뿐만 아니라 본 발명에 따른 초발수성 도막의 형성 방법은 도막의 제조 또는 시공 시 최종 제조되는 도막 적층체의 표면 거칠기 제어가 용이하고, 제조 또는 시공 시 사용되는 조성물의 분산성 저하를 최소화할 수 있으며, 공정이 쉽고 용이하여 불량률을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 163/00 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C08K 2201/011 (2013.01)

김원주

경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52 KCC 스위첸
 128-704

(72) 발명자

신평수

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 404호관
 522호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425134767
과제번호	S2777900
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학협력 신사업 R&D 바우처
연구과제명	항공기 결빙방지를 위한 소수성 입자 최적 코팅 및 계면기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 오이
연구기간	2019.10.15 ~ 2020.10.14

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 기재 상에 에폭시계 프라이머층을 형성하는 단계,
- b) 상기 프라이머층 상에 우레탄계 경화 조성물을 도포하고 부분경화하여 우레탄계 탑코트층을 형성하는 단계,
- c) 상기 탑코트층 상에 실리카 나노 입자 및 분산매를 포함하는 실리카 분산액을 분사하고 상기 탑코트층을 후경화하여 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 고정 부착하여 표면 조도를 가지는 입자층을 형성하는 단계 및
- d) 상기 입자층 상에 실란커플링제 조성물을 도포하여 소수성 표면층을 형성하는 단계를 포함하는 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함하는 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자와 함입되지 않은 실리카 나노입자를 포함하여 표면 거칠기가 형성되는 것인 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 입자층의 평균 표면 거칠기는 200 내지 3,000 nm인 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 b) 단계에서 조성물의 점도 조절을 통해, 상기 탑코트층의 표면 상의 실리카 나노 입자의 노출 정도를 조절하여 상기 소수성 표면층의 표면 거칠기가 제어되는 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 실리카 나노 입자의 분사는 상기 탑코트층이 완전히 경화되어 고상을 형성하기 전에 수행되는 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서, 실리카 분산액은 실리카 나노 입자를 1 내지 20 중량%로 포함하는 초발수성 도막 형성 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 초발수성 도막 형성 방법으로 제조되는 초발수성 도막 적층체.

청구항 9

에폭시계 프라이머층;

상기 프라이머층 상에 적층되는 우레탄계 탑코트층;

상기 탑코트층 상에 적층되며, 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함하는 입자층; 및

상기 입자층 상에 적층되며, 실란커플링제로 형성되는 소수성 표면층;을 포함하는 초발수성 도막 적층체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탑코트층은 상기 탑코트층 상에 함입되지 않은 실리카 나노 입자를 더 포함하며,

상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자와 함입되지 않은 실리카 나노입자에 의해 상기 소수성 표면층의 표면 거칠기가 형성되는 초발수성 도막 적층체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 소수성 표면층의 평균 표면 거칠기는 200 내지 3,000 nm인 초발수성 도막 적층체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 소수성 표면층은 수접촉각이 100도 이상인 초발수성 도막 적층체.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 실리카 나노 입자의 평균 크기는 200 내지 2,000 nm인 초발수성 도막 적층체.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 프라이머층의 평균두께는 5 내지 50 μm 이며,

상기 탑코트층의 평균두께는 10 내지 100 μm 이며,

상기 입자층의 평균두께는 100 내지 1,000 nm이며,

상기 소수성 표면층의 평균두께는 5 내지 100 nm인 초발수성 도막 적층체.

청구항 15

제14항에 있어서,

전체 두께가 15 내지 200 μm 인 초발수성 도막 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초발수성 도막 적층체 및 이의 시공 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우주항공 분야, 태양열 발전 분야, 가전제품 분야 등 대부분의 소수성 표면 처리가 필요한 분야에서는 소수성 커플링제를 이용한 표면 처리를 통한 소수성 표면 처리 기술을 사용하고 있다. 그러나 소수성 커플링제를 이용한 소수성 표면 처리 방식은 뛰어난 소수성을 형성할 수 있는 이점은 있으나 내구성이 약해 짧은 주기로 재도포

하는 등 보수가 요구되고 유지 비용이 높은 한계가 있다.

[0003] 또한 소수성 커플링제를 이용한 표면 처리 외에, 소수성 필러를 이용한 표면 처리 기술도 있다. 하지만 대표적인 소수성 필러인 탄소나노튜브, 카본블랙, 그래핀 등의 탄소계 나노입자는 탄소계 입자 자체가 갖는 검은 색 때문에 소량을 첨가 하더라도 페인트의 원색이 제대로 나타나지 않아 제품의 색을 선택하는데 있어 치명적인 한계가 있다. 뿐만 아니라, 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 입자의 중형비가 높은 소재는 분산매 내 분산이 매우 어려워 입자 뭉치 현상이 발생하거나 페인트 분사구의 노즐이 막히는 등 완제품의 불량률이 매우 높음 문제가 있다.

[0004] 따라서 도막의 요구 색상을 그대로 구현 가능하면서 동시에 높은 초발수성을 가질 뿐만 아니라, 초기 높은 발수성을 장기간 유지할 수 있는 내구성까지 겸비한 도료의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1022790호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 소수성을 구현하는 층의 투명도가 우수하여 도료의 원색 구현 특성이 현저히 높으면서 동시에 초발수성을 가지는 도막 적층체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 초기 우수한 초발수성을 장기간 유지할 수 있고, 유지 보수에 소요되는 비용을 최소화할 수 있으며, 내구성 및 내후성이 우수한 도막 적층체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 도막의 제조 또는 시공 시 최종 제조되는 도막 적층체의 표면 거칠기 제어가 용이하고, 제조 또는 시공 시 사용되는 조성물의 분산성 저하를 최소화할 수 있으며, 공정이 쉽고 용이하여 불량률을 최소화할 수 있는 도막 적층체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 초발수성 도막 형성 방법은, a) 기재 상에 에폭시계 프라이머층을 형성하는 단계, b) 상기 프라이머층 상에 우레탄계 경화 조성물을 도포하고 부분경화하여 우레탄계 탑코트층을 형성하는 단계, c) 상기 탑코트층 상에 실리카 나노 입자 및 분산매를 포함하는 실리카 분산액을 분사하고 상기 탑코트층을 후경화하여 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 고정 부착하여 표면 조도를 가지는 입자층을 형성하는 단계 및 d) 상기 입자층 상에 실란커플링제 조성물을 도포하여 소수성 표면층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계에서, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계에서, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자와 함입되지 않은 실리카 나노입자를 포함하여 표면 거칠기가 형성되는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계에서, 입자층의 평균 표면 거칠기는 200 내지 3,000 nm일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서 조성물의 점도 조절을 통해, 상기 탑코트층의 표면 상의 실리카 나노 입자의 노출 정도를 조절하여 상기 소수성 표면층의 표면 거칠기가 제어될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계에서, 실리카 나노 입자의 분사는 상기 탑코트층이 완전히 경화되어 고상을 형성하기 전에 수행될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계에서, 실리카 분산액은 실리카 나노 입자를 1 내지 20 중량%로 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 초발수성 도막 적층체는, 에폭시계 프라이머층; 상기 프라이머층 상에 적층되는 우레탄계 탑코트층; 상기 탑코트층 상에 적층되며, 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함하는 입자층; 및 상기

입자층 상에 적층되며, 실란커플링제로 형성되는 소수성 표면층;을 포함한다.

- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 탑코트층은 상기 탑코트층 상에 함입되지 않은 실리카 나노 입자를 더 포함할 수 있으며, 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자와 함입되지 않은 실리카 나노입자에 의해 상기 소수성 표면층의 표면 거칠기가 형성될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 소수성 표면층의 평균 표면 거칠기는 200 내지 3,000 nm일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 소수성 표면층은 수접촉각이 100도 이상일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 실리카 나노 입자의 평균 크기는 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 종래는 200 내지 2,000 nm일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 프라이머층의 평균두께는 5 내지 50 μm 일 수 있으며, 상기 탑코트층의 평균두께는 10 내지 100 μm 일 수 있으며, 상기 입자층의 평균두께는 100 내지 1,000 nm일 수 있으며, 상기 소수성 표면층의 평균두께는 5 내지 100 nm일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 따른 초발수성 도막 적층체는 전체 두께가 15 내지 200 μm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 초발수성을 가지는 도막 적층체는 탑코팅층이 완전 경화하기 전에 실리카 나노 입자를 분사하여 탑코팅층 표면에 실리카 나노 입자가 함입 또는 일부 함입되도록 하여 표면에 조도를 형성한 후, 소수성 표면층을 형성하므로, 소수성 표면층의 내구성이 증가되어 한 번의 코팅으로도 반영구적으로 소수성 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 초발수성을 가지는 도막 적층체는 소수성을 구현하는 층의 투명도가 우수하여 도료의 원색 구현 특성이 현저히 높으면서 동시에 초발수성을 가지는 효과가 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 초발수성을 가지는 도막 적층체는 초기 우수한 초발수성을 장기간 유지할 수 있고, 유지 보수에 소요되는 비용을 최소화할 수 있으며, 내구성 및 내후성이 우수한 효과가 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 초발수성을 가지는 도막의 형성 방법은 도막의 제조 또는 시공 시 최종 제조되는 도막 적층체의 표면 거칠기 제어가 용이하고, 제조 또는 시공 시 사용되는 조성물의 분산성 저하를 최소화할 수 있으며, 공정이 쉽고 용이하여 불량률을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 초발수성 도막을 모식화하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 초발수성 도막의 형성 방법을 모식화하여 나타낸 공정 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 초발수성 도막의 발수 특성(수접촉각)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 초발수성 도막 적층체 및 이의 시공 방법을 상세히 설명한다.
- [0029] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0032] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.
- [0033] 본 명세서에서 언급되는 “층” 또는 “막”의 용어는 각 재료가 연속체(continuum)를 이루며 폭과 길이 대비

두께가 상대적으로 작은 디멘전(dimension)을 가짐을 의미하는 것이다. 이에 따라, 본 명세서에서 “층” 또는 “막”의 용어에 의해, 2차원의 편평한 평면으로 해석되어서는 안 된다.

- [0035] 종래까지의 페인트 도료는 발수성을 향상을 위한 재료 자체의 어두운 색감으로 인하여 도료의 요구 색상이 제대로 발현되지 않는 단점이 있어, 밝은 색상과 발수성을 동시에 구현하는 것이 어려웠으며, 초기 발수성 또한 장기간 지속되지 못해 유지에 소요되는 비용이 큰 한계가 있었다.
- [0036] 이에, 본 발명에서는 부분경화된 상태의 고분자층(탑코트층) 상에 실리카 나노 입자를 분사하여 입자층을 형성한 후, 후경화하여 실리카 나노 입자가 탑코트층에 고정되도록 함으로써, 표면 조도를 부여하고, 그 위에 실란커플링제를 도포함으로써, 도료의 원색 구현 특성이 현저히 높으면서도 초발수성을 가지며, 초기 높은 발수성이 장기간 유지될 수 있는 내구성이 현저히 우수한 도막 및 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0037] 이하, 본 발명에 따른 초발수성 도막 및 이의 형성 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0038] 본 발명에 따른 초발수성 도막 형성 방법은, a) 기재 상에 에폭시계 프라이머층을 형성하는 단계, b) 상기 프라이머층 상에 우레탄계 경화 조성물을 도포하고 부분경화하여 우레탄계 탑코트층을 형성하는 단계, c) 상기 탑코트층 상에 실리카 나노 입자 및 분산매를 포함하는 실리카 분산액을 분사하고 상기 탑코트층을 후경화하여 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 고정 부착하여 표면 조도를 가지는 입자층을 형성하는 단계 및 d) 상기 입자층 상에 실란커플링제 조성물을 도포하여 소수성 표면층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0039] 즉, 본 발명에 따른 초발수성 도막은, 에폭시계 프라이머층; 상기 프라이머층 상에 적층되는 우레탄계 탑코트층; 상기 탑코트층 상에 적층되며, 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함하는 입자층; 및 상기 입자층 상에 적층되며, 실란커플링제로 형성되는 소수성 표면층;을 포함한다.
- [0040] 상기 기재는 피도포체로서 도막을 형성하기 위한 대상면(도막을 형성하기 위한 대상)이며, 상기 대상면은 도막을 형성하기 위한 대상, 구체적으로 발수 특성을 부여하고자 하는 대상면이라면 제한되지 않는다.
- [0041] 상기 에폭시계 프라이머층은 상기 기재, 즉, 대상면과 접하는 층으로서, 대상면의 표면 상이 균열, 흠, 홀 등을 포함할 수 있는 특성상 대상면과 잘 밀착될 수 있도록 하는 공지된 에폭시계 프라이머층이라면 무방하다. 에폭시계 프라이머층의 형성을 위한 구체적 방법은 도료 분야의 공지된 수단을 사용하면 무방하며, 예를 들어 상기 a) 단계에서 에폭시계 프라이머 조성물을 대상면에 도포하고 경화하여 프라이머 층을 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 우레탄계 탑코트층은 상기 프라이머층 위에 형성되는 층으로, 도막의 높은 인장강도를 부여하고, 도막 전체의 구조 안정성을 갖도록 할 뿐만 아니라 방수 특성을 부여할 수 있다. 상기 우레탄계 탑코트층 및 이의 형성 방법은 도료 분야의 공지된 것을 사용하면 무방하며, 예를 들어 폴리우레탄계 탑코트 조성물을 프라이머층 위에 도포하여 탑코트층을 형성할 수 있다.
- [0043] 이와 같이, b) 단계에서 프라이머층 위에 탑코트 조성물을 도포하여 액상의 탑코트층이 형성되며, 이때 경화는 부분경화, 즉, 완전히 경화하는 것과 상이한 반경화(선경화)를 진행함으로써, 이후 c) 단계에서 실리카 나노 입자가 상기 탑코트층을 파고들어 표면의 실리카의 일부 또는 전부가 함입될 수 있도록 적절한 점도를 갖는 상태의 탑코트층을 형성하는 것이 중요하다. 상기 c) 단계에서 실리카 나노 입자가 함입될 수 있는 적절한 점도를 탑코트층이 갖지 못할 경우, 즉, 완전히 경화된 탑코트층이나 또는 탑코트층의 경화가 많이 진행되어 딱딱하게 되는 경우, 그 위에 분사되어 코팅되는 실리카 나노 입자가 탑코트층을 파고들 수 없게됨에 따라, 입자층과 탑코트층간 계면 접착력이 현저히 떨어지며, 이는 그 상부에 소수성 표면층이 형성되어도 입자층과 탑코트층이 쉽게 박리되어 초기 우수한 발수 특성이 단기간 내에 소실되는 치명적인 내구성 저하 문제가 발생한다.
- [0044] 전술한 바와 같이, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함함으로써, 실리카 나노 입자에 의한 초기 우수한 발수 특성이 장기간 동안 유지될 수 있는 효과가 있다.
- [0045] 이와 같이, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자를 포함하지만, 상기 탑코트층 상에 함입되지 실리카 나노 입자도 포함할 수 있다. 상세하게, 도 1의 우측 확대 이미지에서와 같이, 실리카 나노 입자(SiO_2)는 탑코트층(PU topcoat)과 접하여 함입된 실리카 나노 입자도 존재하지만, 상기 실리카 나노 입자 위에 접하는 함입되지 않은 실리카 나노 입자도 존재할 수 있다.
- [0046] 즉, 상기 c) 단계에서, 상기 입자층은 상기 탑코트층 상에 함입된 실리카 나노 입자와 함입되지 않은 실리카 나노 입자를 포함하여 표면 거칠기가 형성될 수 있으며, 이는 상기 입자층 위에 형성되는 소수성 표면층의 표면 거

칠기를 형성할 수 있다. 바람직한 일 예로, 상기 입자층 또는 상기 소수성 표면층의 평균 표면 거칠기는 200 내지 3,000 nm, 구체적으로 200 내지 2,000 nm, 더 구체적으로 300 내지 1,500 nm인 것이 좋을 수 있다.

[0047] 또한 상기 c) 단계에서 전술한 수단을 통해 입자층의 두께가 적절히 제어될 수 있으며, 예를 들어 상기 c) 단계에서 사용되는 실리카 분산액의 함량, 실리카 나노 입자의 농도, 실리카 분산액의 분사 속도, 분사량, 분사 시간 등을 조절하여 입자층의 두께, 입자층 또는 소수성 표면층의 표면 거칠기를 쉽게 제어할 수 있다.

[0048] 이와 같이, 상기 c) 단계에서, 실리카 나노 입자의 분사는 상기 탑코트층이 완전히 경화되어 고상을 형성하기 전에 수행되어야 한다. 분사 수단은 크게 제한되지 않으며, 일 예로 스프레이건을 통해 수행될 수 있다. 이때 분사속도, 분사유량, 분사압력, 분사거리, 분사각도 등은 전술한 범위의 표면 거칠기 및 요구 두께 등을 만족할 수 있도록 적절히 조절될 수 있다.

[0049] 상술한 바와 같이, 상기 c) 단계의 입자층 형성 방법을 통해 입자층 또는 소수성 표면층의 표면 거칠기를 쉽게 제어할 수 있으며, 이 외에도 상기 b) 단계에서 우레탄계 경화 조성물의 점도 조절을 통해, 입자층 또는 소수성 표면층의 표면 거칠기를 제어할 수 있다. 조성물의 점도 조절 수단의 예로 경화온도, 경화시간, 조성물의 조성/조성비(점도 조절제 등) 등을 조절하는 것을 들 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 b) 단계에서 반경화 시간을 조절함으로써 탑코트층 상에서 실리카 나노 입자의 노출 정도를 제어하여 입자층 또는 소수성 표면층의 표면 거칠기를 제어할 수 있다.

[0050] 상기 c) 단계에서, 실리카 나노 입자 분사 시 탑코트층의 적절한 점도 범위는 앞서 설명한 바와 같이, 실리카 나노 입자가 탑코트층 상에 함입되어 충분한 계면 접촉성을 가지는 입자층을 형성할 수 있을 정도라면 무방하며, 예를 들어 탑코트 층의 점도는 25℃ 기준 300 내지 5,000 cps, 구체적으로 500 내지 3,000, 더 구체적으로 700 내지 2,000 cps, 보다 더 구체적으로 800 내지 1,000 cps일 수 있다.

[0051] 상기 c) 단계에서, 실리카 분산액은 실리카 나노 입자 및 분산매를 포함하는 것으로, 실리카 나노 입자를 포함하는 입자층이 전술한 범위의 표면 거칠기를 가질 수 있도록 하는 농도로 실리카 나노 입자를 함유하면 무방하다.

[0052] 상기 실리카 분산액의 조성비는 실리카 나노 입자가 분산매에 잘 분산될 수 있고 전술한 범위의 표면 거칠기를 구현할 수 있으면서 실리카 나노 입자와 탑코트층과의 적절한 계면 접촉력이 구현될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 실리카 분산액은 실리카 나노 입자를 1 내지 20 중량%, 구체적으로 3 내지 15 중량%로 포함할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0053] 상기 분산매는 실리카 나노 입자가 잘 분산되도록 하는 것이라면 무방하며, 일 실시예로 에탄올 등의 알코올류 등의 유기용매를 들 수 있다.

[0054] 상기 실리카 나노 입자의 평균 크기는 전술한 범위의 표면 거칠기를 구현할 수 있으면서 실리카 나노 입자와 탑코트층과의 적절한 계면 접촉력이 구현될 수 있을 정도라면 무방하며, 일 예로 200 내지 2,000 nm, 바람직하게는 300 내지 1,500 nm, 보다 바람직하게는 400 내지 1,300 nm인 것이 바람직 할 수 있지만, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 소수성 표면층은 상기 c) 단계에서 실리카 나노 입자가 탑코트층 상에 분사되고 탑코트층이 후경화되어 입자층이 형성된 후, 상기 입자층 위에 실란커플링제 조성물을 도포하고 건조하여 형성된다. 상기 실란커플링제 조성물은 실란커플링제 및 용매를 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 일 예로, 실란커플링제는 소수성 코팅면을 형성할 수 있는 공지된 실란계 화합물이 사용되면 무방하며, 예컨대 디메틸디클로로실란, 아미노에틸-아미노프로필-트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, 1-3-(아미노프로칠)트리메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란, (3-클로로프로필)트리메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 트리에톡시실란, 트리에톡시(옥틸)실란, 트리스(2-메톡시에톡시)(비닐)실란, 클로로트리메틸실란, 메틸트리클로로실란, 테트라에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 클로로트리메틸실란, 메틸트리메톡시실란 및 비닐트리메톡시실란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 용매는 상기 실란커플링제가 용해되어 도포 및 건조 공정을 거쳐 소수성 표면을 갖는 코팅층을 형성할 수 있도록 하는 것이라면 무방하며, 예컨대 물, 유기용매 등이 사용될 수 있고, 상기 유기 용매의 예로 톨루엔 등을 들 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0056] 전술한 각 층의 도포 온도, 도포 시간, 경화 온도, 경화 시간 등은 도료 기술분야의 공지문헌을 참고하면 무방하며, 탑코트층의 반경화의 경우 전술한 점도 범위 내로 적절히 조절될 수 있다.

- [0057] 본 발명에 따른 초발수성 도막은 전술한 층 외에 추가적인 층을 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예에 따른 초발수성 도막은 상기 소수성 표면층 위에 별도의 사이징제가 도포되어 형성되는 발수층을 더 포함할 수 있다. 이를 통해
- [0058] 본 발명에 따른 초발수성 도막은 각 층에 요구 색상을 구현할 수 있도록 하는 안료를 더 포함할 수 있다. 상기 안료의 사용 함량은 요구 색상을 구현할 수 있을 정도로 사용되면 무방하며, 일 예로 각 층 형성을 위한 조성물 내에 0.1 내지 3 중량%로 함유될 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 초발수성 도막의 각 층의 형성을 위한 조성물은 조막제, 분산제, 강도 증진제, 증점제, 점도 안정화제, 소포제, 방부제, 항균제, 침강방지제, 동결방지제 및 pH 조절제 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제가 더 사용될 경우 그 사용 함량은 요구 기능 부여 정도에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 크게 제한되지 않으며, 일 예로 조성물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 사용될 수 있다.
- [0060] 이와 같이, 본 발명에 따른 초발수성 도막은 입자층 및 소수성 표면층의 투명도가 높음으로써, 입자층 하층의 프라이머층 또는 탑코트층에 적용된 요구 색상 또는 입자층 또는 소수성 표면층에 적용된 요구 색상을 구현할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 초발수성 도막의 각 층의 두께는 크게 제한되는 것은 아니지만, 비교적 얇은 두께에서도 상대적으로 높은 구조 안정성, 초발수성 특성 및 내구성, 시공(경화) 시 공기층 형성에 의한 불량률 최소화, 작업 용이성 등의 효과를 구현할 수 있는 측면에서 후술하는 범위를 만족하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 일 예로, 상기 프라이머층의 평균두께는 5 내지 50 μm , 종계는 15 내지 30 μm 일 수 있으며, 상기 탑코트층의 평균두께는 10 내지 100 μm , 종계는 20 내지 80 μm 일 수 있으며, 상기 입자층의 평균두께는 100 내지 1,000 nm, 종계는 200 내지 500 nm일 수 있으며, 상기 소수성 표면층의 평균두께는 5 내지 100 nm, 종계는 10 내지 50 nm일 수 있다. 또한 전술한 범위의 두께를 만족하는 각 층을 포함하면서, 도막 전체 두께가 15 내지 200 μm , 종계는 30 내지 100 μm , 더 종계는 40 내지 90 μm 일 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 초발수 도막 및 이의 형성 방법은 다양한 도료 분야, 건축/토목 분야, 내외장재 등 다양한 종류의 대상면에 적용 및 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로, 도로 페인트, 건물 내/외벽 페인트, 제품의 표면에 칠하는 용도의 페인트/도장, 건축/토목 소재, 내외장재, 바닥재, 천장재, 벽재, 보도블럭, 벽돌, 시트, 마감지, 콘크리트 조형물 등 다양한 용도로서 사용될 수 있다. 바닥재 용도 또는 건물의 벽면 등에 사용될 경우, 대상면은 콘크리트, 시멘트 또는 아스팔트일 수 있다.
- [0064] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- 실시예 1**
- [0065] 표면의 수 접촉각이 73도인 20×20×5 cm의 시편 위에 에폭시계 경화 조성물을 도포하고 70℃에서 6 시간 동안 건조 오븐으로 경화하여 고상의 프라이머층을 형성하였다. 이때 에폭시계 경화 조성물은 에폭시계 프라이머 용액(MIL-PRF-23377K, Sherwin-Williams Co. Ltd.)이 사용되었으며, 형성된 프라이머층의 두께는 약 20 μm 였다.
- [0066] 그리고 상기 프라이머층 위에 우레탄계 경화 조성물을 도포하고 70℃에서 45 분 동안 건조 오븐으로 반경화하여 소정 점도를 가지는 액상 탑코트층을 형성하였다. 이때 우레탄계 경화 조성물은 우레탄계 탑코트 용액(MIL-PRF-85285D, Hentzen Coatings Co. Ltd.)이 사용되었으며, 형성된 탑코트층의 두께는 약 50 μm 였다.
- [0067] 이어서 바로 상기 탑코트층 상에 실리카 분산액을 분사하여 입자층을 형성하고 70℃에서 45 분 동안 건조 오븐으로 후경화하여 상기 탑코트층을 완전히 경화되어 고상이 되도록 하였다. 이때 실리카 분산액은 에탄올과 평균 입경이 800 nm인 실리카 나노 입자를 10:1 중량비로 혼합한 혼합물을 초음파분산기로 1 시간 30 분 동안 분산(Amplitude 25%)된 것이 사용되었으며, 형성된 입자층의 두께는 약 350 μm 였다.
- [0068] 상기 입자층 위에 실란커플링제 조성물을 도포하고 25℃에서 1 시간 동안 건조하여 소수성 표면층을 형성하였다. 이때 실란커플링제 조성물은 디메틸디클로로실란 및 톨루엔 용매가 10:1 중량비로 혼합된 용액이 사용되었으며, 형성된 소수성 표면층의 두께는 약 30 μm 였다.
- [0069] 이러한 방법을 통해 다수의 층을 포함하는 도막 적층체를 제조하였으며, 후술하는 방법을 통해 표면 발수 특성

을 측정하고 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[비교예 1]

실시예 1에서 소수성 표면층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 도막 적층체를 제조하고, 표면 발수 특성을 측정하였다.

[비교예 2]

실시예 1에서 입자층을 형성하지 않고 탑코트층을 완전히 경화(후경화)한 후 탑코트층 바로 위에 소수성 표면층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 도막 적층체를 제조하고, 표면 발수 특성을 측정하였다.

<발수 특성 평가>

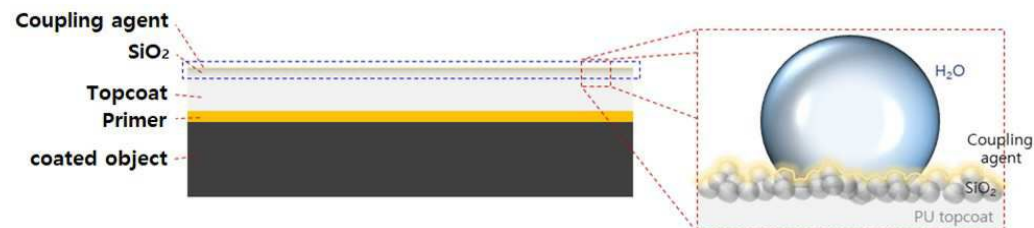
실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 도막 적층체와 대조군인 시편의 표면에 대한 수 정적 접촉각을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

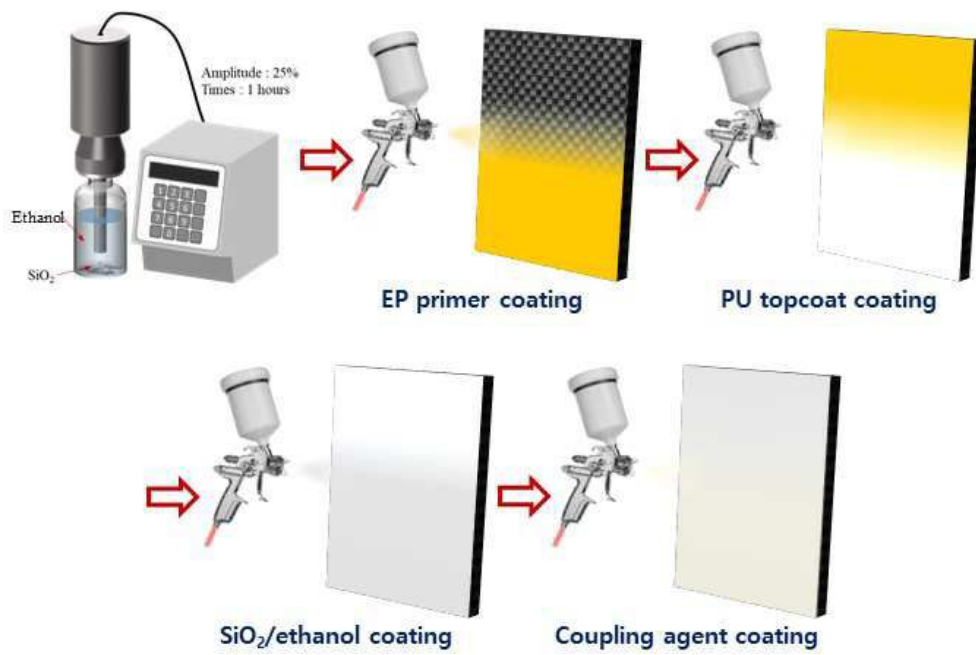
	수 정적 접촉각(도)
대조군	73
비교예 1	94
비교예 2	82
실시예 1	115

도면

도면1



도면2



도면3

