



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111511805 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 201880082391.2

(22)申请日 2018.10.30

(30)优先权数据

10-2017-0174956 2017.12.19 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/013053 2018.10.30

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/124722 KO 2019.06.27

(71)申请人 庆北大学校产学协力团

地址 韩国大邱广域市

(72)发明人 李东润

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 刘灿强 姜长星

(51)Int.Cl.

C08G 77/14(2006.01)

C08G 77/26(2006.01)

C08G 77/24(2006.01)

C08G 77/388(2006.01)

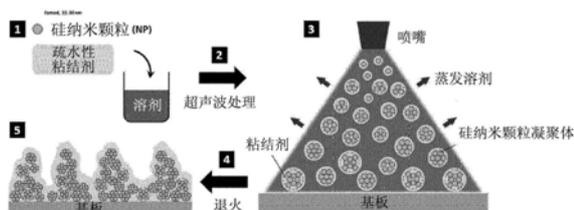
权利要求书2页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

改性硅氧烷树脂、改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法

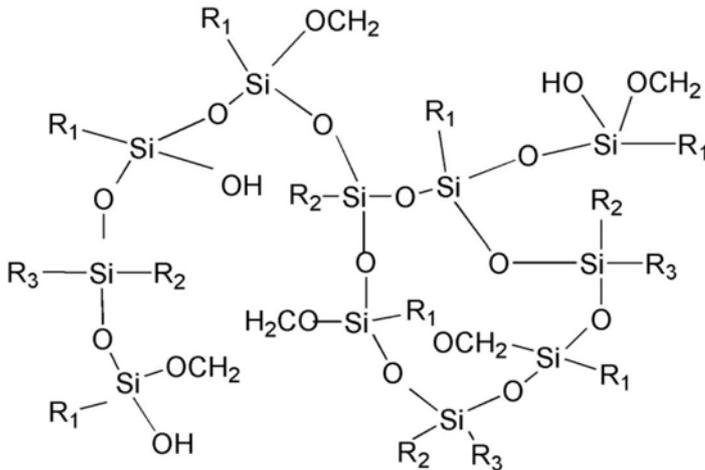
(57)摘要

本发明涉及改性硅氧烷树脂、改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法,更加详细地,涉及改性硅氧烷树脂、使所述树脂能够双重固化而具有优异的超拒水特性的改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法。利用根据本发明的改性硅氧烷树脂则可以得到超拒水特性优异的高硬度改性硅氧烷交联体,并且由于可以在硅氧烷树脂的混合过程中调节混合比例,因此可以合适地控制拒水性。



1. 一种改性硅氧烷树脂,其特征在于,  
所述改性硅氧烷树脂由下述化学式1表示:

[化学式1]



在所述式中,

R<sub>1</sub>为包括环氧基的取代基,

R<sub>2</sub>为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基,

R<sub>3</sub>为甲氧基、乙氧基或者氯基。

2. 如权利要求1所述的改性硅氧烷树脂,其特征在于,

所述R<sub>1</sub>为3-环氧丙氧基丙基,

所述R<sub>2</sub>为甲基、正癸基、苯基或者十七氟-1,1,2,2-四氢癸基。

3. 如权利要求1所述的改性硅氧烷树脂,其特征在于,

所述R<sub>1</sub>为3-环氧丙氧基丙基,

所述R<sub>2</sub>为十七氟-1,1,2,2-四氢癸基,

所述R<sub>3</sub>为乙氧基。

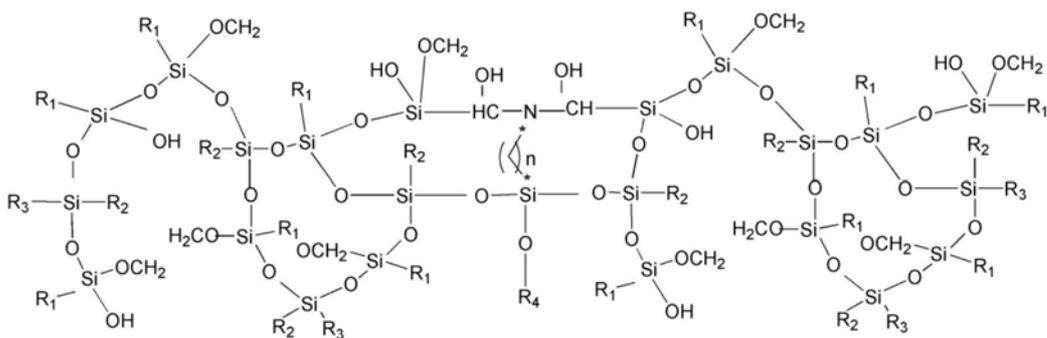
4. 如权利要求1所述的改性硅氧烷树脂,其特征在于,

所述树脂的重均分子量为2000至5000。

5. 一种改性硅氧烷树脂交联体,其特征在于,

所述改性硅氧烷树脂交联体由下述化学式2表示:

[化学式2]



在所述式中,

n为0至10的整数,

R<sub>1</sub>为包括环氧基的取代基，

R<sub>2</sub>为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基，

R<sub>3</sub>为甲氧基、乙氧基或者氯基，

R<sub>4</sub>为甲基或者乙基。

6. 如权利要求5所述的改性硅氧烷树脂交联体，其特征在于，  
所述n为0或者1，

所述R<sub>1</sub>为3-环氧丙氧基丙基，

所述R<sub>2</sub>为甲基、正癸基、苯基以及十七氟-1,1,2,2-四氢癸基。

7. 如权利要求5所述的改性硅氧烷树脂交联体，其特征在于，  
所述n为0，

所述R<sub>1</sub>为3-环氧丙氧基丙基，

所述R<sub>2</sub>为(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷，

所述R<sub>3</sub>为乙氧基，

所述R<sub>4</sub>为乙基。

8. 一种改性硅氧烷交联体的制造方法，其特征在于，包括如下步骤：

(a) 混合包括(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷化合物和烷氧基硅烷基的化合物而使其反应，从而形成如权利要求1所述的改性硅氧烷树脂；

(b) 相比所述三甲氧基硅烷化合物以0.1mol%至10mol%的比率向所述改性硅氧烷树脂添加具有氨基硅烷基的化合物，从而形成改性硅氧烷树脂组合物；以及

(c) 在基板上涂覆所述组合物之后热处理而使其交联，从而形成改性硅氧烷交联体。

9. 如权利要求8所述的改性硅氧烷交联体的制造方法，其特征在于，

所述包括烷氧基硅烷基的化合物为选自(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷、(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三氯硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷构成的群中的一个。

10. 如权利要求8所述的改性硅氧烷交联体的制造方法，其特征在于，

所述具有氨基硅烷基的化合物为3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

## 改性硅氧烷树脂、改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及改性硅氧烷树脂、改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法,更加详细地,涉及改性硅氧烷树脂、使所述树脂能够双重固化而具有优异的超拒水特性的改性硅氧烷树脂交联体以及所述树脂交联体的制造方法。

### 背景技术

[0002] 拒水特性通常通过将拒水性组合物涂覆在基材的外表面而在所述基材上形成使这种基材免受风化以及其他劣化的影响的拒水性涂层而获得。至少对建筑材料的最外侧表面进行处理以使其具有防水性。

[0003] 由于硅化合物的耐久性、良好的疏水性以及易涂覆性而被用作拒水剂。起初,硅树脂以及甲基硅酸酯在溶剂中被用作硅拒水性化合物。接下来,在溶剂中使用硅氧烷和硅烷系产品。由于环保原因和使用方便性,下一代拒水剂通常为水系。活性成分包括硅氧烷、硅树脂以及硅烷(及其组合物)。

[0004] 在为了改善拒水性而利用硅烷系化合物的情形下,由于该化合物在分子内存在水解性反应基团,因此会经过烷氧基硅烷转换为硅氧烷的化学变化过程而呈现出拒水性。然而,为了转换为硅氧烷,需要将温度和水分调节在预定范围内,并且需要碱成分。如果不满足这些条件,则烷氧基硅烷成分会在固化之前挥发,从而导致拒水性和渗透性下降的结果。

[0005] 韩国授权专利第10-142148号中公开了包含1,1,1-三甲氧基-3-芳基-硅丁烷、甲基三甲氧基硅烷以及N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的水溶性拒水剂的制造方法。根据该方法,不仅拒水性和渗透性不够充分,而且还具有难以在商业上获取硅烷化合物的问题。

[0006] 美国专利第5074912号公开了具有包含作为线型甲基氢-甲基烷基硅氧烷共聚物或者甲基氢-甲基烷基环硅氧烷共聚物的乳剂的多孔性基材处理用拒水性组合物。然而,这种产品提供超过100g/l的挥发性有机物含量(VOC:Volatile Organic Content)但期望的乳剂低于100g/l或者甚至低于50g/l。

[0007] 韩国授权专利第10-0837587号公开了对纤维材料赋予拒油性和/或拒水性的氟化有机化合物/硅混合组合物。通过包括聚氟丙烯酸酯基团而交联,从而提供疏水性、疏油性硅弹性体涂层。根据该技术,交联性液体组合物虽然能够应用于纤维材料,但具有工序复杂,拒水特性不优异的问题。因此,本发明人为了解决如上所述的问题而完成了本发明。

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明以提供拒水性优异的改性硅氧烷树脂为其要解决的技术问题。

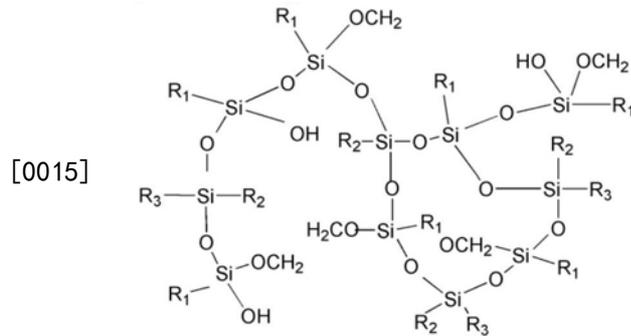
[0010] 并且,本发明以利用所述改性硅氧烷树脂提供改性硅氧烷树脂交联体为要解决的技术问题。

[0011] 并且,本发明将提供所述改性硅氧烷树脂交联体的制造方法作为另一要解决的技术问题。

[0012] 技术方案

[0013] 为了解决所述课题,本发明提供一种改性硅氧烷树脂,其特征在于,所述改性硅氧烷树脂由下述化学式1表示:

[0014] [化学式1]

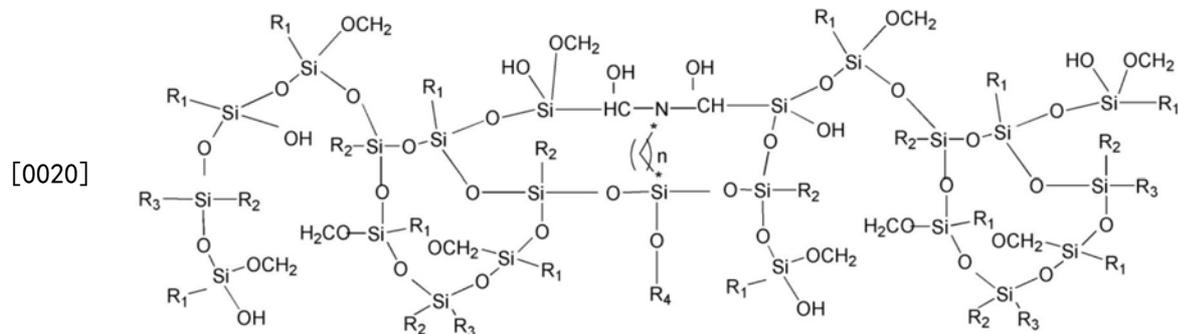


[0016] 在所述式中,

[0017]  $R_1$ 为包括环氧基的取代基, $R_2$ 为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基, $R_3$ 为甲氧基、乙氧基或者氯基。

[0018] 并且,用于解决另一课题,本发明提供一种改性硅氧烷树脂交联体,其特征在于,所述改性硅氧烷树脂交联体由下述化学式2表示:

[0019] [化学式2]



[0021] 在所述式中,

[0022]  $n$ 为0至10的整数,

[0023]  $R_1$ 为包括环氧基的烷氧基,

[0024]  $R_2$ 为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基,

[0025]  $R_3$ 为甲氧基、乙氧基或者氯基,

[0026]  $R_4$ 为甲基或者乙基。

[0027] 并且,本发明为了解决另一课题,提供一种改性硅氧烷交联体的制造方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0028] (a) 混合包括(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷化合物和烷氧基硅烷基的化合物而使其反应,从而形成如权利要求1所述的改性硅氧烷树脂;

[0029] (b) 相比所述三甲氧基硅烷化合物以0.1mol%至10mol%的比率向所述改性硅氧烷树脂添加具有氨基硅烷基的化合物,从而形成改性硅氧烷树脂组合物;以及

[0030] (c) 在基板上涂覆所述组合物之后热处理而使其交联,从而形成改性硅氧烷交联体。

[0031] 技术效果

[0032] 利用根据本发明的改性硅氧烷树脂则可以得到超拒水特性优异的高硬度改性硅氧烷交联体,并且由于可以在硅氧烷树脂的混合过程中调节混合比例,因此可以合适地控制拒水性。

#### 附图说明

[0033] 图1示出了根据本发明的一实施例在基板上进行喷涂的工序。

[0034] 图2示出了根据本发明的一实施例而制造的硅氧烷树脂的XPS光谱。

[0035] 图3示出了测定根据本发明的一实施例而合成的硅氧烷树脂的表面能的结果。

[0036] 图4示出了针对根据本发明的一实施例而制造的硅氧烷树脂的随着超声波处理时间的润湿特性(wet property)。

[0037] 图5示出了根据本发明的一实施例而制造的树脂随着超声波处理时间的凝聚体的尺寸。

[0038] 图6示出了根据本发明的一实施例在超声波处理时间点的表面粗糙度。

[0039] 图7和图8示出了随着根据本发明的一实施例而制造的溶液内颗粒浓度的拒水特性。

[0040] 图9示出了根据本发明的一实施例而制造的粘结剂含量的拒水特性。

[0041] 图10示出了用于测定根据本发明的一实施例而制造的拒水特性的方法。

[0042] 图11示出了应用根据本发明的一实施例而制造的硅氧烷树脂的情形的拒水表面的硬度。

[0043] 图12在涂覆根据本发明的一实施例而制造的拒水涂层液之后测定了热稳定性。

[0044] 图13示出了根据本发明的一实施例而制造的拒水涂覆液针对各个有机溶剂的耐化学性。

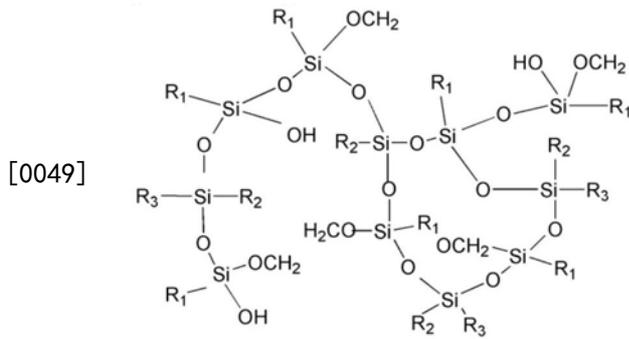
[0045] 图14示出了将根据本发明的一实施例而形成的拒水材料涂覆在多种基板上的照片。

#### 具体实施方式

[0046] 以下,详细说明本发明。

[0047] 本发明提供一种改性硅氧烷树脂,其特征在于,所述改性硅氧烷树脂由下述化学式1表示:

[0048] [化学式1]



[0050] 在所述式中，

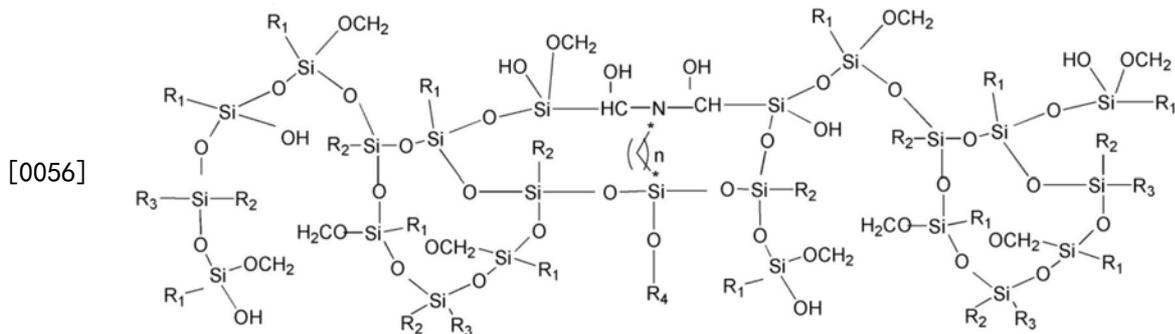
[0051] R<sub>1</sub>为包括环氧基的取代基，R<sub>2</sub>为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基，R<sub>3</sub>为甲氧基、乙氧基或者氯基。

[0052] R<sub>1</sub>优选为3-环氧丙氧基丙基，所述R<sub>2</sub>优选为甲基、正癸基、苯基或者十七氟-1,1,2,2-四氢癸基，更加优选地，R<sub>2</sub>为十七氟-1,1,2,2-四氢癸基，所述R<sub>3</sub>为乙氧基。

[0053] 所述树脂的重均分子量优选为2000至5000。

[0054] 根据本发明的另一实现例，提供一种改性硅氧烷树脂交联体，其特征在于，所述改性硅氧烷树脂交联体由下述化学式2表示：

[0055] [化学式2]



[0057] 在所述式中，

[0058] n为0至10的整数，优选地，所述n为0或者1，更加优选为0。

[0059] R<sub>1</sub>为包括环氧基的取代基，优选为3-环氧丙氧基丙基。R<sub>2</sub>为包括甲基、烷基、苯基或者氟代烷基的取代基，优选为甲基、正癸基、苯基以及十七氟-1,1,2,2-四氢癸基，更加优选为十七氟-1,1,2,2-四氢癸基。

[0060] R<sub>3</sub>为甲氧基、乙氧基或者氯基，优选为乙氧基。

[0061] R<sub>4</sub>为甲基或者乙基，优选为乙基。

[0062] 根据本发明的另一实现例，提供一种改性硅氧烷交联体的制造方法，其特征在于，包括如下步骤：(a) 混合包括(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷化合物和烷氧基硅烷基的化合物而使其反应，从而形成改性硅氧烷树脂；(b) 相比所述三甲氧基硅烷化合物以0.1mol%至10mol%的比率向所述改性硅氧烷树脂添加具有氨基硅烷基的化合物而形成改性硅氧烷树脂组合物；以及(c) 在基板上涂覆所述组合物之后热处理而使其交联，从而形成改性硅氧烷交联体。

[0063] 具有环氧基的硅烷单体化合物优选为(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷。可以为了控制具有环氧基的硅烷单体化合物的粘度并容易地加工而添加有机溶剂。

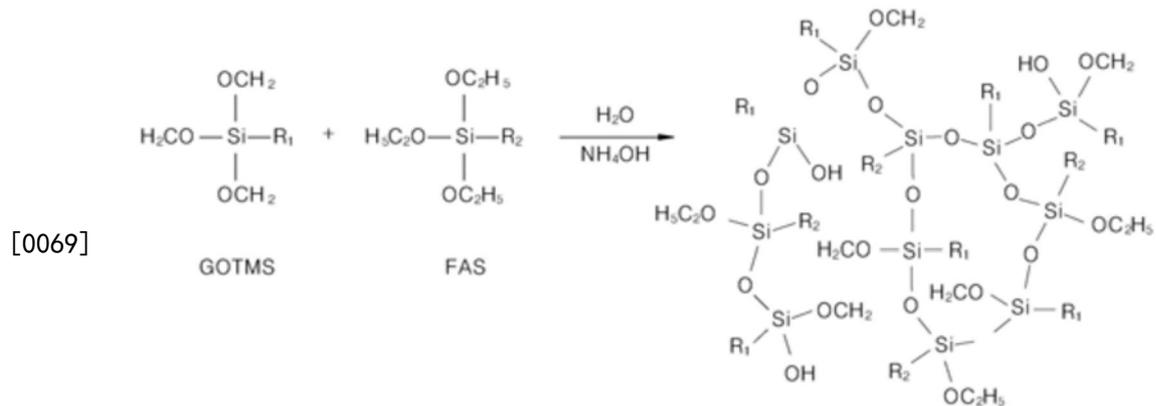
[0064] 所述包括烷氧基硅烷基的化合物可以为选自由(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)、(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三氯硅烷(FCS)、正癸基三乙氧基硅烷(DTES)、二甲氧基二甲基硅烷(DMDMS)、二甲氧基二苯基硅烷(DMDPS)构成的群中的一个。优选地,包括烷氧基硅烷基的化合物为(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)。

[0065] 优选地,所述包括氨基硅烷基的化合物为3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)。

[0066] 包括(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷化合物和烷氧基硅烷基的化合物在存在水和催化剂的条件下发生水解和缩合反应,可以通过在常温下搅拌大约24小时而实现。如果发生反应,则会产生作为副产物的酒精和水,可以通过去除其而减少逆向反应,引导正向反应,并且可以通过其调节反应速度。

[0067] 根据本发明的一实施例,在下述反应式1中示出通过GOTMS与FAS之间的反应得到的而包括氟基的改性硅氧烷树脂:

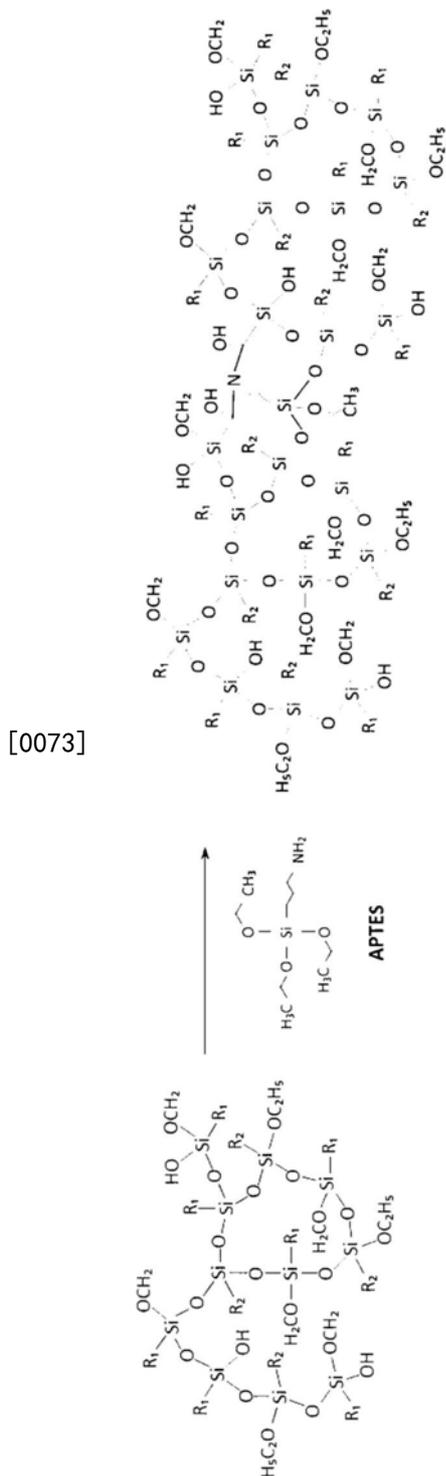
[0068] [反应式1]



[0070] 参照所述反应式1,GOTMS与FAS之间的反应通过在碱催化剂(base-catalyzed)下通过水解缩合反应(hydrolytic condensation)发生。首先,GOTMS和FAS的烷氧基通过水被水解为OH。并且,剩余的烷氧基与OH基之间或者OH基彼此之间发生缩合反应而形成硅氧烷键(siloxane bond)。该反应在常温下进行24小时,并且形成如下的被氟改性的改性硅氧烷树脂。

[0071] 接下来,在反应式2中示出根据本发明的一实施例被氟改性的改性硅氧烷树脂通过包括氨基的硅烷化合物而交联结合的反应:

[0072] [反应式2]



[0074] 参照反应式2,可以通过具有NH<sub>2</sub>基的APTES以双交联方法实现合成的硅氧烷树脂的固化。

[0075] 首先是硅氧烷树脂的环氧基与APTES的NH<sub>2</sub>基之间的反应,环氧基可以通过NH<sub>2</sub>被开环而彼此连接。接下来是硅氧烷树脂的剩余的烷氧基或者OH基与APTES的烷氧基之间的反应。像一般的硅烷之间的反应,可以通过水解缩合反应而被固化。

[0076] 根据本发明的一实施例,可以将根据以上所说明的形成疏水性粘结剂的方法而制造的所述疏水性粘结剂与二氧化硅颗粒一起混合后通过喷雾方式涂覆。

[0077] 图1示出了根据本发明的一实施例在基板上进行喷涂的工序。参照图1详细说明工序则如下。

[0078] 首先,将二氧化硅纳米颗粒(SNP)和疏水性粘结剂(hydrophobic binder:根据本发明而制造的改性硅氧烷交联结合体)溶于溶剂而制造涂层溶液。接下来可以通过超声波处理过程调节溶液内颗粒的分散度。接下来将所述涂层溶液涂覆在基板上之后蒸发溶剂,二氧化硅纳米颗粒(SNP)通过疏水性粘结剂而形成凝聚体。最后,可以通过将涂覆在基板上的凝聚体退火而制造具有凸起结构的超拒水表面。

[0079] 为了控制涂层表面的形态(morphology),可以调节混合溶液内二氧化硅颗粒的凝聚状态、二氧化硅颗粒的含量以及疏水性粘结剂的含量而使用。

[0080] 二氧化硅颗粒的含量优选地相比混合溶液为1.0wt%至1.5wt%。在二氧化硅颗粒含量相比混合溶液低于1.0wt%的情形下,效果不明显而不够优选,在超过1.5wt%的情形下二氧化硅颗粒向疏水性粘结剂外部突出,从而降低超拒水特性,导致涂层的耐久性降低,因此不够优选。

[0081] 疏水性粘结剂的含量优选为相比混合溶液为3.0wt%至8.0wt%。更加优选地,为4.0wt%至6.0wt%。在疏水性粘结剂的含量低于3.0wt%的情形下,由于含量过小而混合效果不佳,在超过8.0wt%的情形下会覆盖二氧化硅颗粒而降低表面粗糙度,从而降低超拒水特性,因此不够优选。

[0082] 作为控制颗粒的凝聚状态的方法,可以调节超声波处理时间而使用。这是因为通过超声波处理会起到将溶液内的颗粒凝聚体破碎为小块的作用。例如,在超声波处理时间为1分钟的情形下可以形成8~10 $\mu\text{m}$ 的颗粒,处理时间为5分钟的情形下可以形成3~5 $\mu\text{m}$ 的颗粒,处理时间为10分钟的情形下可以形成3~4 $\mu\text{m}$ 的颗粒,处理时间为30分钟的情形下可以形成1.7~2 $\mu\text{m}$ 的颗粒,处理时间为1小时的情形下可以形成1.5~1.7 $\mu\text{m}$ 的颗粒等地形成小颗粒。

[0083] 此处,超声波处理时间越短,二氧化硅颗粒表面的粗糙度(roughness)越高,并且超声波处理时间越长则由于溶液内的颗粒凝聚体的尺寸越小,因此可以形成相对光滑(smooth)的表面。因此,由于随着颗粒表面变得光滑,表面粗糙度降低,水滴和表面之间的空气层减少,因此拒水特性会降低。

[0084] 超声波处理时间优选为1分钟至10分钟。在超声波处理时间低于1分钟的情形下由于处理时间过短,二氧化硅颗粒凝聚体堵塞喷涂器的喷嘴而难以涂覆,在超声波处理时间超过10分钟的情形下,由于表面粗糙度被过度改善,超拒水特性显著降低而不够优选。

[0085] 在将二氧化硅颗粒和疏水性粘结剂在酒精中分散后用喷雾方法大面积涂覆的情形与不包括二氧化硅颗粒而仅用疏水性粘结剂涂覆的情形进行了比较。在仅用疏水性粘结剂涂覆的情形下接触角为大约95°左右,但在与二氧化硅颗粒一起涂覆的情形下则可以制造接触角为大约160°的超拒水表面。这表示在喷涂过程中疏水性粘结剂包裹了表面能高的二氧化硅颗粒周围。二氧化硅颗粒和疏水性粘结剂分别起到表面凸起结构和低表面能的作用。

[0086] 根据本发明而制造的超拒水表面在高温(300℃)下也可以稳定地维持超拒水性质,即使在丙酮、乙醇、异丙醇、四氢呋喃以及甲苯等多种溶剂中长时间(200小时以上)保管后也仍然呈现出超拒水特性。耐久性也可以以铅笔的硬度为基准而达到H~2H。

[0087] 以下,参考实施例和附图更加详细地说明本发明。

[0088] 这些实施例仅用于更加具体地说明本发明,在本领域具有普通知识的人员将十分清楚,根据本发明的要旨,本发明的范围并不限于这些实施例。

[0089] 实施例

[0090] 实施例1

[0091] 将(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS,Gelest)以2mol%的比率与(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷(GOTMS,Sigma-Aldrich)混合而放入20ml管型瓶。然后相比整体硅烷的烷氧基以0.5mol%比率混合了水(H<sub>2</sub>O)。作为催化剂而向所述混合物中加入了0.01mL的胺并在常温下搅拌24小时而得到了改性硅氧烷树脂(Fluorinated siloxane)。所述改性硅氧烷树脂的分子量是利用凝胶渗透色谱法(Gel permeation chromatography)测定的,已确认重均分子量为2952,PDI(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)值为1.35。

[0092] 实施例2

[0093] 除了以1.0mol%比率混合(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0094] 实施例3

[0095] 除了以1.3mol%比率混合(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0096] 实施例4

[0097] 除了以4.0mol%比率混合(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0098] 实施例5

[0099] 除了以6.0mol%比率混合(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0100] 实施例6

[0101] 除了以10.0mol%比率混合(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0102] 实施例7

[0103] 除了用(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三氯硅烷(FCS)替代(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)并以1.0mol%比率混合这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0104] 实施例8

[0105] 除了用(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三氯硅烷(FCS)替代(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)并以2.0mol%比率混合这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0106] 实施例9

[0107] 除了用正癸基三乙氧基硅烷(DTES)替代(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷(FAS)并以2.0mol%比率混合这一点以外,以与实施例1相同的方式进行。

[0108] 实施例10

[0109] 除了用正癸基三乙氧基硅烷(DTES)替代(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅

烷 (FAS) 并以 10.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0110] 实施例 11

[0111] 除了用正癸基三乙氧基硅烷 (DTES) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 15.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0112] 实施例 12

[0113] 除了用正癸基三乙氧基硅烷 (DTES) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 20.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0114] 实施例 13

[0115] 除了用二甲氧基二甲基硅烷 (DMDMS) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 2.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0116] 实施例 14

[0117] 除了用二甲氧基二甲基硅烷 (DMDMS) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 8.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0118] 实施例 15

[0119] 除了用二甲氧基二甲基硅烷 (DMDMS) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 20.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0120] 实施例 16

[0121] 除了用二甲氧基二苯基硅烷 (DMDPS) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 20.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0122] 实施例 17

[0123] 除了用二甲氧基二苯基硅烷 (DMDPS) 替代 (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷 (FAS) 并以 8.0mol% 比率混合这一点以外, 以与实施例 1 相同的方式进行。

[0124] 评价以及结果

[0125] XPS 实验

[0126] 将实施例 1 中合成的硅氧烷树脂旋涂到玻璃基板, 并在图 2 示出了旋涂的 XPS 光谱。参照图 2, 通过 XPS 分析可以确认只有含 FAS 的样品呈现出了氟峰。

[0127] 表面能实验

[0128] 实施例 1 至实施例 6 中为了控制硅氧烷树脂的表面能而调节了 FAS 含量。

[0129] 图 3 示出了测定根据本发明的一实施而合成的硅氧烷树脂的表面能的结果。参照图 3, 表面能呈现出随着 FAS 量的增加而减小的倾向, 在 2% 之后收敛 (saturation) 在大约  $19\text{mJ}/\text{m}^2$ 。由于含氟的化合物在一般溶剂中的分散度低且价格较高, 因此可以优选地将表面能的值收敛的 2% 设定为最优的条件。根据实施例 1, 包括 2% FAS 的硅氧烷树脂的 GPC 分析结果测出其重均分子量为  $2952\text{g}/\text{mol}$ , 多分散指数 (Polydispersive index) 为 1.35。

[0130] 包括硅氧烷树脂聚合物的组合物的制造

[0131] 将作为能够双重固化的反应性单体的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 相比 (3-环氧丙氧基丙基) 三甲氧基硅烷 (GOTMS) 以 0.5mol% 的比率添加到在实施例 1 中得到的改性硅氧烷树脂。将所述硅氧烷硬涂层层树脂组合物旋涂到玻璃表面之后在  $150^\circ\text{C}$  的温度下进行 2 小时的热处理而得到了硅氧烷硬涂层溶液。

[0132] 喷涂工序

[0133] 根据本发明的一实施例而示出在基板上喷涂的工序。使用二氧化硅纳米颗粒和疏水性粘结剂制造涂层溶液,并通过超声波处理过程调节了溶液内颗粒的分散度。然后,向基板喷射溶液而制造了具有凸起结构的超拒水表面。此时,颗粒和粘结剂分别起到表面凸起结构和低表面能作用。

[0134] 在将涂层溶液喷射到基板时,溶剂(甲醇)快速蒸发而使颗粒凝聚。因此可以容易地形成阶层形(hierarchical)结构。接下来,剩余的溶剂通过退火(annealing)过程而完全蒸发,APTES和硅氧烷树脂反应而实现固化。

[0135] 在根据所述实施例的树脂中,实施例1至实施例6使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为固化剂,实施例7至实施例17使用3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)作为固化剂。

[0136] 在下面的表中示出了作为根据各实施例的表面能结果的CA值。

[0137] [表1]

实施例编号	CA(度)	实施例编号	CA(度)
实施例 1	78	实施例 10	69
实施例 2	81	实施例 11	54
实施例 3	104	实施例 12	61
实施例 4	104	实施例 13	54
实施例 5	104	实施例 14	62
实施例 6	104	实施例 15	62
实施例 7	101	实施例 16	59
实施例 8	104	实施例 17	53
实施例 9	57		

[0140] 参照表1,已确认根据本发明的一实施例的表面能的值的测定结果呈现出优异的拒水特性。

[0141] 根据超声波处理时间的拒水特性

[0142] 图4示出了针对根据本发明的一实施例而制造的硅氧烷树脂的随着超声波处理时间的润湿特性(wet property)。参照图4,超声波处理时间增加则拒水特性下降,在10分钟后涂层则失去超拒水特性(铅笔硬度:1分钟B~HB、5分钟H~2H)。因此,可以将超声波处理5分钟的条件设定为最优条件。这是由于该条件下的表面硬度高于超声波处理1分钟的情形下的表面硬度。

[0143] 在超声波处理10分钟后便无法进行SA测定。这是由于表面粗糙度(surface roughness)下降而产生液滴(drop)。因此,水滴较强地粘结在涂层表面而不易滚落。这是由于超声波处理起到将溶液内颗粒凝聚体破碎为小块的作用。

[0144] 图5示出了根据本发明的一实施例而制造的树脂随着超声波处理时间的凝聚体的

尺寸。图6示出了根据本发明的一实施例在超声波处理时间点的表面粗糙度。参照图5和图6,如果超声波处理时间变长而使颗粒尺寸减小,则形成相对光滑的表面。如果表面粗糙度下降,则由于水滴和表面之间的空气层减少,因此拒水特性降低(1分钟:9.6 $\mu\text{m}$ 、5分钟:4.4 $\mu\text{m}$ 、10分钟:3.6 $\mu\text{m}$ 、30分钟:1.9 $\mu\text{m}$ 、60分钟:1.7 $\mu\text{m}$ 、90分钟:1.6 $\mu\text{m}$ )。

#### [0145] 根据颗粒浓度的拒水特性

[0146] 图7和图8示出了随着根据本发明的一实施例而制造的溶液内颗粒浓度的拒水特性。参照图7,拒水特性随着颗粒含量增加而增加,在1wt%以上则呈现出了略微下降的倾向。参照图8,这是由于表面粗糙度随着纳米颗粒含量增加而增加,在特定浓度以上的情形下亲水性的二氧化硅颗粒略微暴露于粘结剂外部(0.5wt%:2.6 $\mu\text{m}$ 、0.7wt%:3.2 $\mu\text{m}$ 、1.0wt%:4.4 $\mu\text{m}$ 、1.5wt%:8.6 $\mu\text{m}$ 、2.0wt%:13.6 $\mu\text{m}$ 、4.0wt%:33.4 $\mu\text{m}$ )。

#### [0147] 根据粘结剂含量的拒水特性

[0148] 图9示出了根据本发明的一实施例而制造的根据疏水性粘结剂含量的拒水特性。参照图9,拒水特性随着疏水性的粘结剂含量增加而增加,在5wt%以后则可以确认拒水特性下降。这似乎是由于粘结剂覆盖了颗粒而使表面粗糙度降低所致。

#### [0149] 拒水表面的硬度

[0150] 图10示出了用于测定根据本发明的一实施例而制造的拒水特性的方法。图11示出了应用根据本发明的一实施例而制造的硅氧烷树脂的情形的拒水表面的硬度。参照图10和图11,通过砂冲击试验(sand impacting test)测定了制造的超拒水表面的硬度。将涂层表面倾斜45度后,使沙(sand)在大约30cm的高度每分钟下落10g,并测定了随时间的硬度变化(76\*52mm)。

[0151] 参照图11,可以确认虽然拒水特性随着时间略微下降,但在30分钟之后仍然维持超拒水特性。

#### [0152] 热特性以及耐化学性

[0153] 图12是在涂覆根据本发明的一实施例而制造的拒水涂层液之后测定热稳定性的图,图13示出了针对各个有机溶剂的耐化学性。参照图12和图13,为了测定热稳定性而将样品在烤箱中放置1小时后取出并观察了拒水性的变化,其结果,可以确认拒水特性维持至大约300 $^{\circ}\text{C}$ 。并且,还可以确认将样品浸泡在多种溶剂后仍然几乎恒定地维持超拒水特性,这是由于硅氧烷键具有优异的耐热性、耐化学性。

#### [0154] 在多种表面的拒水特性

[0155] 图14示出了将根据本发明的一实施例而形成的拒水材料涂覆在多种基板上的照片。参照图14,可以确认利用能够在多种表面涂覆的性能而在玻璃、金属、织物等上涂覆而成功地呈现了超拒水特性。在非涂层区域呈现出表面为亲水性或者被水完全润湿的情形,相反,在喷涂区域可以与基板种类无关地观察到近似球形的水滴。

[0156] 到此为止以优选实施例为中心说明了本发明。在本发明所属的技术领域具有普通技术的人员可以理解在不脱离本发明的本质特性的范围内能够以变形的形态实现。因此,应当以说明性的观点考虑公开的实施例,而不是以限定性的观点考虑。本发明的范围显示在权利要求书中,而不是显示在前述的说明中,属于与此等同的范围内的所有差异点应当被解释为包括于本发明。

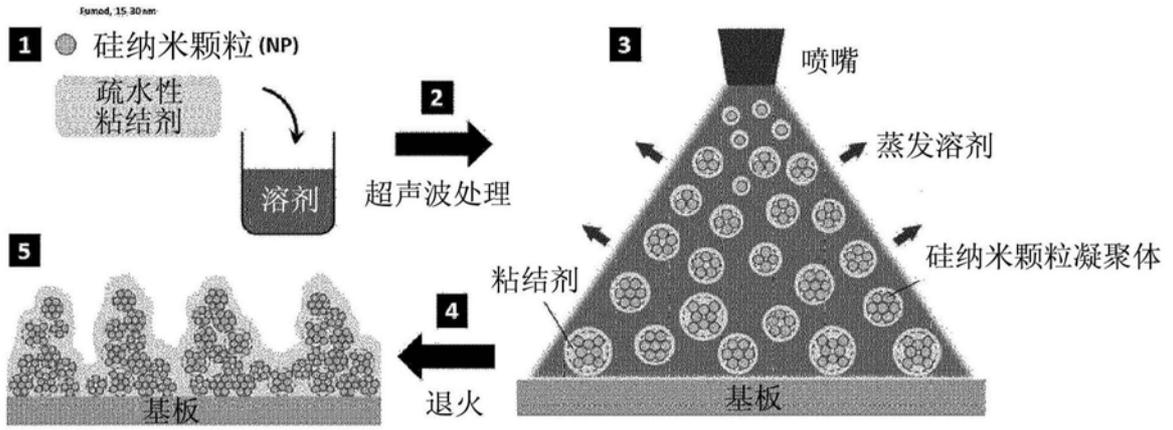


图1

[旋涂样品的 XPS 光谱]

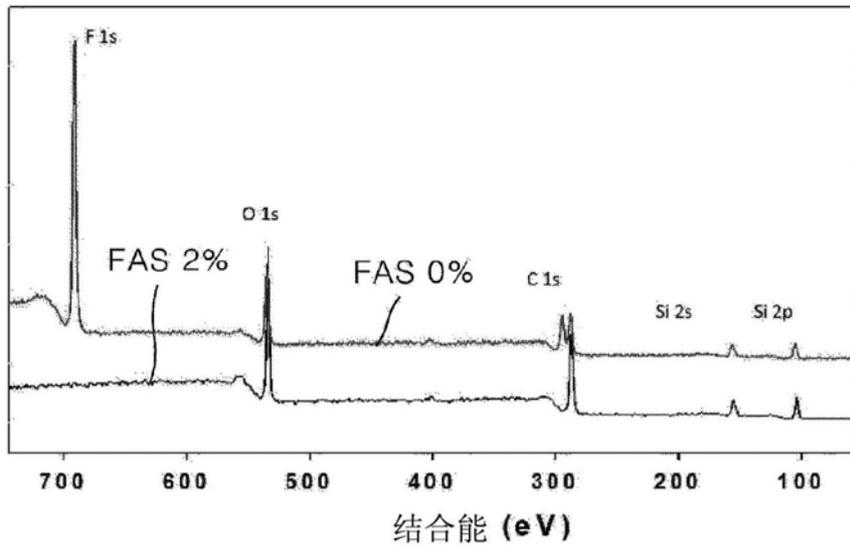


图2

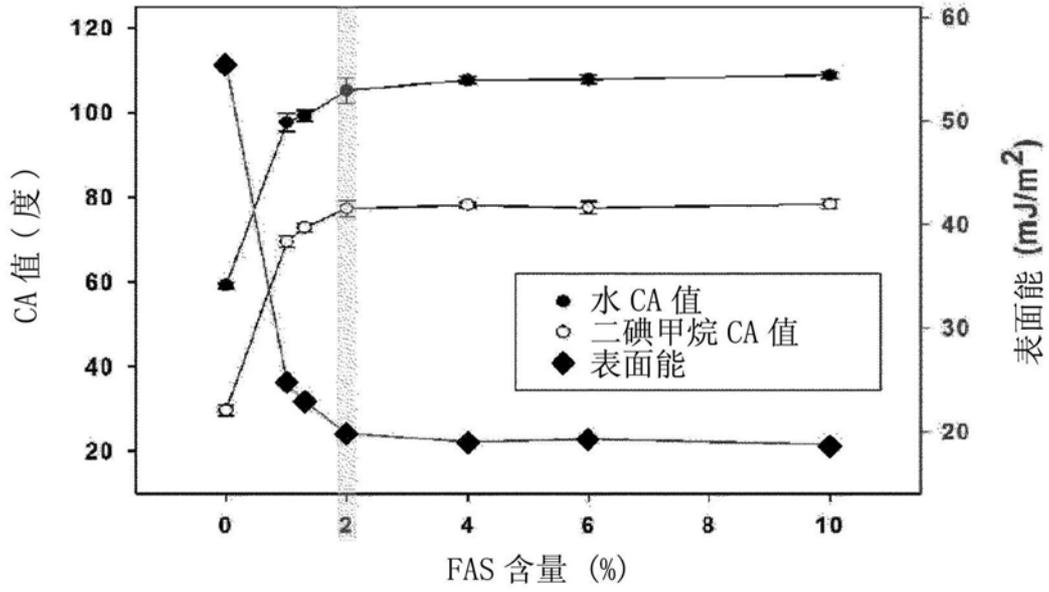


图3

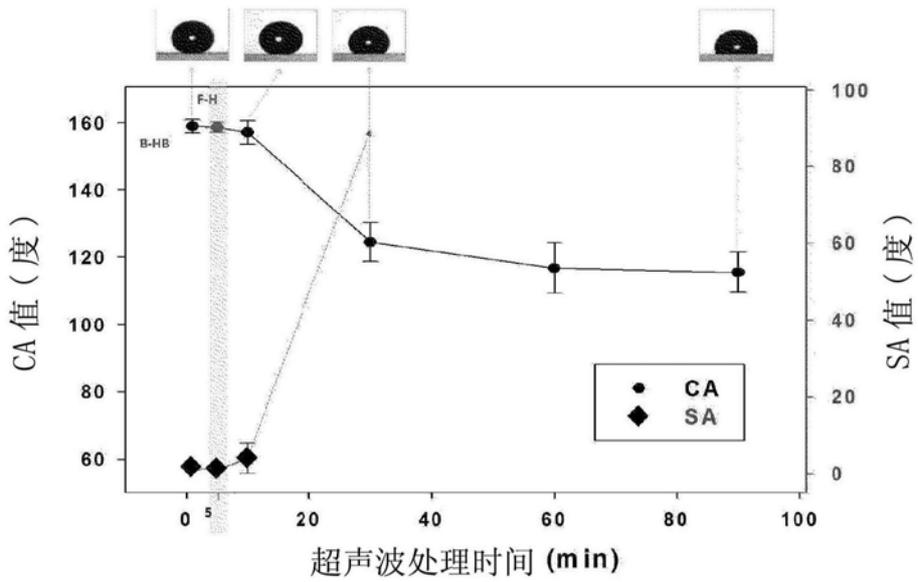


图4

[ 纳米颗粒凝聚体的尺寸 ]

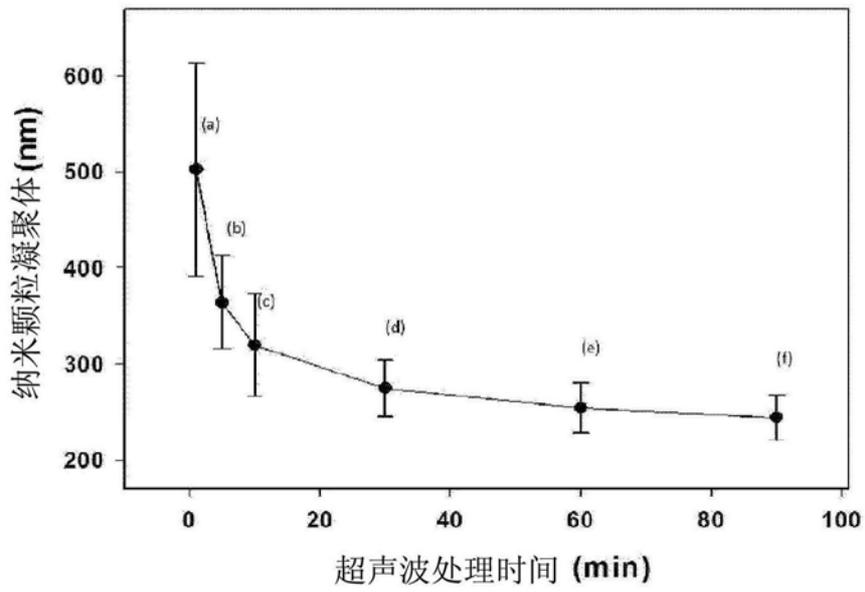
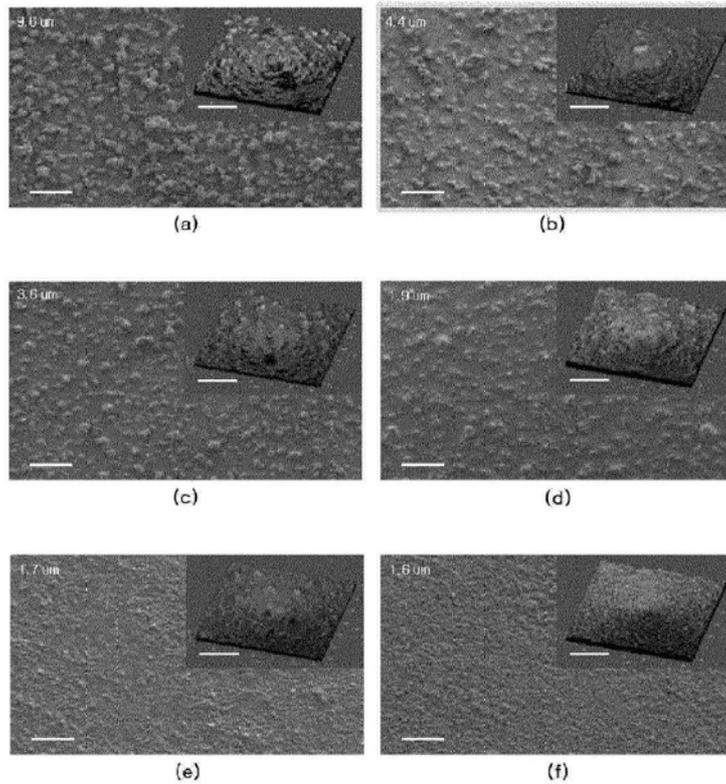


图5

[ 表面粗糙度 ]



\*比例尺表示 100 μm

图6

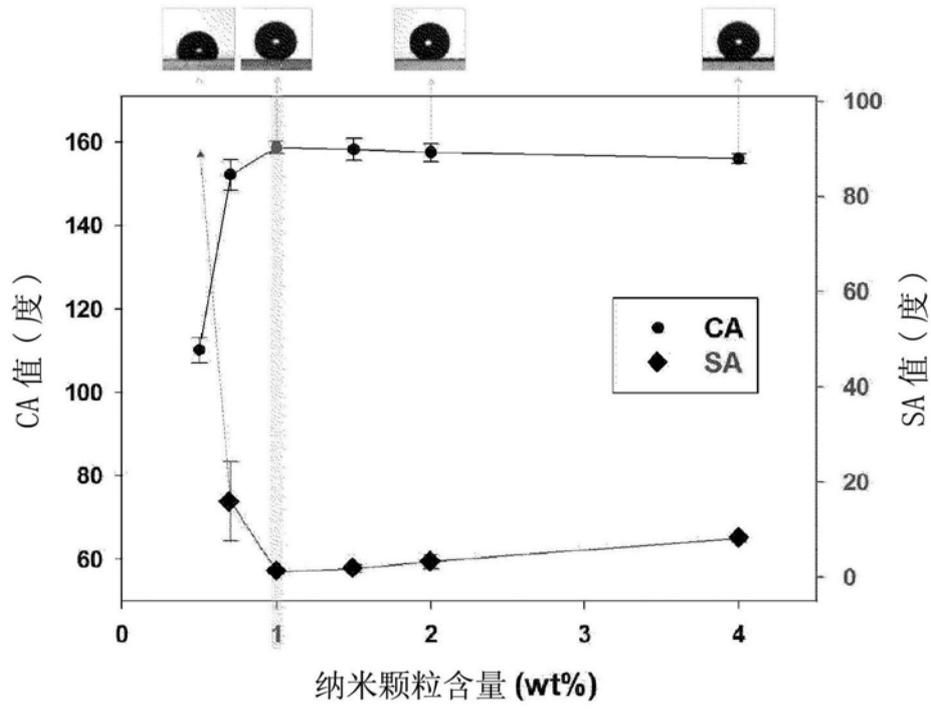


图7

[ 表面粗糙度 ]

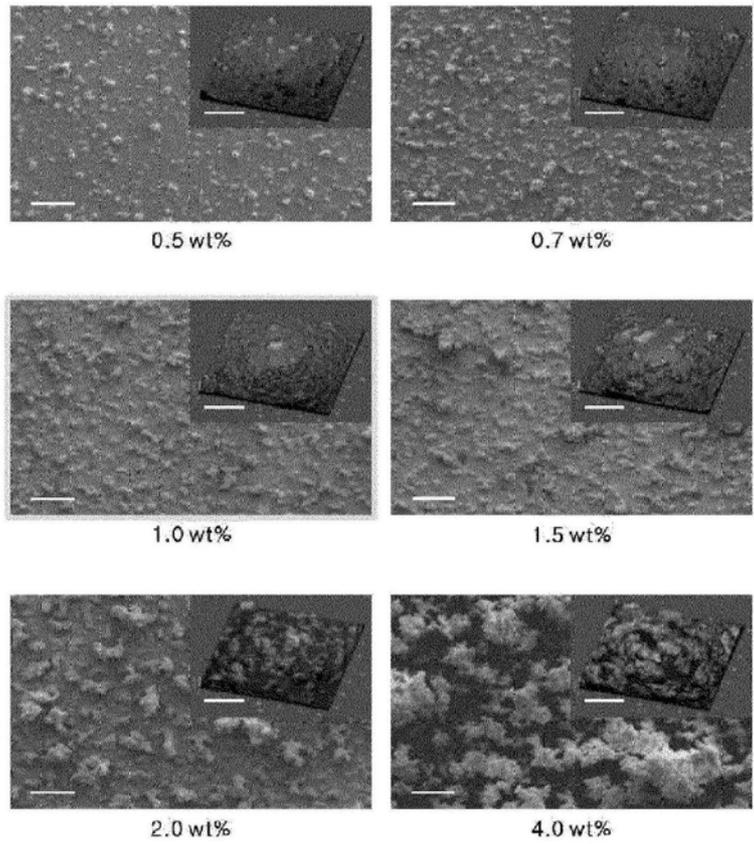


图8

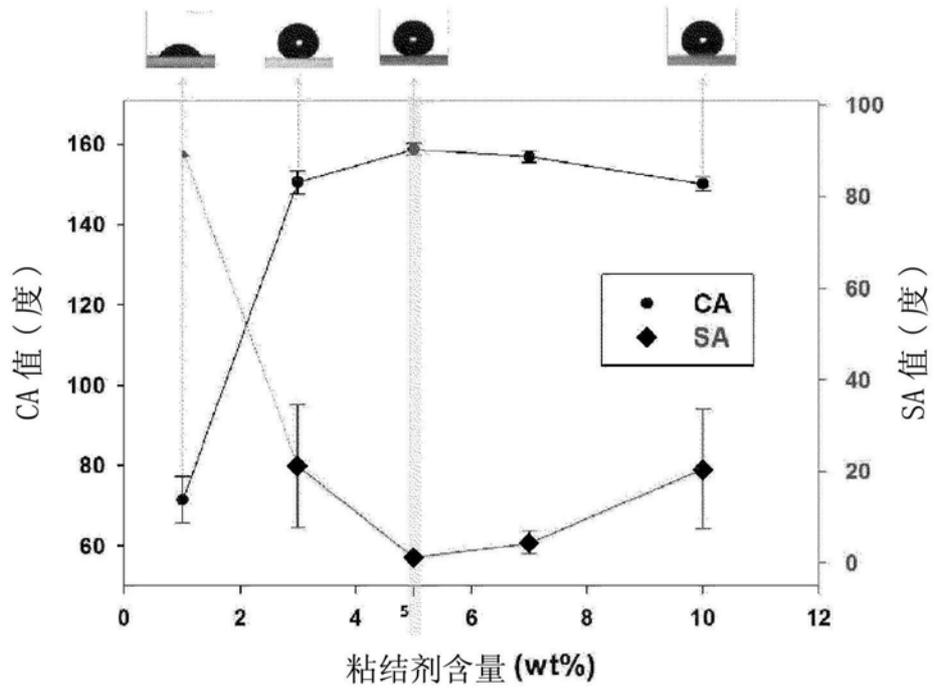


图9

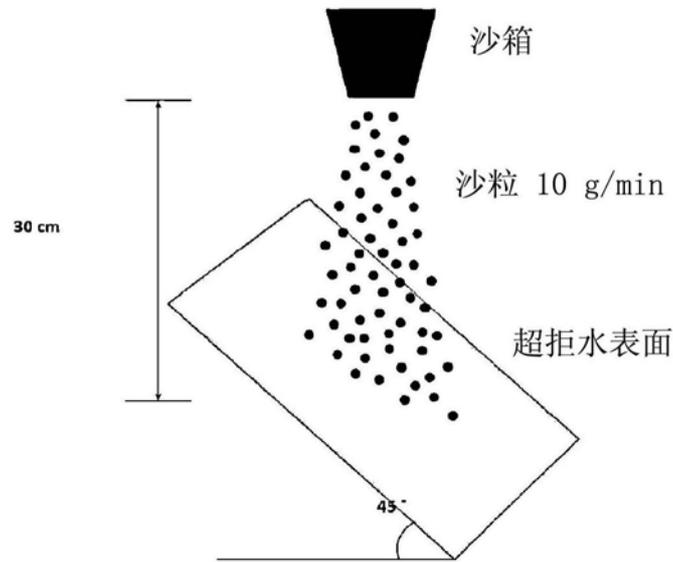


图10

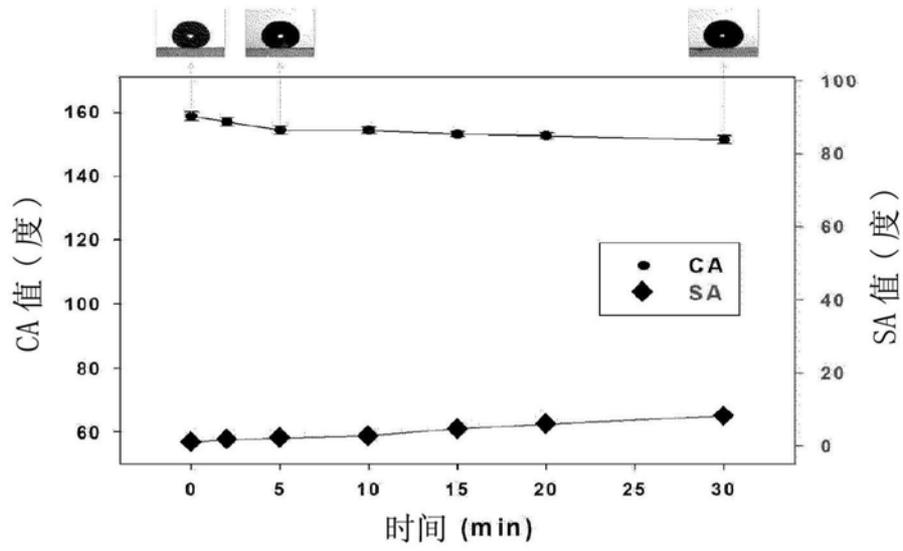


图11

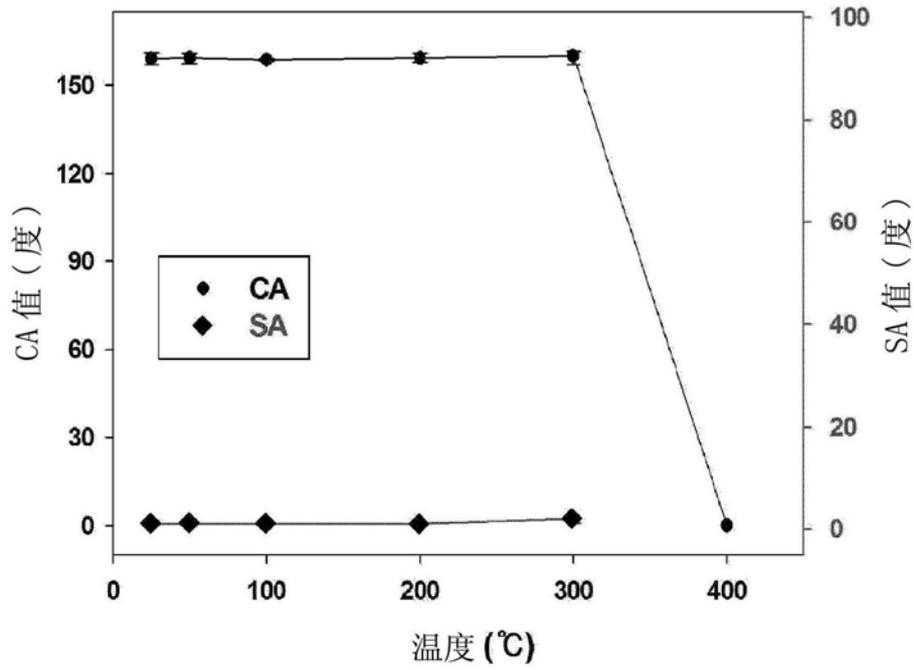


图12

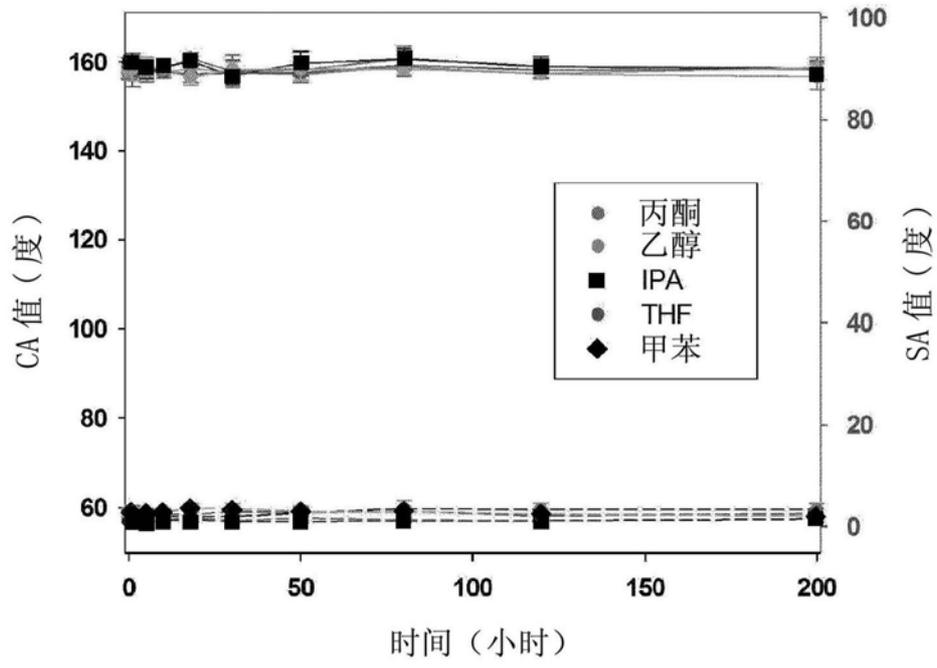


图13

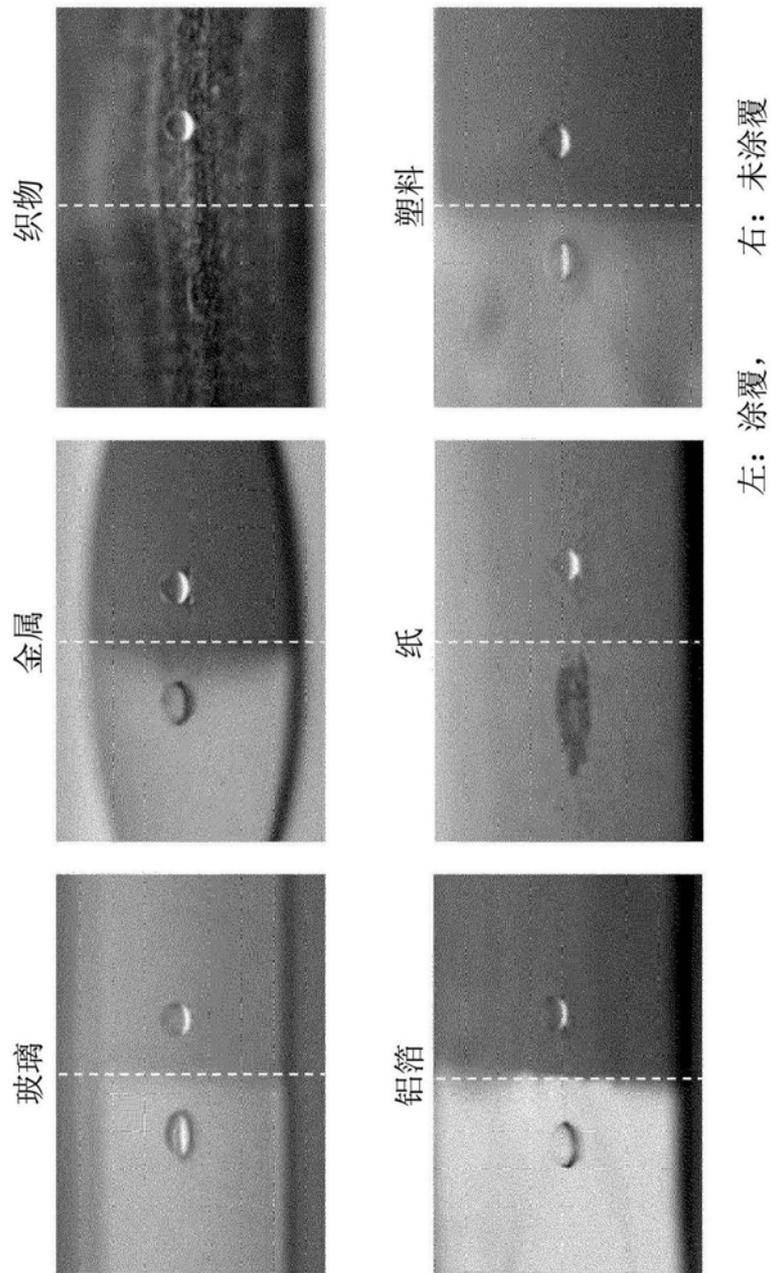


图14