



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062774
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 3/1006 (2013.01)
C09K 2200/047 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0148587

(22) 출원일자 2018년11월27일
심사청구일자 2018년11월27일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

(72) 발명자

조을룡

충청남도 천안시 서북구 월봉로 131, 108동 1001호(쌍용동, 용암마을아파트)

신인우

충청북도 청주시 상당구 용암북로6번길 33-4, 301호(용암동)

이수진

경기도 평택시 목천로17번길 132(신장동)

(74) 대리인

이성원

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 접착력이 우수하고 황변 현상이 감소된 실란트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트(Aminoethyl Aminopropyl Methoxy Sealant) 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트(Aminopropyl Triepoxy Sealant)를 포함하는 접착력이 우수하고 황변 현상이 감소된 실란트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 종래 사용되는 폴리우레탄계 실란트의 두 가지 원료를 혼합하여 접착력이 우수하면서도 황변 현상이 덜한 우수한 물성의 실란트를 제조할 수 있어 유용하다.

대표도 - 도4



명세서

청구범위

청구항 1

아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트를 포함하는 기능성 실란트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기능성 실란트는 아미노프로필 트리에폭시 실란트 보다 접착력이 향상된 것을 특징으로 하는 실란트.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기능성 실란트는 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 보다 황변 현상이 덜한 것을 특징으로 하는 실란트.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트는 20 내지 80 중량%이고 아미노프로필 트리에폭시 실란트는 20 내지 80 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 실란트

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 실란트는 UV 안정제 또는 산화 안정제를 포함하는 것을 특징으로 하는 실란트.

청구항 6

제 1항의 기능성 실란트를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트(Aminoethyl Aminopropyl Methoxy Sealant) 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트(Aminopropyl Triepoxy Sealant)를 포함하는 접착력이 우수하고 황변 현상이 감소된 실란트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실링재는 각종 접합부나 갈라진 틈에 대한 수밀, 기밀을 유지하기 위해 충진되는 일반적인 물질을 말한다. 실란트는 실링재 중 하나로 일정 강도 및 탄성을 가지고 재료를 고정함으로써 건축물의 내구도를 높이는 목적으로 사용된다. 실리콘은 실리콘 폴리머/가소제 3~40%, 색소 2~3%, 가교제 3~10%, 충전제 40~50%, 부착부여제 1~2%로 구성되어 있다. 실리콘의 기본골격(주쇄)은 실록산 결합이다. 실록산 결합은 규소(Si)와 산소(O)가 상호 연결된 것으로 이 실록산 결합 에너지가 크기 때문에 내열성이 뛰어난 특장을 지니고 있다. 규소는 이산화 규소(SiO₂)의 형태로 암석의 주성분을 이루고 있으며 실리콘의 기본골격이 이러한 암석과 같은 무기물의 특장을 가지고 있기에 열에 강하다.

[0003] 대표적인 실리콘인 디메틸실리콘은 물과 친해지기 어려운 소수성의 메틸기가 붙어 있다. 실리콘의 분자는 나선

구조로 되어 있어 나선의 외측이 이 메틸기로 덮여 있기 때문에 발수성을 띠게 된다. 실리콘은 전술한 바와 같이 분자간의 인력이 작아 표면장력이 낮고 기재표면에 퍼지기 쉽다. 기재의 구석구석까지 퍼짐으로써 이형성이 높다. 실리콘은 규소가 플러스의 전하를 산소가 마이너스의 전하를 갖고 있어 분자 의 50%가 이온 결합성을 갖고 있다. 또한, 전결합 에너지가 크기 때문에 상온에서는 농도가 10% 이하의 산이나 알칼리의 영향을 받기 어렵고 물성변화가 거의 없다. 또한, 유기수지 등 다른 기재를 변질시키거나 손상을 주는 등의 악 영향이 거의 없기 때문에 안정성이 높다.

[0004] 실리콘은 주결격이 무기 폴리머의 성질을 갖고 있기 때문에 전기절연성이 뛰어나다. 또한 내열, 내한성이 좋고 넓은 온도범위에서 전기특성이 변하지 않는 것도 특징이다. 실리콘은 온도나 주파수를 변화시켜도 전기특성변화가 작고 절 연물질에 불활성이기 때문에 고온이나 저온에서의 전기특성이 우수하다. 또한 전기에 의한 열화가 진행되어 분해되어도 최종적으로는 무기물질인 실리카만 남기 때문에 내아크성이 좋아 고전압 부분의 절연재료로서도 우수한 성능을 보인다.

[0005] 한편, 실리콘은 분자구조상 비결정성이 있다. 일반적으로 분자끼리 접근하면 분자 간에 인력이 작용하여 결합상태를 이룬다. 실리콘은 이러한 분자간의 인력이 작아 움직이기 쉽고 유리 전이점이 낮아 내한성이 좋다. 이러한 분자구조로 인 해 실리콘은 딱딱해지기 어렵고 온도에 따른 점도 변화가 작아서 넓은 온도범 위에 걸쳐서 안정된 물성을 발휘할 수 있다. 또한, 실리콘은 가스, 수증기의 투과성이 좋다. 하지만 실리콘은 발수성, 내후성, 내열성 등의 특성이 있어 장기간에 걸쳐 열화되기 어렵기 때문에 방수 도포재로 아주 뛰어난 재료이다. 실리콘은 다른 유기계 폴리머와 비상용성이고 표면 에너지가 낮기 때문에 일반 유기계 접착제는 상성이 좋지 않다.

[0006] 이에 본 발명자들은 접착력이 우수하고 황변 현상이 덜 일어나는 장점을 갖춘 실란트를 개발하고자 노력한 결과, 종래 사용되는 실란트의 두 가지 원료를 적절한 배합 비율로 혼합하여 각 원료의 장점을 가진 접착력이 우수하면서도 황변 현상이 적게 일어나는 실란트를 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트를 포함하는 접착력이 우수하고 황변 현상이 감소된 실란트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트를 포함하는 기능성 실란트를 제공한다.

[0009] 본 발명에 있어서, 상기 기능성 실란트는 아미노프로필 트리에폭시 실란트 보다 접착력이 향상된 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 상기 기능성 실란트는 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 보다 황변 현상이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

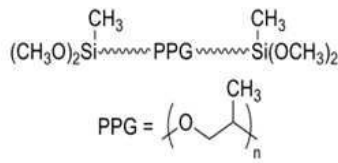
[0010] 본 발명에 있어서, 상기 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트는 20 내지 80 중량%이고 아미노프로필 트리에폭시 실란트는 20 내지 80 중량%로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 실란트는 UV 안정제 또는 산화 안정제를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 본 발명은 또한, 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트 및 아미노프로필 트리에폭시 실란트를 혼합하여 접착력이 우수하고 황변 현상이 덜한 기능성 실란트를 제조하는 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에서, 황변은 도막의 색깔이 시간에 따라 노랗게 변하는 현상이다. 노출 부위의 황변 현상은 우레탄, 실리콘, 고무, 에폭시 등에 일어난다. 실란트(실리콘)의 황변 원인은 노화에 의한 열화이다. 노화는 산화, 열, 자외선 등이 원인이다. 외부에 노출되면 산화되고 자외선 에너지에 의해 고무 분자의 사슬이 절단되어 크랙(갈라짐) 및 황변이 발생하게 된다. 또한, 미가황 고무 또는 가황 불량 고무일 경우 가교도가 낮아 물성이 취약하여 분자 간 인력이 낮아 손쉽게 사슬이 파괴되므로 노화 및 황변이 발생할 수 있다. 또한, 가교 반응에 의해 황변이 일어날 수 있다. 200℃ 안팎으로 가교가 발생하는 실리콘은 유기 금속 산화물 등 때문에 다리 걸침 산화 반응을 형성한다. 강력한 반응성을 갖는 백금 촉매 등의 산화물로 인해 과반응이 일어나고, 이로 인해 황변이 발생하기도 한다. 또한, 충전제로 사용되는 SiO₂의 품질에 대해 검토해야 한다. SiO₂ 제조 시 사용된 산기의 잔류 등에 의해서도 황변으로 이어질 수 있다.

[0014] 본 발명에서 사용된 MS 폴리머(Silyl)의 주쇄는 Propylene Oxide를 단량체로 하는 중합체이다.



[0015]

[0016] [MS Polymer/Silyl의 구조]

[0017] 주쇄는 PPG로 점도가 낮고, 내후성과 내구성이 좋으며 다른 수지 및 각종 배합제와 상용성이 있어 배합 자유도가 높다. 투습성, 내한성이 좋아 취급이 쉬우며 따라서, 가공성이 좋다. 말단이 가수분해성 시릴기로 안정성과 반응성이 좋으며 Isocyanate가 없어 독성이 적고 내열성이 높다. 용제를 쓰지 않아 환경오염 우려가 적으며 저분자량 실리콘 화합물이 없어 오염성이 거의 없다. MS 폴리머는 메탄올에서 경화 촉매와 수분과의 공존에 의해 서만 반응 및 경화하며 따라서 가수분해성 시릴기는 반응성과 안정성의 조화가 잘 이루어져 있다.

[0018] 본 발명에서 사용된 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트는 접착력이 전반적으로 우수하나, Polycarbonate가 녹아 갈라짐 현상이 심하며 황변이 심하고 다량 사용이 금지된다. 한편, 아미노프로필 트리에폭시 실란트는 황변 현상은 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트의 경우보다 덜 일어나지만 접착력이 우수하지 않다는 단점이 있다. 기존에 사용되는 폴리우레탄계 실란트의 원료는 상기 두 가지로, 각각의 장단점이 있어 상호보완적으로 사용되고 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면 종래 사용되는 폴리우레탄계 실란트의 두 가지 원료를 혼합하여 접착력이 우수하면서도 황변 현상이 덜한 우수한 물성의 실란트를 제조할 수 있어 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 및 2는 기능성 실란트 제조를 위해 원료를 계량 및 혼합하는 과정을 나타낸다.

도 3은 제조된 실란트의 접착 실험을 위해 제작된 시편의 모습이다.

도 4는 제조된 실란트 샘플 1 내지 3의 접착력 비교 실험 결과이다.

도 5는 제조된 실란트의 경도, 신율 측정을 위해 제작된 시편의 모습이다.

도 6은 Tecloc 경도계를 이용하여 시편의 경도를 측정하는 모습이다.

도 7은 및 8은 버니어캘리퍼를 이용한 시편의 표정 과정 모습이다.

도 9는 UTM을 이용한 인장강도 및 신율 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 샘플의 황변 진행 상태를 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1

[0022] 기능성 실란트의 제조를 위해 Aminoethyl Aminopropyl Methoxy Sealant, Aminopropyl Triepoxy Sealant, Diisnonophthalate, Fumed Silica, Titanium Dioxide, UV Absorber, UV Stabilizer, Antioxidant, Tin Catalyst 등을 원료로 사용하였다. 이 원료를 사용하여 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트만을 사용한 시료(샘플 1)와 아미노프로필 트리에폭시 실란트만을 사용한 시료(샘플 2), 그리고 두 원료를 배합한 시료(샘플 3), 총 3가지 샘플을 제조하였다(도 1 및 2). 두 원료를 배합하는 과정은, 아미노에틸 아미노프로필 메톡시 실란트를 20 내지 80 중량%로 포함하고 아미노프로필 트리에폭시 실란트를 20 내지 80 중량%로 포함하도록 혼합할

수 있다.

실시예 2

기능성 실란트의 물성 확인

접착력 비교 실험

실시예 1에서 제조한 실란트 샘플 1 내지 3의 접착력을 비교 실험하였다. 접착력 비교 실험을 위해, 실란트 샘플 1 내지 3에 대하여 일주일 동안 양생과정을 거친 다음, 항온실에서 시편을 제작하였다(도 3). 그 결과, 접착력은 샘플 3 > 샘플 2 > 샘플 1 순서로 접착 강도가 확인되었다. 샘플 2에 사용된 재료는 황변이 덜 일어나지만 접착력이 약하며, 샘플 1에 사용된 재료는 황변이 잘 일어나지만 접착력이 좋다는 특징을 갖고 있다. 샘플 1 및 샘플 2를 혼합한 샘플 3은 이를 개선했기 때문에 접착력이 우수한 효과가 확인되었다.

경도 측정

실시예 1에서 제조한 실란트 샘플 1 내지 3의 경도를 측정하였다. 경도 측정 실험을 위해, 실란트 샘플 1 내지 3에 대하여 일주일 동안 양생과정을 거친 다음, 항온실에서 시편을 제작하였다(도 5). Tecloc 경도계를 이용하여 각 시편의 경도를 측정하였다(도 6). 이 경도는 UTM을 이용하여 신율을 측정할 때 이용된다.

표 1

Tecloc 경도계를 이용하여 측정한 샘플의 경도

	샘플1	샘플2	샘플3
경도	20	18	18

신율 측정

각 시료의 두께를 버니어캘리퍼로 3번 측정하여 각각의 평균 두께를 계산하여 UTM 측정 시 보정하는데 사용하였다. 각 시편에 대해 시험 온도는 24.7℃로 설정했다. 폭은 6mm, 단면은 평균 두께에 6을 곱한 값을 투입하여 신율을 측정하였다. 그 결과, 샘플 1-1, 2-1, 3-1의 경우 측정에 오류가 있었기 때문에 제외하고, 나머지 부분에 대해서만 인장강도와 신장율, M60, M100 값을 비교했을 때 샘플 2 > 샘플 3 > 샘플 1 순으로 나타났다.

표 2

버니어캘리퍼를 이용한 평균 두께 측정 결과

샘플(m-n)	1(n)	2(n)	3(n)	평균(nm)
1(m)	2.14	2.12	2.17	2.14
	2.24	2.26	2.22	2.24
	2.26	2.29	2.23	2.26
2(m)	2.46	2.42	2.47	2.44
	2.27	2.25	2.23	2.25
	2.44	2.40	2.52	2.44
3(m)	2.71	2.65	2.65	2.67
	2.74	2.80	2.80	2.79
	2.63	2.62	2.68	2.64

표 3

UTM을 이용한 인장 강도 및 신율 측정 결과 값

시료번호	시편크기	최대하중	인장강도	최대변위	신장율	M60	M100	소요시간
	mm	N	N/mm ²	mm	%	N/mm ²	N/mm ²	H:M:S
1_1	6*2.14	12.84	1	260.61	-	0	0	0:00:24
1_2	6*2.240	9.83	0.73	60.02	240.08	0.3	0.45	0:00:15
1_3	6*2.260	11.97	0.88	81.48	325.92	0.29	0.44	0:00:21
2_1	6*2.440	13.75	0.94	109.96	439.84	0.26	0.41	0:00:28

2_2	6*2.250	14.02	1.04	123.48	493.92	0.27	0.42	0:00:31
2_3	6*2.44.	13.41	0.92	111.83	447.32	0.25	0.39	0:00:29
3_1	6*2.67	15.84	0.99	239.61	958.44	0	0	0:00:22
3_2	6*2.790	14.94	0.89	89.71	358.84	0.26	0.41	0:00:22
3_3	6*2.640	14.42	0.91	88.84	355.36	0.26	0.42	0:00:22

[0033] 황변 관찰

[0034] UV Chamber와 QUV 실험을 하기 위해 시료를 처리하였다. 또한, 안정제가 자외선에 얼마나 영향을 받는지 비교하기 위해 UV 안정제와 산화 안정제를 제거한 나머지 재료를 이용해 시편을 제작하였다. 그 결과, 눈에 띄는 뚜렷한 결과가 관측되지는 않았으나 7일 후 시편에 황변 현상이 다소 나타난 것을 확인하였다(도 10).

도면

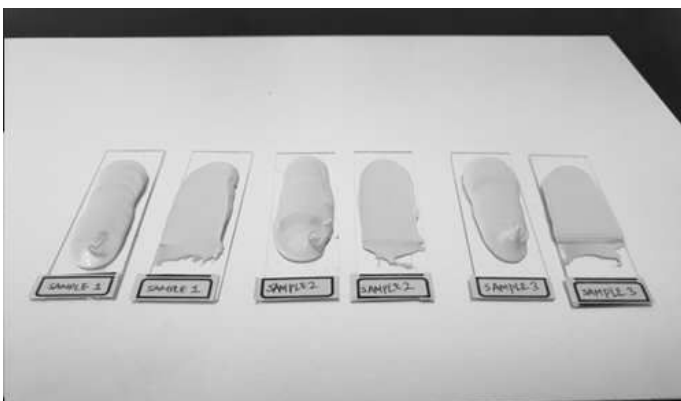
도면1



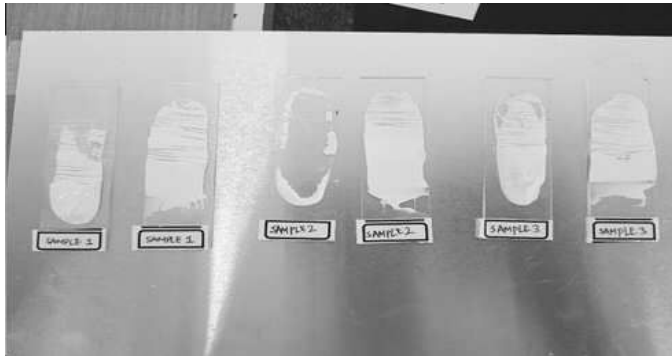
도면2



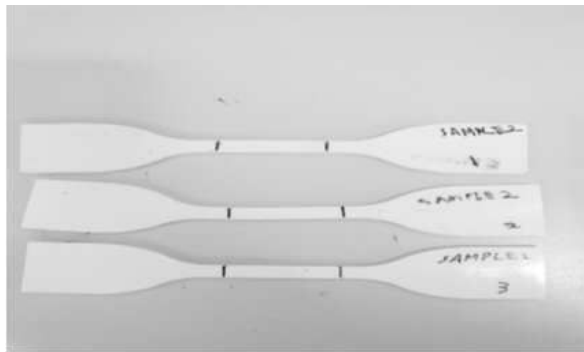
도면3



도면4



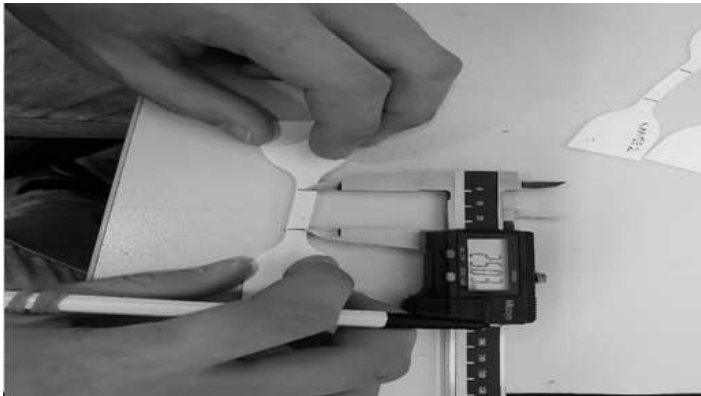
도면5



도면6



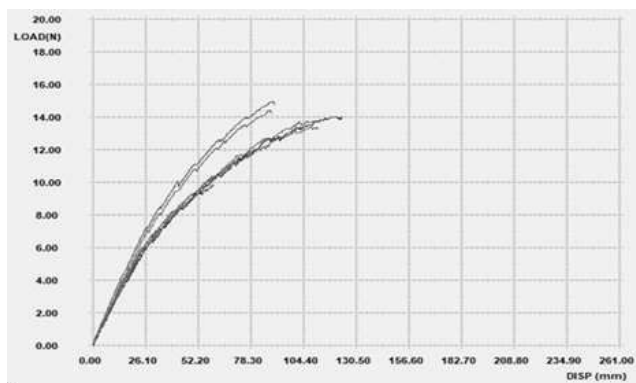
도면7



도면8



도면9



도면10

