



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월28일

(11) 등록번호 10-1982472

(24) 등록일자 2019년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 24/42 (2006.01) **C04B 41/64** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7009211
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월19일
 심사청구일자 2017년09월19일
 (85) 번역문제출일자 2014년04월07일
 (65) 공개번호 10-2014-0067096
 (43) 공개일자 2014년06월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/056109
 (87) 국제공개번호 WO 2013/043718
 국제공개일자 2013년03월28일
 (30) 우선권주장
 61/536,084 2011년09월19일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP04255759 A*
 JP04285686 A*
 KR1020140063776 A
 KR1020100015872 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 실리콘즈 코퍼레이션
 미국 미시간 미들랜드 웨스트 찰츠부르크 로드
 2200 (우:48686)
 (72) 발명자
리 록 밍
 미국 미시간주 48640 미들랜드 담만 드라이브
 2420 아파트먼트 204
류 이한
 미국 미시간주 48642 미들랜드 런닝 디어 레인
 2515
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

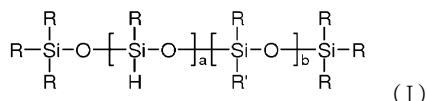
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **콘크리트용 발수제**

(57) 요약

본 발명은 물, 적어도 하나의 계면활성제 및 화학식 (I)을 갖는 실록산 공중합체를 포함하는 에멀전을 포함하는, 다공성 기재(porous substrate)를 처리하기 위한 발수성 조성물(water repellent composition)을 제공한다.



상기 식에서, R은 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬 라디칼이고; a는 1 내지 12의 값이고; R'는 탄소 원자수가 8 내지 12인 알킬 라디칼이고, b는 2보다 크거나 같고; (a+b)는 적어도 5이다. 이러한 조성물은 다공성 기재, 특히 보강 콘크리트(reinforced concrete)의 양호한 침투 깊이(depth of penetration)를 나타내고, ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량(Volatile Organic Content)이 낮다.

(72) 발명자

로고 티모시

미국 미시건주 48638 새기노 폭스 글렌 드라이브
6340 아파트먼트 54

사라쥬 마리-조세

벨기에 베-1050 브뤼셀(익셀) 5 아브뉴 뒤 데르비

셀리 데이비드

미국 미시건주 48706 베이 시티 카우카울린 리버
드라이브 3473

슈타머 안드레아스

벨기에 베-6230 풍-타-셀르 뒤 뒤 사보티에 9

밴도르트 폴

미국 미시건주 48657 샌포드 엔 레이크뷰 드라이브
3051

명세서

청구범위

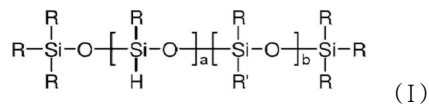
청구항 1

다공성 기재(porous substrate)를 처리하기 위한 발수성 조성물(water repellent composition)로서,

물, 적어도 하나의 계면활성제, 및 하기 화학식을 갖고 알켄의 함량이 0.1 중량% 미만인 실록산 공중합체를 포함하는 에멀전을 포함하며,

상기 실록산 공중합체가 진공 스트리핑(vacuum stripping)된 것이고,

상기 조성물은 ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량(Volatile Organic Content)이 100 g/l 미만인, 조성물:



상기 식에서, R은 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬 라디칼이고; a는 1 내지 12의 값이고; R'는 탄소 원자수가 6 내지 12인 알킬 라디칼이고, b는 2보다 크거나 같고; (a+b)는 적어도 5임.

청구항 2

제1항에 있어서, R이 Me(메틸기)인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실록산 공중합체의 실리콘 수소가 상응하는 실란올로 부분적으로 또는 완전히 가수분해된, 조성물.

청구항 4

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, b가 a/2보다 크거나 같은, 조성물.

청구항 5

◆청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, (a+b)가 6보다 크거나 같은, 조성물.

청구항 6

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, (a+b)가 8보다 크거나 같은, 조성물.

청구항 7

◆청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량이 50 g/l 미만인, 조성물.

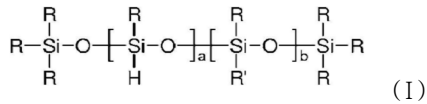
청구항 8

에멀전의 제조 방법으로서,

1)

i) 물;

ii) 하기 화학식을 갖는 실록산 공중합체:



상기 식에서, R은 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬 라디칼이고; a는 1 내지 12의 값이고; R'는 탄소 원자수가 6 내지 12인 알킬 라디칼이고; b는 적어도 2의 값이고; (a+b)는 적어도 5임;

iii) 계면활성제를 배합하는 단계;

2) 상기 배합된 성분들을 균일화시켜 에멀전을 형성하는 단계; 및

3) 추가적인 물, 및 충전제, 착색제, 열 안정제, 난연제, UV 안정제, 살진균제, 살생물제, 증점제, 방부제, 소포제, 동결 용해 안정제 및 무기염으로부터 선택된 추가 성분을 임의로 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 실록산 공중합체가 진공 스트리핑(vacuum stripping)된 것이고,

상기 에멀전은 ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량(Volatile Organic Content)이 100 g/l 미만인, 에멀전의 제조 방법.

청구항 9

마감 기재(finished substrate)의 발수성을 개선시키는 방법으로서, 제1항에 기재된 조성물을 상기 마감 기재에 적용함으로써 상기 마감 기재의 발수성을 개선시키는 방법.

청구항 10

기재의 발수성을 개선시키는 방법으로서, 상기 기재의 제조 전 또는 상기 기재의 제조 동안 제1항에 기재된 조성물을 출발 물질에 포함시킴으로써 상기 기재의 발수성을 개선시키는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조 및 정부 지원 연구에 관한 언급

[0002] 없음.

[0003] 본 발명은 실록산 공중합체 석재용 발수성 조성물(masonry water repellent composition), 보다 특별하게는 공중합체, 예컨대 선형 메틸하이드로겐-메틸알킬 실록산을 함유하는 에멀전인, 다공성 기재(porous substrate), 예컨대 콘크리트를 처리하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 기재에 발수성을 부여하거나 또는 개선시키는 것은 유기 또는 무기 건축 성분, 예를 들어 콘크리트, 석재, 스투코(stucco), 천연 또는 인공 스톤(stone), 세라믹, 테라코타 벽돌(terracotta brick), 플라스터 보드(plaster board), 섬유 시멘트 보드(fibre cement board) 또는 다른 시멘트 함유 제품, 우드 파티클 보드(wood particle

board), 합성 목재(wood plastic composite), 오리엔티드 스트랜드 보드(oriented strand board (OSB)) 또는 목재를 비롯한 다수 기재에 바람직하다.

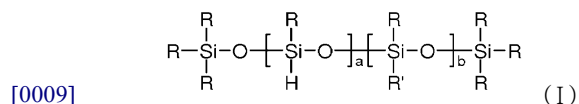
[0005] 바람직한 발수 특성은 통상적으로는 기재 상에 발수성 코팅을 생성하도록 발수성 조성물을 기재의 외면에 적용함으로써 수득되며, 이것은 이러한 기재를 풍화(weathering) 및 다른 손상으로부터 보호한다. 방수성(waterproof)이 되게 하기 위해서 건축재의 적어도 최외곽 표면을 처리한다.

[0006] 실리콘 화합물은 이들의 내구성, 양호한 소수성(hydrophobicity) 및 적용 편의성으로 인해서 발수제로서 사용된다. 처음에는, 용매 중의 실리콘 수지 및 메틸실리코네이트를 실리콘 발수성 화합물로서 사용하였다. 다음으로, 용매 중의 실란계 제품 및 실록산을 사용하였다. 발수제의 다음 세대는 환경 이유 및 사용 용이성을 위해서 일반적으로 수계이다. 활성 성분은 실록산, 실리콘 수지 및 실란 (및 이들의 조합)을 함유한다. 예를 들어, US 5074912에는 다공성 기재를 선형 메틸하이드로젠-메틸알킬 실록산 공중합체 또는 메틸하이드로젠-메틸알킬 사이클로실록산 공중합체인 실록산을 함유하는 에멀전으로 처리하기 위한 발수성 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 제품은 휘발성 유기물 함량 (Volatile Organic Content (VOC))이 100g/l를 초과하지만, 반면에 100g/l 미만 또는 심지어는 50 g/l 미만인 에멀전이 바람직하다.

[0007] W0200813423A1에는 VOC 함량이 100g/l 미만이고, 페닐실세스퀴옥산을 포함하는, 발수성을 부여하기 위한 실리콘 에멀전이 기재되어 있다. 그러나, 상기 개시 내용에 따른 에멀전은 구조용 콘크리트 또는 다른 다공성 건축재의 장기간 보호를 위한 요건을 충족시키기 위한 침투 깊이(depth of penetration) 및 반응성이 부족하다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 물, 적어도 하나의 계면활성제 및 하기 화학식을 갖는 실록산 공중합체를 포함하는 에멀전을 포함하는, 다공성 기재를 처리하기 위한 발수성 조성물을 제공한다.



[0010] 상기 식에서, R은 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬 라디칼이고; a는 1 내지 12의 값이고; R'는 탄소 원자수가 8 내지 12인 알킬 라디칼이고, b는 2보다 크거나 같고; (a+b)는 적어도 5이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 용어의 정의 및 용법

[0012] 모든 양, 비, 및 백분율은, 달리 지시되지 않는 한, 중량 기준이다. 관사('a', 'an', 및 'the')는 각각, 본 명세서의 문맥에 의해 달리 지시되지 않는 한, 하나 이상을 말한다. 범위의 개시는 그 범위 자체, 그리고 또한 그 안에 포함되는 임의의 것뿐만 아니라 종점도 포함한다. 예를 들어, 2.0 내지 4.0의 범위의 개시는 2.0 내지 4.0의 범위뿐만 아니라, 2.1, 2.3, 3.4, 3.5, 및 4.0도 개별적으로 포함하며, 또한 그 범위 내에 포함되는 임의의 다른 숫자도 포함한다. 더욱이, 예를 들어 2.0 내지 4.0의 범위의 개시는, 예를 들어 2.1 내지 3.5, 2.3 내지 3.4, 2.6 내지 3.7, 및 3.8 내지 4.0의 하위세트뿐만 아니라, 그 범위 내에 포함되는 임의의 다른 하위세트도 포함한다. 유사하게, 마쿠쉬 군의 개시는 전체 군, 그리고 또한 임의의 개별 구성원 및 그 안에 포함되는 하위군도 포함한다. 예를 들어, 마쿠쉬 군의 개시에서 수소 원자, 알킬 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 또는 알크아릴 기는 개별적으로 구성원 알킬; 하위군 알킬 및 아릴을 포함하고; 임의의 다른 개별 구성원 및 그 안에 포함되는 하위군을 포함한다.

[0013] 본 발명에 따른 에멀전은 이전에 공지된 에멀전에 비해서 낮은 VOC를 나타낼 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 본 발명에 따른 방법이 하기 요건을 충족시키는 처리를 제공한다는 것을 발견하였다.

[0014] a) 풍화에 대한 내구성.

[0015] b) 다공성 기재로의 유의한 침투를 나타냄. 일부 표면은 교통량으로 인해서 상당한 마모에 노출된다. 따라서, 표면 처리는 마멸에 의해서 제거될 것이다. 따라서 발수제에 대한 일부 기준은 마멸 시험을 포함한다.

[0016] c) ASTM D 5095 따른 VOC 수준이 100g/l 미만, 바람직하게는 50g/l 미만임.

[0017] d) 높은 물 차단성(water exclusion)을 제공하기 때문에, 철 보강 콘크리트(iron reinforced concrete)의 경우

부식을 유발할 수 있는 클로라이드 이온의 진입을 효과적으로 방지한다.

- [0018] 알킬알콕시실란, 예컨대 n-옥틸트라이에톡시실란은 이러한 요건을 대부분 충족시키지만; 이들은 기재와의 반응 동안 알코올을 방출하기 때문에 VOC가 높은 제품이다. 예를 들어, 콘크리트 보호를 위해서 예를 들어 활성물질로서 수계 실리콘 발수제가 빈번하게 사용되는 n-옥틸트라이에톡시실란은 VOC가 300 g/l를 초과한다.
- [0019] 이러한 요건을 충족시키기 위해서, 보강 콘크리트를 위한 VOC가 낮은 발수성 에멀전의 잠재적인 활성물질은 분자 크기가 작아서 콘크리트 재료의 구멍으로의 깊은 침투를 허용해야 하고, 내구성을 위해서 기재에 대해서 화학적으로 반응성이거나 그 자체와 가교-결합성이어야 하고, 높은 pH에서 분해에 저항성이어야 하고, 동시에 비휘발성이어야 한다. 그러나, 비휘발성이라는 것은 활성 화합물이 특정 분자량을 초과할 필요가 있다는 것을 의미한다. 따라서 요건 중 일부는 상충한다.
- [0020] 화학식 (I)에 따른 유기실록산은 이러한 요건을 충족시킨다.
- [0021] ● 바람직하게는, R은 Me이다.
- [0022] ● 바람직하게는, b는 a/2보다 크거나 같다.
- [0023] ● 바람직하게는, (a+b)는 6 보다 크다.
- [0024] ● 보다 바람직하게는, (a+b)는 8보다 크거나 같다.
- [0025] ● 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량이 100g/l 미만이다.
- [0026] ● 보다 바람직하게는, 조성물은 ASTM D 5095에 따른 휘발성 유기물 함량이 50g/l 미만이다.
- [0027] ● 바람직하게는, 미반응 알켄 및 알켄의 이성체화(isomerisation) 생성물을 에멀전화 전에 실록산 공중합체로부터 제거한다. 이것은 알켄이 실질적으로 존재하지 않는 조성물, 예를 들어 알켄 함량이 0.1 중량% 미만인 조성물을 산출한다.
- [0028] 본 발명은 또한 기재를 상기에 정의된 조성물로 처리함으로써 기재의 발수성을 개선시키는 방법을 제공한다.
- [0029] 다른 실시양태에서, 기재의 발수성은 조성물을 출발 물질 중에 포함시키거나 또는 기재의 제조 동안 포함시킴으로써 개선된다.
- [0030] 바람직하게는, 기재는 콘크리트, 특히 보강 콘크리트, 석재, 시멘트, 스투코, 천연 또는 인공 스톤, 세라믹, 테라코타 벽돌, 플라스터 보드, 섬유 시멘트 보드 또는 다른 시멘트 함유 제품, 우드 파티클 보드, 합성 목재, 오리엔티드 스트랜드 보드 또는 목재이다.
- [0031] 조성물은 실록산 공중합체 이외의 다른 성분을 함유할 수 있지만, 단 다른 성분은 총 조성물의 VOC 수준을 유의하게 손상시키지 않아야 한다. 예를 들어, 실란, 폴리다이메틸실록산 (PDMS) 또는 실리콘 수지를 조성물에 첨가할 수 있다. (I)에 따른 실록산 공중합체를 그대로 또는 VOC 면제 용매(VOC exempt solvent) 중에 사용할 수 있지만, 사용 용이성 및 환경 이점으로 인해서 수계 제품이 바람직하다.
- [0032] 본 발명은
- [0033] 1)
- [0034] i) 물,
- [0035] ii) 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 실록산 공중합체
- $$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} \\ | & & | & & | & & | \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- & \left[\text{Si}-\text{O} \right]_a & \left[\text{Si}-\text{O} \right]_b & \text{Si}-\text{R} \\ | & | & | & | \\ \text{R} & \text{H} & \text{R}' & \text{R} \end{array} \quad (\text{I})$$
- [0036]
- [0037] 상기 식에서, R은 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬 라디칼이고; a는 1 내지 12의 값이고; R'는 탄소 원자수가 6 내지 12인 알킬 라디칼이고; b는 적어도 2의 값이고; (a+b)는 적어도 5,
- [0038] iii) 계면활성제를 배합하는 단계;
- [0039] 2) 배합된 성분을 균일화시켜 에멀전을 형성하는 단계;
- [0040] 3) 임의로는 추가적인 물 및 추가 성분을 혼합하는 단계에 의해서 에멀전을 제조하는 방법을 제공한다.

- [0041] 실록산 공중합체는 알켄을 규소 수소 기를 함유하는 선형 실록산과 반응시킴으로써 수득되어 효과적인 VOC 저함량 발수성 활성 화합물을 생성할 수 있다. 본 발명자들은 휘발성인 임의의 미반응 반응물을 반응 생성물로부터 제거하는 것이 중요하며, 또한 알켄 대 선형 실록산의 최소 비율이 요구된다는 것을 발견하였다. 또한, 알켄의쇄 길이는 낮은 VOC 함량을 산출하기 위해서 너무 짧아서도 안되고 다공성 기재로의 양호한 침투를 허용하기 위해서 너무 길어서도 안된다.
- [0042] 바람직하게는, 알켄은 1-헥센, 1-옥텐, 1-도데센 또는 1-아이소옥텐이다.
- [0043] 4) 바람직하게는, 알켄: SiH 기의 몰비는 적어도 0.2:1이다.
- [0044] 5) 바람직하게는, 알켄: SiH 기의 몰비는 적어도 0.25:1이다.
- [0045] 분산 오일 상이 화학식 (I)의 유기실록산인 수성 에멀전은 다수의 상이한 방식에 의해서, 예를 들어 유기실란을 유화제와 블렌딩하고, 블렌드를 물 중에서 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 화학식 (I)의 유기실록산은 유화 전 또는 유화 동안에 물을 사용하여 부분적으로 또는 완전히 상응하는 실란올로 가수분해될 수 있다. 이것은 VOC를 증가시키지 않을 것이다.
- [0046] 유화제는 수성 에멀전을 안정화시키는 능력을 갖는 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물이다. 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물일 수 있다. 전형적으로는 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제를 배합하여 사용한다. 2종 이상의 비이온성 계면활성제를 함유하는 혼합물이 바람직하다.
- [0047] 적합한 비이온성 계면활성제의 대표적인 예에는 에틸렌 옥사이드와 장쇄 지방 알코올 또는 지방산, 예를 들어 C12-16 알코올의 축합물, 에틸렌 옥사이드와 아민 또는 아미드의 축합물, 에틸렌과 프로필렌 옥사이드의 축합 생성물, 지방 아민 옥사이드, 수크로스 에스테르, 지방산 알킬을 아미드, 소르비톨, 수크로스 및 글리세롤의 에스테르가 포함된다. 실리콘 계면활성제 및 플루오로 계면활성제를 또한 사용할 수 있다. 적합한 상업적으로 입수가 가능한 비이온성 계면활성제의 대표적인 예에는 미국 뉴저지주 에디슨 소재의 크로다(Croda)에서 거래명 브리즈(BRIJ) 하에 판매되는 폴리옥시에틸렌 지방 알코올이 포함된다. 일부 예로는 폴리옥시에틸렌 (23) 라우릴 에테르로 공지된 에톡실화 알코올인 브리즈 L23, 및 폴리옥시에틸렌 (4) 라우릴 에테르로 공지된 다른 에톡실화 알코올인 브리즈 L4가 있다. 추가의 비이온성 계면활성제에는 테르기톨(R) 15-S-5, 테르기톨(R) 15-S- 12, 테르기톨(R) 15-S- 15, 및 테르기톨(R) 15-S-40을 비롯하여 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company)에서 상표명 테르기톨(TERGITOL)(R) 하에 판매되는 에톡실화 알코올이 포함된다. 실리콘 계면활성제의 예에는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코팅 코퍼레이션(Dow Corning Corporation)에서 거래명 다우 코닝(Dow Corning) 하에 판매되는 실리콘 폴리메테르, 예컨대 다우 코팅(R) Q2-5247 플루이드 및 다우 코팅 (R) Q2-5211 슈퍼웨팅 에이전트(Superwetting Agent)가 포함된다. 계면활성제의 혼합물이 사용되는 경우, 혼합물 중 적어도 하나의 계면활성제는 친수성-친유성 평형(Hydrophile-Lipophile Balance (HLB))이 낮고, 예를 들어 12 미만이고, 나머지는 HLB이 높은 것, 즉 12를 초과하여, 조합된 유효 HLB이 9 내지 20, 바람직하게는 10 내지 18 범위인 것이 이롭다.
- [0048] 적합한 음이온성 계면활성제의 대표적인 예에는 고급 지방산의 알칼리 금속 비누, 알킬아릴 설포네이트, 예컨대 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트, 장쇄 지방 알코올 설페이트, 올레핀 설페이트 및 올레핀 설포네이트, 설페이트화(sulphated) 모노글리세리드, 설페이트화 에스테르, 설포네이트화(sulphonated) 에톡실화 알코올, 설포석시네이트, 알칸 설포네이트, 포스페이트 에스테르, 알킬 이세티오네이트, 알킬 타우레이트 및 알킬 사르코시네이트가 포함된다.
- [0049] 적합한 양이온성 계면활성제의 대표적인 예에는 알킬아민 염, 4차 암모늄 염, 설포늄 염, 및 포스포늄 염이 포함된다. 적합한 양쪽성 계면활성제의 대표적인 예에는 이미다졸린 화합물, 알킬아미노산 염 및 베타인이 포함된다.
- [0050] 유화제는 유기실록산의 중량을 기준으로 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%로 사용될 수 있다. 최적의 안정성을 위해서, 수상은 약산성 pH, 예를 들어 pH 4 내지 pH 6.5이어야 한다. 완충 용액을 사용하여 목적하는 pH를 안정화할 수 있다. 이러한 수중유(oil-in-water) 에멀전 중의 본 발명에 따른 유기실록산의 농도는 총 조성물의 1 내지 85 중량% 또는 대안적으로는 5 내지 80 중량%일 수 있지만, 10 내지 80 중량%인 것이 보다 바람직하다. 부차적인 발수 첨가제(hydrophobing agent), 예컨대 폴리다이메틸실록산이 에멀전 중에 존재하면, 유기실록산 및 부차적인 발수 첨가제를 합한 총 농도는 예를 들어 총 조성물의 약 1 내지 99 중량%일 수 있다. 이러한 수중유 에멀전 중의 유화제의 농도는 예를 들어 총 조성물의 0.1 내지 20 중량%일 수

있다. 물은 예를 들어 총 조성물의 0.5 내지 89.5 중량%로 존재할 수 있다. 각각의 예에서, % 값인 경우 존재하는 총 양은 100%이고, 에멀전의 나머지는 다른 성분, 전형적으로는 물 및 계면활성제(들) 및 임의적인 첨가제로 구성되어 100%의 값이 된다.

[0051] 본 발명에 따른 유기실록산의 에멀전은 실리콘 에멀전에서 공지된 각종 첨가제, 예를 들어 충전제, 착색제, 예컨대 염료 또는 안료, 열 안정제, 난연제, UV 안정제, 살진균제(fungicide), 살생물제(biocide), 증점제, 방부제, 소포제, 동결 용해 안정제(freeze thaw stabilizer) 또는 pH를 완화하기 위한 무기 염을 함유할 수 있다. 이러한 물질을 유기실록산을 유화하기 전 또는 후에 유기실란에 첨가할 수 있다.

[0052] 에멀전을 겔 또는 크림 형태로 제제화할 수 있다. 이것은 에멀전 중에 증점제, 예컨대 벤토나이트(bentonite) 또는 몬트모릴로나이트(montmorillonite)를 사용하거나 또는 에멀전 중의 활성 유기실록산 함량이 60% 초과 내지 85%가 되도록 함으로써 수행될 수 있다. 유기실란이 고함량인 이러한 크림은 소량의 유기실록산과 유화제 및 물 전부로부터 유동성 수성 에멀전을 제조하고, 콜로이드 밀, 고속 고정자 회전자 교반기 또는 압력 유화 장치를 사용하여 남아있는 유기실록산을 에멀전 중에 혼합함으로써 형성될 수 있다.

[0053] 바람직한 실시양태에서, 발수성 조성물은 실록산 공중합체이외에, VOC 수준이 요구되는 값을 초과하게 증가되지 않는다는 추정 하에, 소수성을 제공할 수 있는 다른 성분, 예컨대 유기 오일, 왁스 또는 알킬실란을 함유한다.

[0054] 바람직한 실시양태에서, 발수성 조성물은 실록산 공중합체이외에, 바람직하게는 VOC 수준에 유의하게 영향을 미치지 않는 다른 성분, 예를 들어 폴리실록산 또는 실리콘 수지를 함유한다.

[0055] 본 발명은 조성물을 마감 기재에 적용함으로써 기재의 발수성을 개선시키기 위한 조성물의 용도를 포함한다. 일 변형에서, 조성물은 기재의 제조 전 또는 기재의 제조 동안 조성물을 출발 물질에 포함시킴으로써 기재의 발수성을 개선시키기 위해서 사용된다.

[0056] 실시예

[0057] 이들 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이며 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0058] 휘발성 유기물 함량 VOC

[0059] 규제 목적을 위한 휘발성 유기물 (화합물) 함량 (VOC)의 측정은 다소 복잡한데, 그 이유는 VOC의 표현이 미국 및 다른 국가의 환경 보호국(Environmental Protection Agency) 및 다수의 지방청에 의해서 규정된 바와 같은 질량/부피 (즉, 그램/리터)에 관한 것이기 때문이며; 따라서, VOC 계산은 면제 성분을 고려하고, 수계 제제 중에서 물을 제외하여 개별 성분 밀도를 측정하는 것을 포함하지만, 활성 성분 또는 혼합물의 VOC, 또는 활성 성분 또는 혼합물의 에멀전의 VOC는 여전히 활성 성분의 휘발물질 함량에 주로 의존한다. 본 발명의 경우, 휘발물질 함량은 방법 ASTM 5095: "Standard Test Method for Determination of the Nonvolatile Content (NVC) in Silanes, Siloxanes and Silane-Siloxane Blends Used in Masonry Water Repellent Treatments"에 의해서 측정하며, 이것은 산 촉매 (p-톨루엔 술포산)을 혼입하여 반응에 도움을 주고 또한 실온 유도 시간을 추가하여 시험 용액을 오븐에 넣기 전에 반응이 진행되도록 하는 것이다. 이어서, 하기 수학적식에 따라서 EPA 방법 24에 따라서 VOC를 계산한다:

[0060]
$$VOC = \{100 - NVC\% - \text{물}\% - \text{면제 용매(exempt sol)}\% \} \times \text{생성물의 밀도(g/ml)} / \{1 - (\text{코팅의 밀도 (g/L)} \times \text{물}\%) / (\text{물의 밀도} \times 100) - (\text{코팅의 밀도(g/ml)} \times \text{면제 용매}\%) / (\text{면제 용매의 밀도} \times 100)\}$$

[0061] 침투 깊이 DOP

[0062] 침투 깊이는 표준 조건 하에서 적어도 7일 동안 처리를 경화시킨 후에 시험한다. 이를 위해서, 처리된 기재를 끌(chisel)로 분할하고, 수-잉크 또는 수용성 염료 용액을 새로운 표면에 적용한다. 처리된 기재의 부분은 잉크 용액으로 습윤되지 않을 것이지만, 처리되지 않은 중심은 착색된다. 처리된 표면에 대해서 이렇게 수득된 선의 거리를자로 측정한다.

[0063] 물 차단성

[0064] 처리된 콘크리트 (또는 모르타르(mortar)) 블록의 시간에 따른 물 흡수성을 RILEM (Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions) 시험 II.4 (수평 버전)으로 측정하였고, 이는 석재 물질의 표면 (5 cm² 노출된 표면)에 의해서 흡수된 물의 양을 규정된 시간에 걸쳐서 측정하기 위해서 설계된 것이다. 각종 시간 후 각각의 블록의 물 흡수성 (ml.)이 주어진다. 처리되지 않

은 콘크리트 블록을 참조군 ('ref')으로서 사용하였다.

[0065] 물 침지 시험(Water immersion test)

[0066] 침지 조건 하에서, 처리된 기재의 물 흡수에 대한 저항성을 측정하기 위해서, 각 모서리가 대략 5 cm (각 모서리 2 인치)인 적합한 콘크리트 또는 모르타르 정육면체를 처리하여 목적하는 피복 비율, 예를 들어 0.5 리터/제곱미터 또는 150 제곱피트/갈론을 성취하였다. 처리된 기재를 필요한 시간 동안 경화시키고, 건조물을 칭량하고, 이어서 기재가 완전히 피복되도록 물 중에 완전히 침지시킨다. 기재를 규정된 시간에 물로부터 제거하고, 표면으로부터 물을 닦고, 블록을 칭량함으로써 물 흡수성을 측정한다. 비교의 편의를 위해서, 처리되지 않은 대조군 블록 세트를 또한 포함시키고, 이어서 물 흡수성을 처리되지 않은 대조군(의 평균값)과 비교하여 % 차단성으로서 기록할 수 있다. 예를 들어, 처리되지 않은 정육면체가 20 중량%의 물을 흡수하고, 처리된 정육면체가 2 중량%를 흡수하면, 처리되지 않은 대조군에 대한 물 차단성은 90%일 것이다.

[0067] 실시예 1 a 및 b

[0068] 실록산 공중합체의 합성

[0069] 트라이메틸말단화 메틸하이드로겐 실록산 (중합도 대략 8)을 표준 백금 하이드로실릴화 촉매 (염화백금산)를 사용하여 1-옥텐과 100℃에서 반응시켰다. 68.2%의 실록산 대 31.8%의 1-옥텐의 중량비를 사용하였다. 증류에 의해서 미반응 1-옥텐을 제거하였고, 점도가 $2.26 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (22.6 cst) (25℃에서 유리 모세관 점도계에 의해서 수득함)인 (I)에 따른 실록산을 수득하였다. 실록산은 ASTM에 따라서 측정된 VOC 함량이 10%였고, 비중이 0.94였으며, 이는 VOC 함량이 94 g/l인 것을 의미한다.

[0070] VOC 저함유 에멀전의 제조, 실시예 1 a

[0071] 상기에 기재된 실록산 240.08 g을 6.00 g의 브리즈 LT4, 8.42 g의 브리즈 LT23 및 345.59 g의 탈이온수로 하기 절차를 사용하여 유화시켰다.

[0072] 1) 탈이온수를 칭량하고, 이를 40 내지 45℃에서 예열하고, 이 온도를 상이한 성분의 첨가 동안 유지시킨다.

[0073] 2) 계면활성제를 물에 첨가하고, 약 2분 동안 헬릭스(helix)가 장치된 IKA 혼합기로 혼합한다.

[0074] 3) 교반하면서 실란을 물/계면활성제 혼합물에 첨가한다 (총 혼합 시간 IKA= 5분).

[0075] 4) 에멀전을 울트라 투락스 혼합기(Ultra Turax mixer), (24000 rpm)로 약 2분 동안 혼합한다.

[0076] 5) 에멀전을 래니 균일화기(Rannie homogenizer)에 통과시켜서 최종 입자 크기를 수득한다 (압력 60 내지 65 MPa (600 내지 650 바)).

[0077] 말버른 마스터사이저(Malvern Mastersizer) (부피 모드)로 측정할 경우 입자 크기가 $d(0.1)=0.17 \mu\text{m}$, $d(0.5)=0.29 \mu\text{m}$, $d(0.9)=0.49 \mu\text{m}$ 인 백색 에멀전을 수득하였다. 수득된 에멀전은 VOC가 100 g/l 미만이었다. 콘크리트 블록을 상기 에멀전의 활성물질 대략 200 g/m²로 처리하고, 릴렘(Rilem) 방법을 사용하여 물 차단성을 측정하였다.

릴렘 시험	5mn	30mn	1h	2h	4h	8h	24h
실온	0	0	0	0.05	0.1	0.25	0.8
1000h QUV	0	0	0	0	0.05	0.05	0.1
2000h QUV	0	0	0	0	0	0	0.1
참조군	0.6	2.3	3.9	4	>4	>4	>4
처리되지 않음							

[0078]

[0079] 시험은, 처리가 처리되지 않은 참조군에 비해서 물 흡수성을 상당히 감소시키고, 처리가 풍화에 안정한 것을 나타낸다.

[0080] 모르타르 정육면체를 EN 196-1에 따라서 제조하고, 이를 상기에 기재된 에멀전 중에 120초 동안 침지시킴으로써 처리하였다. 정육면체를 18일 동안 실온에서 건조시키고, 이를 24시간 동안 물 중에 침지시킴으로써 물 흡수성을 측정하였다. 물 흡수성은 0.83% (정육면체 3개의 평균값)이었고, 처리되지 않은 참조군의 경우에는 7.05% (정육면체 3개의 평균값)였다. 모르타르 정육면체의 DOP를 시험하였고, 3 mm인 것을 발견하였다.

[0081] VOC 저함유 에멀전의 제조, 실시예 1 b

- [0082] 상기에 기재된 실록산 60.00 g 및 하이드록시말단 폴리다이메틸실록산 (25℃에서의 점도 70 mPa.s) 15.01 g을 하기 절차를 사용하여 1.50 g의 브리즈 LT4, 2.11 g의 브리즈 LT23 및 71.4 g의 탈이온수로 유화시켰다.
- [0083] 1) 탈이온수를 칭량하고, 이를 40 내지 45℃에서 예열하고, 이 온도를 상이한 성분의 첨가 동안 유지시킨다.
- [0084] 2) 계면활성제를 물에 첨가하고, 약 2분 동안 헬릭스가 장치된 IKA 혼합기로 혼합한다.
- [0085] 3) 교반하면서 실란을 물/계면활성제 혼합물에 첨가한다 (총 혼합 시간 IKA= 5분).
- [0086] 4) 에멀전을 울트라 투락스 (24000 rpm)로 약 2분 동안 혼합한다.
- [0087] 백색 에멀전을 수득하였다. 수득된 에멀전은 VOC가 100 g/l 미만이었다.
- [0088] 모르타르 정육면체를 EN 196-1에 따라서 제조하고, 이를 상기에 기재된 에멀전 중에 120초 동안 침지시킴으로써 처리하였다. 정육면체를 18일 동안 실온에서 건조시키고, 이를 24시간 동안 물 중에 침지시킴으로써 물 흡수성을 측정하였다. 물 흡수성은 0.84% (정육면체 3개의 평균값)이었고, 처리되지 않은 참조군의 경우에는 7.05% (정육면체 3개의 평균값)였다. 모르타르 정육면체의 DOP를 시험하였고, 3 mm인 것을 발견하였다.
- [0089] 비교예 1:
- [0090] 1-옥텐을 0.5:1의 알켄 대 SiH 기의 몰비를 사용하여 메틸하이드로젠 선형 실록산 (실시예 1에서와 같은 실록산)과 반응시켰다. 혼합물을 스트리핑(stripping)하기 전에, 생성물은 20℃에서 밀도가 0.913 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 15%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 137.0 g/l였다.
- [0091] 실시예 2:
- [0092] 비교예 1에 기재된 바와 같은 반응 혼합물을 진공 스트리핑하였고, 생성물은 20℃에서 점도가 47 mPas였고, 20℃에서 밀도가 0.924 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 5%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 49.6 g/l였다.
- [0093] 비교예 2:
- [0094] 1-헥센을 0.3:1의 알켄 대 SiH 기의 몰비를 사용하여 메틸하이드로젠 선형 실록산 (실시예 1에서와 같은 실록산)과 반응시켰다. 혼합물을 스트리핑하기 전에, 생성물은 20℃에서 밀도가 0.928 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 15%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 139.2 g/l였다.
- [0095] 실시예 3:
- [0096] 비교예 2에 기재된 바와 같은 반응 혼합물을 진공 스트리핑하였고, 생성물은 20℃에서 점도가 25 mPas였고, 20℃에서 밀도가 0.937 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 10%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 93.7 g/l였다.
- [0097] 비교예 3:
- [0098] 1-헥센을 0.5:1의 알켄 대 SiH 기의 몰비를 사용하여 메틸하이드로젠 선형 실록산 (실시예 1에서와 같은 실록산)과 반응시켰다. 혼합물을 스트리핑하기 전에, 생성물은 20℃에서 밀도가 0.885 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 13%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 115.1 g/l였다.
- [0099] 실시예 4:
- [0100] 반응 혼합물을 진공 스트리핑한 후, 생성물은 20℃에서 점도가 27 mPas였고, 20℃에서 밀도가 0.893 g/ml였고, ASTM D5905에 따른 휘발물질 함량이 9%였다. 따라서 유체의 VOC 함량은 80.4g/l였다.
- [0101] 실시예 2 내지 4로부터의 유체를 실시예 1a 및 b에 나타낸 바와 같이 유화시켰다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서, R이 Me인, 조성물.

【변경후】

제1항에 있어서, R이 Me(메틸기)인, 조성물.