

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08L 83/04

(45) 공고일자 2004년07월30일
(11) 등록번호 10-0442012
(24) 등록일자 2004년07월19일

(21) 출원번호 10-2001-0020590
(22) 출원일자 2001년04월17일

(65) 공개번호 10-2002-0080809
(43) 공개일자 2002년10월26일

(73) 특허권자 건설화학공업주식회사
부산광역시 부산진구 가야동 197번지

(72) 발명자 이봉우
서울시구로구구로동440보광아파트8동207호

한재철
경기도수원시팔달구영통동973-3한신아파트815동402호

우성식
수원시권선구구운동강남아파트1동1404호

심사관 : 손창호

(54) 상온경화형 오르가노폴리실록산의 조성물

요약

본 발명은 저장성이 우수한 상온경화형 알코올형 오르가노폴리실록산 조성물에 관한 것이다. 통상의 양말단이 하이드록시기로 차단된 오르가노폴리실록산, 알킬트리알콕시실록기로 차단된 알켄오르가노폴리실록산 폴리머로 제조된 실란트와는 달리 본 발명에서는 비스-디알콕시비닐오르가노폴리실록산폴리머, 가소제(실리콘) 또는 유기가소제, 가교제, 충전제, 접착향상제 및 경화촉매로 구성된 실란트로서 기존의 알코올형실리콘실란트와 비교하여 지축건조시간, 표면경화시간이 짧고 제조단가가 낮아 경제적이며 저장성이 뛰어나다.

색인어

실록산, 실란트

명세서

발명의 상세한 설명

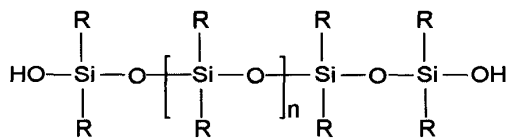
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

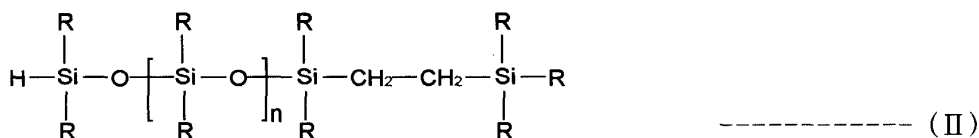
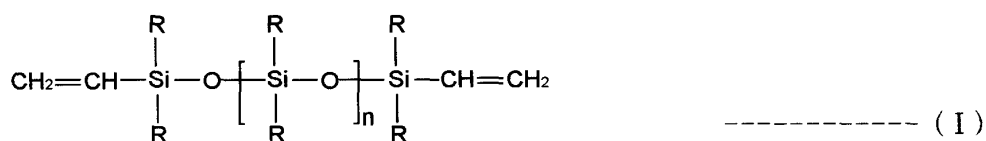
본 발명은 저장성이 우수한 상온경화 일액형 알코올형 오르가노폴리실록산의 조성물에 관한 것이다. 일반적으로 상온경화형 오르가노폴리실록산의 조성물은 양말단에 수산기(OH)기를 갖는 폴리실록산, 알킬트리알콕시실란, 가소제, 충전제 및 촉매로 구성되어 있다. 일액형 상온경화형 실리콘접착실링재는 경화시에 발생하는 화합물의 종류에 따라 초산형, 옥심형, 알코올형등으로 분류할 수 있다. 이 중에서 초산, 옥심형은 자극성, 악취 때문에 작업성에 많은 문제점

을 안고 있다. 하지만 알코올형 실란트는 자극성, 냄새도 나지않기 때문에 최근에 각광을 받는 실링재로서 많은 연구가 진행되어 왔다.

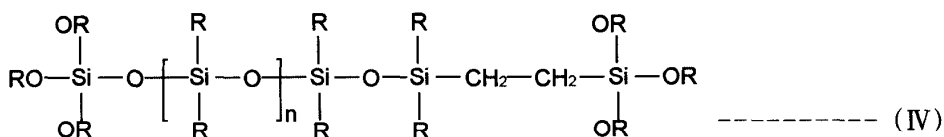
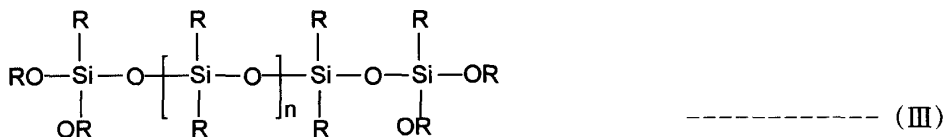
미국특허 제 3151099, 3175993, 3161614, 3334067 및 4956435등의 조성물은 하이드록실 말단차단된 오르가노폴리실록산, 가교제, 접착향상제 및 촉매등으로 구 성되어있다.



이러한 종류의 탈알코올형 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물은 대체로 경화속도가 느리고 심부경화성이 낮고 장기간보존시 안정성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 해결하기 위해 일본 58-52351에서는 캐핑제로서 구아니딜 관능기가 치환된 알콕시실란 및 유기주석화합물을 첨가시키는 방법이 제안되었으나 이들기는 부식성과 약취를 발생시키는 문제를 안고 있다. 일본국 특허공개 58-52351에 보고된 실란트조성물은 보존안정성이 양호하다고 되어있으나 조성물중의 디하이드록시 폴리실록산중의 실란올기와 알콕시실란 또는 그의 가수분해물과의 반응에 의해 형성되는 알코올 또는 물이 형성될 가능성이 존재하므로 보존성이 미약하다. 그후 미국특허 5053442에서는 말단이 알콕시실릴에틸렌으로 캐핑된 폴리실록산(II), 디알킬디알콕시실란, 금속촉매로 실란트를 제조하였으나 연속적으로 반응물 (I)과 고분자화 될 가능성이 크므로서 안정한 실란트의 조성물이 어렵다.



최근 미국특허 5840794는 반응물 (III), 반응물(IV)를 주원료로 하여 실란트를 제조하였으나 이 반응물은 대기중의 수분과 반응하여 새로이 형성되는 OH 반응물과



또다른 OH 반응물이 역반응으로 진행되어 H₂O이 형성될 가능성이 높아 저장안정성에 커다란 문제점으로 나타났고 반응성이 초산, 옥심보다 훨씬 낮음을 알 수 있다.

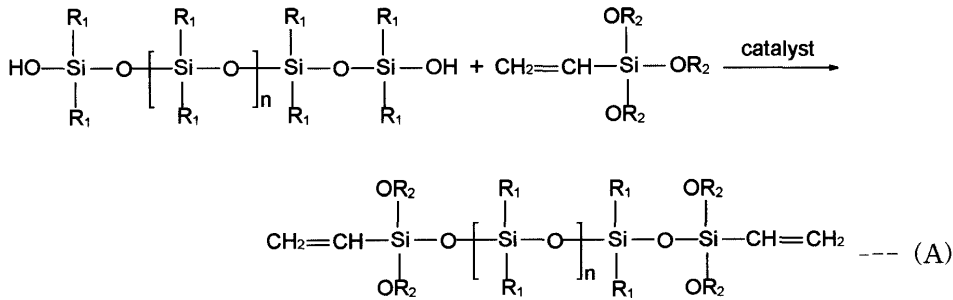
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 기존의 알코올형 실링재보다 경화시간이 빠르고 저장성이 우수하며

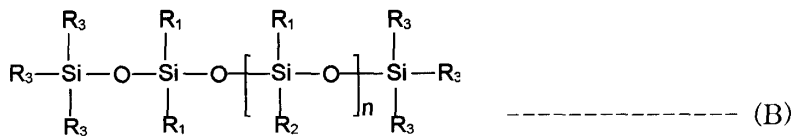
저가형인 상온경화형 알코올형 폴리실록산 조성물 및 그 제조방법을 제공하고자한다.

본 발명은 저장안정성이 우수하고 경화시간이 빠른 탈알코올형 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물에 관한 것이다. 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물은 사용되는 원료에 따라 여러종류가 알려져 있다. 그중에서 일반적으로 사용되는 폴리머는 분자쇄 양말단이 하이드록시기를 갖는 오르가노폴리실록산, 메틸트리알콕시실란과 같은 가소제 및 유기주석화합물 또는 유기티타늄킬레이트화합물 등으로 구성된 조성물이다. 이러한 종래의 탈알코올형 오르가노폴리실록산 조성물은 대체로 경화속도가 느리며 내부경화성, 저장성이 짧은 단점을 안고 있다. 이러한 이유는 분자쇄 말단에 수산기를 함유하는 오르가노 폴리실록산중의 수산기와 충전제중에 포함되어 있는 수분과 반응하여 알콕시실란의 반응성이 떨어져 미반응된 하이드록시기가 남아있으며 알콕시기를 갖는 실란과 하이드록시기와와의 반응에 의해 생성되는 메탄올이 실란트 조성물중에 존재하기 때문이다. 따라서 본 발명에서는 이런 문제점을 해결하기 위하여 25℃에서 점도가 35,000 62,000cps의 범위인 비스- α, ω-비닐디메톡시 오르가노 폴리실록산을 40 60중량부 (A), 실리콘가소제 100 2500cps의 범위인 분자쇄 말단에 트리메틸실릴기가 있는 유기폴리실록산 10 25 중량부 (B) 또는 유기가소제가 5 10cps 범위를 5 10중량부 (C), 가교제는 유기알킬알콕시실란 1 3중량부 (D), 접착향상제인

아미노알킬알콕시실란과 에폭시알킬알콕시실란의 혼합물 2~3중량부 (E), 무기충진제인 실리카는 10~15중량부 (F), 경화촉매는 0.2~1.5중량부 (G)를 포함하는 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물에 관한 것이다. 이 조성물의 수지 (A)는 비닐트리메톡시실란을 유기금속 촉매의 존재하에서 반응시켜 제조된 비스- α, ω -비닐디메톡시 오르가노폴리실록산을 이 조성물의 기본수지로 사용하였다.



여기서 R_1 은 메틸, 에틸 또는 페닐기로 나타낼 수 있고 R_2 는 메틸, 에틸, 프로필, 헥실기등의 탄화수소를 갖는다. 분자쇄 말단에 하이드록시가 있는 오르가노폴리실록산은 디메틸하이드록시실록실기, 디페닐하이드록시기 및 메틸페닐하이드록시기가 바람직하다. 알콕시실란의 유기관능기는 비닐기, 알킬기, 헥실기등의 알켄그룹이 바람직하다. 성분 (B)는 성분(A)의 100중량부에 대해 1~40중량부의 범위이고 특히 바람직하게는 1~20중량부가 우수하다.



이양은 실란트물성인 유동성, 토출성에 영향을 미치므로써 적당히 조절하는 것이 중요하다. 또한 유기성분의 가소제 도 전체 실란트제조 경비를 줄이기 위해 최근 실리콘실란트 조성물에 사용되고 있다. 예를들면 휘발성이 낮은 프탈레이트, 아디페이트, 세바케이트, 포스페이트, 에스테르화합물 및 알킬벤젠등이 있다. 위와같은 유기가소제는 사용되는 폴리오르가노실록산과 상용성이 우수한지를 먼저 검토한 다음 사용하여야 한다. 성분(C)인 가교제는 R_1 이 메틸기, 에틸기, 프로필기, 비닐기, 알킬기 등이 있다.



R_2 로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시기가 있다. 구체적으로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란 등을 사용할 수 있다. 이 중에서 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란이 바람직함을 알 수 있었다. 성분 (D)는 접착향상제는 피도체의 종류에 따라 약간씩 다르지만 일반적으로 건축용의 경우는 아미노알킬실란이 주로 사용되고 있다. 예를들면 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노프로필메틸디메톡시실란, β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란 및 γ -글리시독시프로필트리에톡시실란 등이 사용된다. 이 중에서 바람직하게는 아미노프로필트리에톡시실란, β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란 및 β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란이 우수하다. 성분(E)인 무기충진제는 실란트의 보강효과를 증진하고 가격을 낮추기 위하여 사용할 수 있다. 이 충진제는 다시 결합충진제는 입자의 모양, 크기, 표면의 관능기에 따라 물성이 달라질 수 있다. 실리콘다이옥사이드, 용융실리카, 스테아린산이 처리된 용융실리카가 있는데 대표적인 상품으로는 데구사홀스사 제품인 에어로질 150, 200, 300 및 R-972가 있다. 하지만 경제성과 실란트 고유의 물성을 고려하여 에어로질 150, R-972가 바람직함을 알 수 있었다. 보강충진제로는 탄산칼슘, 카본블랙, 탈크 및 다른 금속옥사이드가 있다. 이 중에서 가장 많이 사용되고 있는 탄산칼슘은 평균입자크기와 비표면적에 따라 중탄, 경탄으로 분리되는데 대표적인 상품으로는 한국오미야사 제품인 2T, 5T와 시라시교교사 제품인 CC, CCR 등이 사용되고 있다. 이 중 바람직하게는 OMYA-2T가 우수하였다. 성분 (F) 경화촉매는 디부틸티타나올레이트, 디부틸디아세테이트, 테트라부틸타네이트, 테트라이소프로필타네이트, 스타노이스옥타에이트, 디-n-부틸비스틴-2,4-펜탄디온에이트, 디이소프로폭시타나올에틸아세톤에이트 및 디-iso-부톡시타나올디아세토아세티에스테르킬레이트 등이 사용되고 있다. 이 중에서 특히 디-n-부틸비스틴-2,4-펜탄디온에이트가 바람직하다.

본 발명에서는 말단이 비스-디메톡시비닐실록시로 차단된 오르가노폴리디메틸실록산 35000~62000cps 점도를 갖는 수지를 실란트 전체무게의 30~53중량%로 사용하고 가소제로 트리메틸실릴기로 차단된 오르가노실리코닐 점도가 100~3,000cst 또는 폴리알킬벤젠을 20~37중량%, 가교제인 비닐트리알콕시실란과 비닐메틸디알콕시실란이 8:2의 비로 혼합된 것을 1~3중량%, 결합충진제인 이산화규소는 에어로질 150 또는 200을 3~5중량%, 보강충진제인 탄산칼슘은 한국오미야사제 BLP-3를 25~30중량%, 접착향상제는 β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리알콕시실란 1~3중량%와 경화촉매로는 디-n-부틸비스틴-2,4-펜탄디온에이트를 0.5~1.3중량%로 제조된 저점안정성이 우수한 건축용 알코올형 실리콘 실란트를 제조하였다.

<실시 예1 실시 예4>

다음 표 1.의 조성물과 같이 분자쇄 양말단에 디알콕시비닐로 차단된 오르가노폴리실록산 (점도 35,000 ~ 62,000cps) 100중량%와 트리메틸실릴기를 갖는 실리콘오일 (점도 100 ~ 2,500cps) 또는 폴리알킬벤젠 30중량%을 플래네티리믹서에 넣고 130RPM 속도로 5분간 혼합분산후 640mm Hg의 감압하에서 5분간 탈포시키고 탄산칼슘(CCR) 80중량%을 2 ~ 3회 걸쳐 나누어 넣고 10분간 충분히 혼합분산한 다음 용융실리카(에어로젤 200) 5중량%을 첨가하여 10분간 분산한후 탈포시켜 균일하게 혼합된 화합물을 제조하였다. 여기에 비닐트리알콕시실란, 실리콘오일, 폴리알킬벤젠 및 디-n-부틸비스(2,4-펜타디온에이트)틴 혼합물 30.2중량%을 15분간 혼합한 다음 실리콘오일과 γ -(아미노에틸)-아미노프로필트리에톡시실란 혼합물 10.5중량%을 적하한 다음 10분간 분산후 감압하여 5분간 교반하여 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물을 제조하였다.

다음에 이 조성물을 두께 2mm 시트상으로 도포하고 25°C, 50% 상대습도의 공기중에 노출시킨바 지촉건조시간이 6분이었다.

<비교 예1 비교 예2>

실시에 1과 동일한 방법으로 실란트를 제조하였으나 기준수지가 분자쇄 양말단이 디하이드록시로 차단된 오르가노폴리실록산 (점도 40,000 ~ 50,000cps)을 사용한 것만 다르고 다른 성분은 위와 동일한 성분으로 상온경화형 오르가노폴리실록산 을 제조하였다.

다음에 이 조성물을 두께 2mm 시트상으로 도포하고 25°C, 50% 상대습도의 공기중에 노출시킨바 지촉건조시간이 10분이었다.

표 1. 실란트 배합 예

		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	비교 예1	비교 예2
조 성 물	실리콘폴리머 A	100	100	100	100	-	-
	실리콘폴리머 B	-	-	-	-	100	100
	가소제 (실리콘)	30	30	-	-	30	-
	가소제 (유기)	-	-	30	30	-	30
	가교결합제	10	5	10	5	5	5
	충진제 (용융실리카)	5	5	5	5	5	5
	탄산칼슘	80	80	80	80	80	80
	접착향상제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	경화촉매	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

표 2. 실란트 물성 비교 (저장안정성 실험)

		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	비교 예1	비교 예2
초기 물성	지축건조시간(분)	10	13	9	11	12	17
	경화속도(mm/24hr)	4	3	4	3	4	4
	신장율(%)	430	460	480	520	420	470
	인장강도(kg/cm ²)	22	21	25	23	21	19
	경도(shore A)	28	24	26	25	27	24
장기 저장 물성 (25℃× 65%RH 6개월후)	지축건조시간(분)	12	16	10	13	35	48
	경화속도(mm/24hr)	4	3	4	3	2	2.5
	신장율(%)	410	430	460	490	250	170
	인장강도(kg/cm ²)	20	18	22	20	16	13
	경도(shore A)	25	21	24	22	14	11

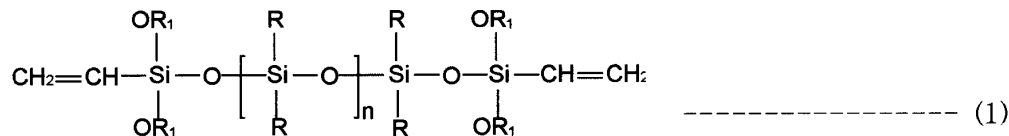
발명의 구성 및 작용

발명의 효과

이상에서 설명한바와 같이 본 발명은 비스-하이드록시기 말단차단된 오르가노폴리실록산과 알켄기를 갖는 트리알콕시실란을 금속촉매하에서 반응시켜 합성한 비스-비닐디알콕시오르가노폴리실록산을 주 폴리머로 사용하고 여기에 가소제로 실리콘오일, 유기폴리알킬벤젠, 가교제로 비닐트리메톡시실란, 충전제로는 에어로질 150, 탄산칼슘 2T, 접착향상제로는 아미노알킬실란 그리고 경화촉매는 n-부틸비스탄-2,4-펜탄디온에이트를 플래니터리믹서를 사용하여 제조된 상온경화형 알코올형 오르가노폴리실록산이다. 이 실란트는 저장성이 우수하며 지축건조시간과 표면경화시간이 빠른 장점을 가지고 있는 동시에 제조단가가 저렴하여 건축용에 널리 응용이 될 것이다. 또한, 이 실란트는 냄새 및 부식성이 없어 전기.전자 및 자동차분야에 응용이 확대되어 고기능성 실리콘실란트로서 주목된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.



(상기식에서 R_1 은 메틸, 에틸, 프로필기를 가질수 있으며, R는 메틸-페닐, 페닐-페닐기를 가질수 있다. 여기서 n은 100 ~ 2,500의 정수이다. 또한, R_2 는 알켄기, 알릴기, 알켄-벤질기를 가질수 있으며 R_3 는 메틸, 에틸, 프로필 및 이소부틸기일 수도 있다.)

일반식 (1)의 조성물 수지는 비스-히드록시폴리실록산과 비닐트리메톡시실란을 유기금속촉매하에서 반응시켜 제조된 비스- α , ω -비닐디메톡시 오르가노폴리실록산을 기본수지로 사용하고 일반식(2)의 가교제는 R_2 는 메틸, 에틸, 프로필기, 비닐기, 알킬기 R_3 는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시임을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산의 조성물

청구항 2.

제1항의 일반식 (1)의 비스- α , ω -비닐디메톡시 오르가노폴리실록산이 40 ~ 60중량부, 실리콘가소제 10 ~ 25중량부, 또는 유기가소제 5 ~ 10중량부 임을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산조성물

청구항 3.

제1항에 있어서 일반식(2) 가교제는 비닐트리에톡시실란 또는 비닐트리메틸디메톡시실란임을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산조성물

청구항 4.

제1항에 있어서 일반식 (1) 및 일반식 (2)로 나타내어지는 조성물에 추가적으로 가교결합제로서 유기알콕시실란 1 ~ 3중량부, 접착향상제 2 ~ 3중량부, 무기충진제 10 ~ 15중량부, 경화촉매 0.5 ~ 1.3중량부 임을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산조성물

청구항 5.

제2항에 있어서 실리콘가소제는 실리콘가소제 단독 또는 실리콘가소제와 유기폴리알킬벤젠 가소제의 혼합물을 갖는 것을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산조성물

청구항 6.

제4항에 있어서 경화촉매는 디-n-부틸비스틴-2,4-펜탄디온에이트임을 특징으로한 상온경화형 오르가노폴리실록산 조성물