

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08F 283/12 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년06월07일
 (11) 등록번호 10-0545456
 (24) 등록일자 2006년01월17일

(21) 출원번호 10-1997-0068992	(65) 공개번호 10-1998-0064149
(22) 출원일자 1997년12월16일	(43) 공개일자 1998년10월07일

(30) 우선권주장 08/768,064 1996년12월16일 미국(US)

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드(72) 발명자
슐쓰 2 세 월리엄 제임스
미국 미시간주 48642 미들랜드 올드 파인 트레일 3841장 쉬쭝
미국 미시간주 48642 미들랜드 이스트 채펠 레인 315(74) 대리인
김영관
이병호
홍동오

심사관 : 박노준

(54) 실리콘 탄성중합체의 제조방법 및 당해 방법으로 제조한 실리콘 탄성중합체

요약

본 발명의 저분자량 실록산 유체는 실리콘 탄성중합체에 의해 증점된다. 실리콘 탄성중합체는 저분자량 실록산 유체의 존재하에 \equiv Si-H 함유 실록산과 불포화 탄화수소, 예를 들어, α, ω -디엔과의 가교결합 반응에 의해 제조된다. \equiv SiH 실록산은 먼저 모노알케닐 작용화 폴리에테르와 부분적으로 반응된다. 이어서, 저분자량 실록산 유체의 존재하에서 α, ω -디엔에 의해 가교결합된다. 폴리에테르 그룹을 갖는 탄성중합체, 즉 겔이 생성된다. 당해 탄성중합체는 전단력하에서 저분자량 실록산 유체로 팽윤되어 균질한 실리콘 페이스트를 제공할 수 있다. 당해 실리콘 페이스트는 마찰시 확산성이 탁월하며 틱소트로피 및 전단 박막화시의 유동성이 독특하다. 당해 실리콘 페이스트는 물에 의해 용이하게 에멀젼화되어 계면활성제의 사용 없이도 안정하고 균질한 에멀젼을 형성하여, 통상적으로 불 hòa성인 물질들이 긴밀하게 혼합되도록 한다.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 실리콘 에멀젼으로 형성될 수 있는, 실리콘 젤 또는 실리콘 페이스트로 팽윤시킨 실리콘 탄성중합체 형태의, 증점된 저분자량 실리콘 유체 또는 용매에 관한 것이다.

가교결합은 3차원 망상구조에서의 중합체 스트랜드의 접합 부분이다. 이들은 연속적인 불용성 망상구조 또는 젤이 형성될 정도로 다수인 장축체로서 간주될 수 있다.

점차적으로, 백금 촉매화 하이드로실릴화 반응이 망상구조의 형성에 사용되고 있다. 백금 촉매화 하이드로실릴화 반응은 전형적으로 다수의 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 그룹을 함유하는 저분자량 실록산과 다수의 $\equiv \text{Si}-\text{비닐}$ 그룹을 함유하는 고분자량 실록산과의 반응(이의 반대의 경우도 가능하다)을 포함한다.

이러한 메카니즘의 이점은, (i) 부산물이 형성되지 않는다는 점, (ii) 가교결합 부위 및 이에 따른 망상구조가 좁게 한정될 수 있다는 점 및 (iii) 하이드로 실릴화가 실온에서도 진행되어 망상구조를 형성할 수 있다는 점이다. 당해 메카니즘에 있어서, 가교결합은 이중결합에 대한 $\equiv \text{SiH}$ 의 첨가, 즉 $\equiv \text{SiH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R} \rightarrow \equiv \text{SiCH}_2\text{CH}_2-\text{R}$ 을 포함하거나, 삼중결합에 대한 $\equiv \text{SiH}$ 의 첨가, 즉 $\equiv \text{SiH} + \text{HC}\equiv \text{C}-\text{R} \rightarrow \equiv \text{SiCH}=\text{CH}-\text{R}$ 을 포함한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기 메카니즘을 약간 불명확하지만 독특하게 변형시켜 사용함으로써 신규하고 독특한 특성 및 적용 범위를 갖는 신규한 제품 형태로 제형화할 수 있었다. 특히, 하나의 독특한 양태는, 본 발명의 실리콘 페이스트를 사용하여 계면활성제를 사용할 필요없이 에멀젼을 형성할 수 있다는 점이다. 이는 특정 계면활성제의 존재로 인한 피부 민감성이 문제시될 수 있는 개인 위생용품 분야에서 상당히 유용할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 함유 폴리실록산(A)과 모노알케닐 폴리에테르(B)를, 폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 함유 실록산이 형성될 때까지, 백금 촉매의 존재하에 반응시키는 제1 단계에 의해 실리콘 탄성중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 제2 단계에서, 폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 함유 실록산(C)과 α, ω -디엔과 같은 불포화 탄화수소(D)를, α, ω -디엔의 이중결합에 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 를 첨가하여 가교결합시킴으로써 실리콘 탄성중합체가 형성될 때까지, 용매(E) 및 백금 촉매의 존재하에 반응시킨다.

본 발명의 또 다른 양태로서, 실리콘 탄성중합체에 용매를 추가로 가하고, 실리콘 페이스트가 형성될 때까지 용매와 실리콘 탄성중합체를 전단시킨다.

본 발명의 추가의 양태로서, 실리콘 페이스트에 물을 가하고, 실리콘 에멀젼이 형성될 때까지 물관 실리콘 페이스트를 전단시킨다. 실리콘 에멀젼은 계면활성제의 부재하에 형성된다.

상기 방법에 따라 제조된 실리콘 탄성중합체, 실리콘 페이스트 및 실리콘 에멀젼은 인체의 모발, 피부 및 겨드랑이 부위를 케어(care)하는데 특히 유용하다. 또한, 실리콘 탄성중합체, 실리콘 페이스트 및 실리콘 에멀젼은 임의의 용매 또는 휘발성 성분의 증발 후에 차단막을 형성할 수 있다.

본 발명 및 본 발명의 방법에 따라 수행되는 다양한 단계들은 다음과 같은 공정을 참조하여 설명될 수 있다:

단계 1: 폴리에테르의 도입

$\equiv \text{SiH}$ 실록산 + 모노알케닐 폴리에테르 + 백금 촉매 \rightarrow 폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv \text{SiH}$ 실록산

단계 2: 젤화

폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv \text{SiH}$ 실록산 + $\equiv \text{SiH}$ 실록산(임의) + α, ω -디엔 + 저분자량 실록산 유체 + 백금 촉매 \rightarrow 젤(탄성중합체)

단계 3: 전단 및 팽윤화

겔/탄성중합체 + 저분자량 실록산 유체 → 페이스트

단계 4: 에멀젼화

실리콘 페이스트 + 물 + 전단력 → 실리콘 에멀젼

단계 1에서, \equiv SiH 실록산 중의 \equiv SiH에 대한 폴리에테르의 몰 비는 0보다 크고 1보다 작아야 한다.

단계 2에서, 폴리에테르 그룹을 갖는 \equiv SiH 실록산과 α, ω -디엔의 중량에 대한 저분자량 실록산 유체의 중량비는 1 내지 98, 바람직하게는 3 내지 10일 수 있다. 폴리에테르 그룹을 갖는 \equiv SiH 실록산과 α, ω -디엔의 몰 배는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 1:1이다. 단계 2는 다양한 유형의 화합물들의 혼합물을 포함할 수 있는 반면, 하나 이상의 \equiv SiH 함유 실록산 폴리에테르 그룹을 포함하여야 한다.

예를 들어, 단계 2에 특히 적당한 것으로 확인된 제형물은 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{50}[\text{MeQSiO}]_4(\text{MeHSiO})_5\text{SiMe}_3\text{HSiMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}\text{SiHMe}_2$, [여기서, Me는 메틸이고, Q는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ 이다], $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_8(\text{MeHSiO})_4\text{SiMe}_3$ (여기서, Me는 위에서 정의된 바와 같다), 1,5-헥사디엔 및 데카메틸사이클로펜타실록산을 함유하는 혼합물이다.

단계 3에서, 실리콘 페이스트는 저분자량 실록산 유체나 증점되는 다른 유체 또는 용매를 80 내지 98중량% 함유하여야 한다.

단계 4에서, 물 대 실리콘 페이스트의 중량비는 95:5 내지 5:95일 수 있다.

\equiv Si-H 함유 폴리실록산은, 화학식 $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_a(\text{R}''\text{HSiO})_b\text{SiR}_3$ 의 화합물(이하, A¹형이라고 한다) 및 화학식 $\text{HR}_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_c\text{SiR}_2\text{H}$ 의 화합물 또는 화학식 $\text{HR}_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_a(\text{R}''\text{HSiO})_b\text{SiR}_2\text{H}$ 의 화합물(이하, A²형이라고 한다)로 나타낸다. 이들 세 가지 화학식에서, R, R' 및 R''는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이고, a와 c는 각각 0 내지 250이고, b는 1 내지 250이다. 화합물 A¹에 대한 화합물 A²의 몰 비는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 5이다. 바람직한 양태에 있어서, A¹형 및 A²형의 화합물이 반응에 사용되지만, A¹형의 화합물만을 사용하여도 반응을 성공적으로 수행할 수 있다.

또한, \equiv Si-H 함유 폴리실록산 A¹은 화학식 $(\text{R}'_2\text{SiO})_a(\text{R}''\text{HSiO})_b$ 의 알킬하이드로겐 사이클로실록산 또는 알킬하이드로겐 디알킬 사이클로실록산 공중합체(여기서, R', R'', a 및 b는 위에서 정의된 바와 같고, 바람직하게는, a는 0 내지 7이고, b는 3 내지 10이다)를 포함할 수 있다. 몇몇 대표적인 화합물의 예로서는, $(\text{OSiMeH})_4$, $(\text{OSiMeH})_3(\text{OSiMeC}_6\text{H}_{13})$, $(\text{OSiMeH})_2(\text{OSiMeC}_6\text{H}_{13})_2$ 및 $(\text{OSiMeH})(\text{OSiMeC}_6\text{H}_{13})_3$ (여기서, Me는 $-\text{CH}_3$ 이다)이 있다.

가장 바람직한 불포화 탄화수소는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 α, ω -디엔(여기서, x는 1 내지 20이다)이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 α, ω -디엔의 몇몇 대표적인 예로서는, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,8-노나디엔, 1,9-데카디엔, 1,11-도데카디엔, 1,13-테트라데카디엔 및 1,19-에이코사디엔이 있다.

그러나, 화학식 $\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_x\text{C}\equiv\text{CH}$ 의 α, ω -디인(여기서, x는 1 내지 20이다) 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{C}\equiv\text{CH}_2$ 의 α, ω -엔인(여기서, x는 위에서 정의된 바와 같다)과 같은 다른 불포화 탄화수소가 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 α, ω -디인의 몇몇 대표적인 예로서는, 1,3-부타디인($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) 및 1,5-헥사디인(디프로파길)($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)이 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 α, ω -엔인의 대표적인 예는 헥센-5-인-1($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\equiv\text{CH}$)이다.

단계 1 및 단계 2에서의 반응은 \equiv SiH 함유 실록산, 모노알케닐 폴리에테르 및 α, ω -디엔과의 반응을 수행하기 위한 촉매를 필요로 한다. 적합한 촉매는 VIII족 전이금속. 예를 들면, 귀금속이다. 이러한 귀금속 촉매는 미국 특허 제3,923,705호에 기재되어 있다. 바람직한 백금 촉매는 미국 특허 제3,715,334호 및 제3,814,730호에 기재되어 있는 카르슈테트(Karstedt) 촉매이다. 카르슈테트 촉매는 전형적으로 폴리디메틸실록산 유체 또는 톨루엔 등의 용매 속에 백금을 약 1중량% 함유하는 백금 디비닐 테트라메틸 디실록산 착체이다. 본 발명의 실시예에 사용되는 특정한 촉매는 2cSt(mm^2/c)의

폴리디메틸실록산 유체 속에 함유된 백금 1중량%로서의 카르슈테트 촉매 $20\mu\text{l}$ 및 $200\mu\text{l}$ 분획이다. 또 다른 바람직한 백금 촉매는 미국 특허 제3,419,593호에 기재되어 있는, 클로로백금산과 지방족 말단부가 불포화되어 있는 유기 규소 화합물과의 반응 생성물이다. 귀금속 촉매는 $\equiv \text{SiH}$ 함유 폴리실록산 100중량부당 0.00001 내지 0.5부, 바람직하게는 0.00001 내지 0.02부, 가장 바람직하게는 0.00001 내지 0.002부의 양으로 사용된다.

모노알케닐 폴리에테르는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CHO})_z\text{T}$ 의 화합물 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CHO})_z\text{T}$ 의 화합물[여기서, T는 수소일 수 있는 말단 그룹, C_1-C_{10} 알킬 그룹(예: 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 데실), 아릴 그룹(예: 폐닐) 또는 C_1-C_{20} 아실 그룹(예: 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 라우로일, 미리스토일 및 스테아로일)이고, Q는 폐닐렌($-\text{C}_6\text{H}_4-$)과 같은 불포화된 2가 연결 그룹이고, x는 1 내지 6이고, y는 0일 수 있거나 1 내지 100이고, z는 0일 수 있거나 1 내지 100이며, 단 y와 z가 둘 다 0일 수는 없다]이다.

저분자량 실록산 유체는 저분자량의 선형 또는 사이클릭 휘발성 메틸 실록산(i), 저분자량의 선형 또는 사이클릭, 휘발성 또는 비휘발성, 알킬 또는 아릴 실록산(ii) 또는 저분자량의 선형 또는 사이클릭 작용성 실록산(iii)일 수 있다. 그러나, 저분자량의 선형 또는 사이클릭 휘방성 메틸 실록산(VMS)이 가장 바람직하다.

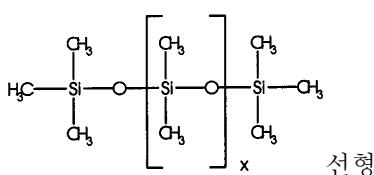
VMS 화합물은 화학식 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 의 평균 단위(여기서, a는 평균 2 내지 3이다)를 갖는다. 당해 화합물은 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 결합에 의해 결합된 실록산 단위를 함유한다. 대표적인 단위는 화학식 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 의 1작용성 "M" 단위 및 화학식 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 의 2작용성 "D" 단위이다.

화학식 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 의 3작용성 "T" 단위가 존재하는 경우, 측쇄화된 선형 또는 사이클릭 휘발성 메틸 실록산이 형성된다. 화학식 $\text{SiO}_{4/2}$ 의 4작용성 "Q" 단위가 존재하는 경우, 측쇄화된 선형 또는 사이클릭 휘발성 메틸 실록산이 형성된다.

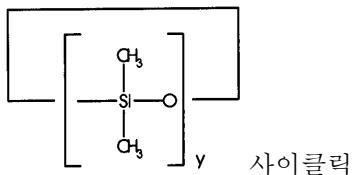
선형 VMS는 화학식 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 의 화합물(여기서, y는 0 내지 5이다)이다. 사이클릭 VMS는 화학식 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_z$ 의 화합물(여기서, z는 3 내지 8, 바람직하게는 3 내지 6이다)이다. 이러한 휘발성 메틸 실록산의 비점은 통상적으로 250°C 미만이고, 점도는 0.65 내지 5.0cSt(mm^2/s)이다.

이들 휘발성 메틸 실록산은 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물일 수 있다.

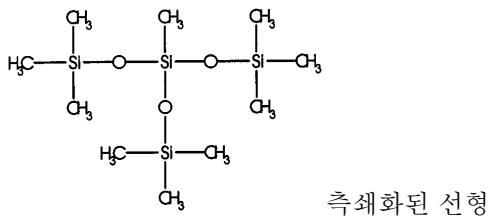
[화학식 1]



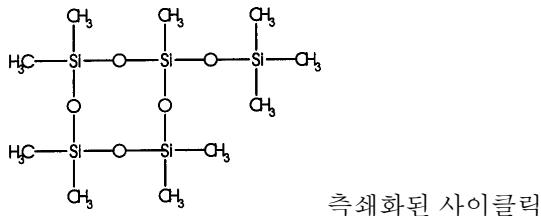
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



화학식 1의 선형 휘발성 메틸 실록산의 몇몇 대표적인 예로서는, 비점이 100°C이고 점도가 0.65mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 의 헥사메틸디실록산(MM), 비점이 152°C이고 점도가 1.04mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_3$ 의 옥타메틸트리실록산(MDM), 비점이 194°C이고 점도가 1.53mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$ 인 데카메틸테트라실록산(MD₂M), 비점이 229°C이고 점도가 2.06mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$ 의 도데카메틸펜타실록산(MD₃M), 비점이 245°C이고 점도가 2.63mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$ 의 테트라데카메틸헥사실록산(MD₄M) 및 비점이 270°C이고 점도가 3.24mm²/s인 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{SiMe}_3$ 의 헥사데카메틸헵타실록산(MD₅M)이 있다.

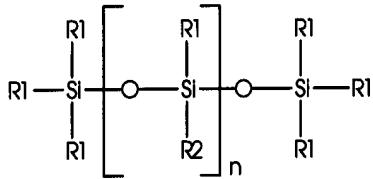
화학식 2의 사이클릭 휘발성 메틸 실록산의 몇몇 대표적인 예로서는, 비점이 134°C이고 고체인 화학식 $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ 의 헥사메틸사이클로트리실록산(D₃), 비점이 176°C이고 점도가 2.3mm²/s인 화학식 $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 의 옥타메틸사이클로테트라실록산(D₄), 비점이 210°C이고 점도가 3.87mm²/s인 화학식 $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_5$ 의 데카메틸사이클로펜타실록산(D₅) 및 비점이 245°C이고 점도가 6.62mm²/s인 화학식 $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_6$ 의 도데카메틸사이클로헥사실록산(D₆)이 있다.

화학식 3 및 화학식 4의 측쇄화된 휘발성 메틸 실록산의 몇몇 대표적인 예로서는, 비점이 192°C이고 점도가 1.57mm²/s인 화학식 $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$ 의 헬타메틸-3-{(트리메틸실릴)옥시}트리실록산(M₃T), 비점이 222°C이고 점도가 2.86mm²/s인 화학식 $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_5$ 의 헥사메틸-3,3,비스-3-{(트리메틸실릴)옥시}트리실록산(M₄Q) 및 화학식 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ 의 웬타메틸{(트리메틸실릴)옥시}사이클로트리실록산(MD₃)이 있다.

본 발명의 방법에는 또한 저분자량의 선형 또는 사이클릭, 휘발성 또는 비휘발성, 알킬 및 아릴 실록산이 사용될 수도 있다. 대표적인 선형 실록산은 화학식 $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_y\text{SiR}_3$ 의 화합물이고, 대표적인 사이클릭 실록산은 화학식 $(\text{R}_2\text{SiO})_z$ 의 화합물[여기서, R은 탄소수 2 내지 6의 알킬 그룹 또는 아릴 그룹(예: 폐닐)이고, y는 0 내지 80, 바람직하게는 0 내지 20이고, z는 0 내지 9, 바람직하게는 4 내지 6이다]이다. 이들 실록산의 점도 범위는 일반적으로는 약 1 내지 100cSt(mm²/s)이다.

다른 대표적인 저분자량 비휘발성 실록산은 화학식 5의 실록산이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

n 은 점도 범위가 약 100 내지 1,000cSt(mm^2/s)인 중합체를 제공하는 값으로서, 전형적으로, n 은 약 80 내지 375이고,

R1 및 R2는 탄소수 2 내지 20의 알킬 라디칼, 아릴 그룹[예: 페닐] 또는 작용성 그룹이다.

당해 실록산의 예로서는, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸에틸실록산, 폴리메틸페닐실록산 및 폴리디메틸실록산이 있다.

저분자량 작용성 실록산은 아크릴아미드 작용성 실록산 유체, 아크릴레이트 작용성 실록산 유체, 아미노 작용성 실록산 유체, 카비놀 작용성 실록산 유체, 카복시 작용성 실록산 유체, 클로로알킬 작용성 실록산 유체, 에폭시 작용성 실록산 유체, 글리콜 작용성 실록산 유체, 케탈 작용성 실록산 유체, 머캅토 작용성 실록산 유체, 메틸 에스테르 작용성 실록산 유체, 퍼플루오로 작용성 실록산 유체 및 실란올 작용성 실록산 유체로 나타낼 수 있다.

본 발명은 저분자량 실록산 유체만을 사용하여 실리콘 탄성중합체를 팽윤시키는 것에만 제한되지 않는다. 다른 유형의 용매를 사용하여 실리콘 탄성중합체를 팽윤시킬 수 있으며, 단일 용매 또는 용매 혼합물을 사용할 수 있다.

따라서, 용매는 유기 화합물(i), 규소원자 함유 화합물(ii), 유기 화합물들의 혼합물(iii), 규소원자 함유 화합물들의 혼합물(iv) 또는 유기 화합물과 규소 원자 함유 화합물과의 혼합물(v)을 의미한다. 이러한 정의를 통해, 당해 화합물(들)은 다른 물질들을 용해 및 혼탁시키거나 이들의 물리적 특성을 변화시키기 위해 공업적 규모로 사용되는 것으로 고려된다.

일반적으로, 유기 화합물은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 알콜, 알데히드, 케톤, 아민, 에스테르, 에테르, 글리콜, 글리콜 에테르, 알킬 할라이드 또는 방향족 할라이드일 수 있다. 보다 통상적인 유기 용매의 몇몇 대표적인 예는, 알콜(예: 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 사이클로헥산올, 벤질 알콜, 2-옥탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세롤), 지방족 탄화수소[예: 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 와니스 메이커스 앤드 페인터스 용매(Varnish Makers & Painters solvent)(나프타) 및 주정], 알킬 할라이드(예: 클로로포름, 사염화탄소, 퍼클로로에틸렌, 에틸 클로라이드 및 클로로벤젠), 아민(예: 이소프로필아민, 사이클로헥실아민, 에탄올아민 및 디에탄올아민), 방향족 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌), 에스테르(예: 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소부틸 이소부티레이트 및 벤질 아세테이트), 에테르(예: 에틸 에테르, n-부틸 에테르, 테트라하이드로푸란 및 1,4-디옥산), 글리콜 에테르(예: 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노페닐 에테르), 케톤(예: 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 디아세톤 알콜, 메틸 아밀 케톤 및 디이소부틸 케톤), 석유 탄화수소(예: 광유, 가솔린, 나프타, 등유, 가스 오일, 중유 및 원유), 윤활유(예: 스펀들유 및 터빈유) 및 지방유(예: 옥수수유, 대두유, 올리브유, 평지유, 면화씨유, 정어리유, 청어유 및 고래유)일 수 있다.

다른 각종 유기 용매, 예를 들어, 아세토니트릴, 니트로메탄, 디메틸포름아미드, 프로필렌 옥사이드, 트리옥틸 포스페이트, 부티로락톤, 푸르푸랄, 송유(松油), 투르펜틴 및 m-크레졸이 사용될 수 있다.

본 발명자들은 용매라는 용어에 노루발풀유, 박하유, 녹양박하유, 멘톨, 바닐라, 육계피유, 정향유, 베이유(bay oil), 아리스 유(anise oil), 유칼립투스유, 베리향유, 히말리아삼목엽유(cedar leaf oil), 육두구유, 샐비어유, 계피유, 코코아, 감초, 고프력토스 옥수수 시럽, 감귤유[예: 레몬, 오렌지, 라임(lime) 및 그레이프프루트], 과일 정유(精油)(예: 사과, 배, 복숭아, 포도, 스트로베리, 라스베리, 체리, 서양자두, 파인애플 및 살구 정유)과 같은 휘발성 방향제와, 알데히드 및 에스테르(예: 신남일 아세테이트, 신남알데히드, 유케닐 포르메이트, p-메틸아니솔, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 아리스 알데히드, 시트랄, 네를, 데칸알, 바닐린, 틀릴 알데히드, 2,6-디메틸옥탄알 및 2-에틸 부티르알데히드]를 포함하는 기타 유용한 방향제를 추가로 포함시키고자 한다.

또한, 본 발명자들은 용매라는 용어에 천연 생성물 및 향유와 같은 휘발성 방향 물질을 포함시키고자 한다. 천연 생성물 및 향유의 몇몇 대표적인 예는 용연향, 벤조인, 시베트(civet), 정향, 엽유, 쟈스민, 메이트(mate), 미모사, 사향, 몰약(myrrh),

오리스(oriss), 백단유 및 베티버트유(vetivert oil), 방향성 화학물질, 예를 들어, 아밀 살리실레이트, 아밀 신남산 알데히드, 벤질 아세테이트, 시트로넬롤, 쿠마린, 제라니올, 이소보르닐 아세테이트, 암브레트 및 테르페닐 아세테이트, 및 식물꽃 계통, 동양 계통, 치프레(chypre) 계통, 목재 계통, 시트러스 계통, 카누 계통, 가죽 계통, 양념 계통 및 허브 계통 등의 다양한 전통적인 향유를 포함한다.

당해 공정은 \equiv SiH 함유 실록산(들), 모노알케닐 폴리에테르, α, ω -디엔, 저분자량 실록산 또는 용매 및 백금 촉매를 배합하고; 이들 성분들을 겔, 탄성중합체, 페이스트 또는 에멀젼이 형성될 때까지 실온에서 혼합함으로써 단계별로 수행된다. 경우에 따라, 겔, 탄성중합체, 페이스트 또는 에멀젼을 유사하거나 유사하지 않은 추가 용매(들)로 추가로 희석시켜 최종 조성물을 형성할 수 있다. 사용가능한 희석제의 예로서는, 헥산과 테트라하이드로푸란과의 블렌드, 방향성 물질, 오일 또는 기타 저분자량 실록산이 있다. 공정을 가속화시키기 위해 보다 높은 온도를 사용할 수 있다.

추가량의 저분자량 실록산 또는 용매를 겔에 가하고(즉, 단계 3), 수득한 혼합물에 전단력을 가하여 페이스트를 형성한다. 단계 4에서, 페이스트에 물을 가하여 에멀젼을 형성하는 동안 또는 그 후에 전단력을 재차 사용한다. 이들 단계를 수행하기 위해, 회분식 혼합기, 별형 혼합기, 단일 또는 다중 스크류 압출기, 동적 또는 정적 혼합기, 콜로이드 분쇄기, 균질화기, 소놀레이터(sonolator) 또는 이들의 조합 장치 등의 임의 유형의 혼합 장치 및 전단 장치를 사용할 수 있다.

통상적으로, 본 발명자들은 폴리에테르 그룹을 갖는 \equiv Si-H 함유 실록산과 α, ω -디엔을 대략적으로 1:1의 몰 비로 사용하는 공정을 수행한다. \equiv Si-H 함유 실록산 또는 α, ω -디엔을 과량 사용하는 공정으로 유용한 물질이 제조될 수도 있으나, 이는 당해 물질을 덜 효율적으로 사용하는 것으로 여겨질 수 있다. 조성물의 나머지는 저분자량 실록산 또는 용매를 통상적으로 조성물의 65 내지 98중량% 바람직하게는 80 내지 98중량% 범위의 양으로 포함한다.

다음 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 예시한다.

실시예 1

평균 구조가 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{93}(\text{MeHSiO})_6\text{SiMe}_3$ 인 오가노폴리실록산 100g 및 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ 6.07g을 3구 환저 플라스크 속에서 2-프로판올 100g과 혼합한다. 당해 용액에 카르슈테트 촉매[즉, 2cSt(mm^2/s)의 폴리디메틸실록산 유체 중의 백금 1중량%]를 200 μl 가한다. 용액을 교반하고 가열하여 약 70°C에서 유지시킨다. 1시간 후, 3구 플라스크를 진공 펌프와 연결시키고 배기시켜 2-프로판올을 제거한다. 폴리에테르 측쇄화된 \equiv SiH 실록산 중합체를 거의 정량적인 수율로 수득한다.

폴리에테르 측쇄화된 \equiv SiH 실록산 중합체 16g과 1,5-헥사디엔 0.411g을 반응 용기 속에서 데카메틸사이클로펜타실록산 65.64g과 혼합한다. 용액을 교반하면서 카르슈테트 촉매를 20 μl 가한다. 수 시간 이내에 겔화가 일어난다. 겔을 반응기 속에서 밤새 방치시킨 후, 겔 50중량부가 전단력하에 데카메틸사이클로펜타실록산 50중량부로 팽윤되도록 한다. 0.02/s의 전단 속도에서의 점도가 $1.82 \times 10^6 \text{ cP}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ 인 균일한 페이스트를 수득한다.

당해 균일한 페이스트와 탈이온수를 1:1의 중량비로 기계식 교반기가 장착된 유리병 속에서 혼합하고, 심미성(審美性) 및 안정성이 탁월한 백색 에멀젼을 형성시킨다. 당해 에멀젼을 형성시키기 위해 계면활성제를 가할 필요는 없다.

실시예 2

평균 구조가 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{108}(\text{MeHSiO})_{10}\text{SiMe}_3$ 인 오가노폴리실록산 100g과 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_4\text{H}$ 12.42g을 3구 환저 플라스크 속에서 2-프로판올 100g과 혼합한다. 당해 용액에 카르슈테트 촉매를 200 μl 가한다. 용액을 교반하고 가열하여 약 70°C에서 유지시킨다. 1시간 후, 3구 플라스크를 진공 펌프와 연결시키고 배기시켜 2-프로판올을 제거한다. 폴리에테르 측쇄화된 \equiv SiH 실록산 중합체를 거의 정량적인 수율로 수득한다.

폴리에테르 측쇄화된 \equiv SiH 실록산 중합체 12g과 1,9-데카디엔 0.72g을 반응기 속에서 데카메틸사이클로펜타실록산 65.64g과 혼합한다. 용액을 교반하면서 카르슈테트 촉매를 20 μl 가한다. 수 시간 이내에 겔화가 일어난다. 겔을 반응기 속에서 밤새 방치시킨 후, 겔 50중량부가 전단력하에 데카메틸사이클로펜타실록산 26중량부로 팽윤되도록 한다. 0.02/s의 전단 속도에서의 점도가 $2.66 \times 10^6 \text{ cP}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ 인 균일한 페이스트를 수득한다.

당해 균일한 페이스트와 탈이온수를 1:1의 중량비로 기계식 교반기가 장착된 유리병 속에서 혼합하고, 심미성 및 안정성이 탁월한 백색 에멀젼을 형성한다. 0.02/s의 전단 속도에서의 에멀젼 점도는 4.93×10^6 cP/mPa·s이다. 당해 에멀젼을 형성시키기 위해 계면활성제를 가할 필요는 없다.

실시예 3

평균 구조가 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{93}(\text{MeHSiO})_6\text{SiMe}_3$ 인 오가노폴리실록산 100g 및 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ 7.99g을 3구 환저 플라스크 속에서 2-프로판올 100g과 혼합한다. 당해 용액에 카르슈테트 촉매를 $200\mu\text{l}$ 가한다. 용액을 교반하고 가열하여 약 70°C에서 유지시킨다. 1시간 후, 3구 플라스크를 진공 펌프와 연결시키고 배기시켜 2-프로판올을 제거한다. 폴리에테르 측쇄화된 $\equiv \text{SiH}$ 실록산 중합체를 거의 정량적인 수율로 수득한다.

상기 폴리에테르 측쇄화된 $\equiv \text{SiH}$ 실록산 중합체 12g, 평균 구조가 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}(\text{MeHSiO})_{39}\text{SiMe}_3$ 인 실록산 1.5g 및 1,5-헥사디엔 0.925g을 반응 용기 속에서 데카메틸사이클로펜타실록산 84.8g과 혼합한다. 용액을 교반하면서 카르슈테트 촉매를 $20\mu\text{l}$ 가한다. 수 시간 이내에 젤화가 일어난다. 젤을 반응기 속에서 밤새 방치시킨 후, 젤 75중량부가 전단력하에 데카메틸사이클로펜타실록산 50중량부로 팽윤되도록 한다. 0.02/s의 전단 속도에서의 점도가 6.6×10^5 cP/mPa·s인 균일한 페이스트를 수득한다.

당해 균일한 페이스트와 탈이온수를 1:1의 중량비로 기계식 교반기가 장착된 유리병 속에서 혼합하고, 심미성 및 안정성이 탁월한 백색 에멀젼을 형성한다. 0.02/s의 전단 속도에서의 에멀젼 점도는 2.7×10^6 cP/mPa·s이다. 당해 에멀젼을 형성시키기 위해 계면활성제를 가할 필요는 없다.

본 실시예는 위에서 나타낸 단계 2의 대체 양태를 예시한 것이며, 여기서 "임의의" $\equiv \text{SiH}$ 실록산이 하나의 성분으로서 포함된다.

실시예 4: 제1 비교 실시예

화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{93}(\text{MeHSiO})_6\text{SiMe}_3$ 의 $\equiv \text{SiH}$ 함유 실록산을 실시예 1에서의 비율과 과정을 사용하여 데카메틸사이클로펜타실록산 중의 1,5-헥사디엔과 가교결합시킨다. 젤을 형성시킨 다음, 젤을 추가의 데카메틸사이클로펜타실록산으로 팽윤시킨다. 그 결과, 매끄럽고 투명한 페이스트가 형성된다. 그러나, 페이스트가 물과 혼합될 경우, 물은 분산될 수 없다. 본 실시예는 모노알케닐 작용화 폴리에테르를 생략했을 때의 효과를 나타낸다.

실시예 5: 제2 비교 실시예

실시예 1에서의의 과정을 사용하여 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{93}(\text{MeHSiO})_6\text{SiMe}_3$ 100g 과 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ 6.07g으로부터 폴리에테르 측쇄화된 $\equiv \text{SiH}$ 실록산 중합체를 제조한다. 이어서, 상기의 폴리에테르 측쇄화된 $\equiv \text{SiH}$ 실록산 중합체 1g, 데카메틸사이클로펜타실록산 10g 및 탈이온수 11g을 혼합한다. 혼합물은 기계식 교반기를 사용한 격렬한 혼합하에서 에멀젼화를 나타내고 밀크형 에멀젼을 형성하는 것으로 나타났다. 그러나, 약 2시간 이내에 에멀젼은 2개의 상으로 분리된다. 본 실시예는 α, ω -디엔에 의한 가교결합 반응을 생략했을 때의 효과를 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 실리콘 탄성중합체, 실리콘 젤, 실리콘 페이스트 및 실리콘 에멀젼은 개인 위생용품 분야에서 특히 유용하다. 이들 조성물의 VMS 성분의 독특한 휘발 특성으로 인해, 이들은 단독으로 사용되거나 다른 화장품용 유체와 배합되어 다양한 판매(over-the-counter; OTC)용 개인 위생품을 형성할 수 있다.

따라서, 당해 조성물들은 건조한 촉감을 주고 증발시 피부를 냉각시키지 않으므로 발한 방지제 및 탈취제 중의 담체로서 유용하다. 이들 조성물은 윤활성이 있고, 피부용 크림, 피부 케어용 로션, 습윤화제, 안면 트리트먼트제[예: 여드름 또는 주름 제거제, 세안제], 바디 클렌저, 목욕용 오일, 방향제, 코롱, 향낭, 일광차단제, 프리세이브 로션, 애프터세이브 로션, 액상 비누, 면도용 비누 및 면도용 비누 거품의 특성을 개선시킨다. 이들 조성물은 모발용 샴푸, 모발용 컨디셔너, 모발용 스프레이, 무스, 퍼머넌트제(permanent), 탈모제 및 각피 피복제에 사용되어, 광택 및 건조 시간을 증대시키고 컨디셔닝 이점 을 제공한다.

화장품에 있어서, 이들 조성물은 메이크업, 색조 화장품, 파운데이션, 블러쉬, 립스틱, 립 밤(lip balm), 아이라이너, 마스카라, 오일 제거제, 색조 화장품 제거제 및 파우더 등의 안료에 대한 균열제 및 분산제로서 작용한다. 이들 조성물은 지용성 및 수용성 물질(예: 비타민)용의 운반 시스템으로서 유용하다. 스틱, 젤, 로션, 에어로졸 및 롤-온(roll-on) 속으로 도입되는 경우, 당해 조성물은 건조하고 비단결 같이 부드러운 촉감을 제공한다.

또한, 당해 조성물은 기타의 유익한 특성, 예를 들어, 투명성, 저장 안정성 및 제조 용이성을 제공한다. 이에 따라, 당해 조성물은 광범위한 적용 분야, 특히, 발한 방지제, 탈취제, 담체로서의 향료 및 모발 컨디션용으로서의 용도를 갖는다.

본 발명의 실리콘 탄성중합체, 젤, 페이스트 및 에멀젼은 개인 위생용품 이외에 전기 케이블용 충전재 또는 절연재, 지하 안정화를 위한 토양 또는 수 차단제 또는 전자공업 분야에서의 코일-온-플러그 디자인에 사용되는 에폭시 물질을 대체용으로서 사용된다.

당해 조성물은 또한 가교결합된 실리콘 고무 입자에 대한 담체로서도 유용하다. 당해 적용에 있어서, 조성물은 (i) 밀봉제, 도료, 피복제, 그리스, 접착제, 소포제 및 포팅 화합물로서 상기 실리콘 또는 유기상으로의 입자들의 도입을 용이하게 하고 (ii) 순수하거나 처리된 조건에서의 상기 상들의 유동성, 물성 또는 에너지 흡수성을 개선시킨다.

또한, 본 발명의 실리콘 탄성중합체, 젤, 페이스트 및 에멀젼은 약제, 살균제, 제초제, 살충제 및 기타 생물학적 활성 물질용 담체로서 작용할 수 있으며, 이들 조성물은 물 및 수용성 물질을 소수성 시스템으로 도입시키는 데 사용될 수 있다. 수용성 물질의 몇몇 예는 살리실산, 글리세롤, 효소 및 글리콜산이다.

차단막이 필요할 경우, 용매 또는 저분자량 실록산의 증발시에 물질 표면 위에 있는 미분말형 입상 피막 아래에 존재하도록 실리콘 탄성중합체, 젤, 페이스트 및 에멀젼을 물질의 표면에 도포할 수 있다.

본 발명의 본질적인 특징을 벗어나지 않으면서, 본원에 기재된 화합물, 조성물 및 방법을 달리 변형시킬 수 있다. 본 발명의 형태는 단지 예시하기 위한 것이지, 특히청구범위에 정의된 바와 같이 이의 범주를 제한하는 것으로 의도되어서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 $R_3SiO(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_bSiR_3$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산 또는 화학식 $(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_b$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산, 또는 당해 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산 과 화학식 $HR_2SiO(R'_2SiO)_cSiR_2H$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산 또는 화학식 $HR_2SiO(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_bSiR_2H$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산(여기서, R, R' 및 R''는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이고, a와 c는 각각 0 내지 250이며, b는 1 내지 250이다)(A)를 백금 촉매의 존재하에 화학식 $CH_2=CH(CH_2)_xO(CH_2CH_2O)_y(CH_2CH_3CHO)_zT$ 의 모노알케닐 폴리에테르 또는 화학식 $CH_2=CH-Q-O(CH_2CH_2O)_y(CH_2CH_3CHO)_zT$ 의 모노알케닐 폴리에테르(여기서, T는 수소, C_1-C_{10} 알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 C_1-C_{20} 아실 그룹이고, Q는 불포화된 2가 연결 그룹이고, x는 1 내지 6이고, y와 z는 각각 0 또는 1 내지 100이며, 단 y와 z가 둘 다 0은 아니다)(B)와 반응시켜 폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산을 형성하는 제1 단계 및

폴리에테르 그룹을 갖는 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산(C)을 유기 화합물(i), 규소원자 함유 화합물(ii), 유기 화합물들이 혼합물(iii), 규소원자 함유 화합물들의 혼합물(iv) 및 유기 화합물과 규소원자 함유 화합물과의 혼합물(v)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 용매(E) 및 백금 촉매의 존재하에 화학식 $CH_2=CH(CH_2)_xCH=CH_2$ 의 α, ω -디엔, 화학식 $CH=C(CH_2)_xC=CH$ 의 α, ω -디인 및 화학식 $CH_2=CH(CH_2)_xC=CH$ 의 α, ω -엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 불포화 탄화수소(여기서, x는 1 내지 20이다)(D)와 반응시켜 불포화 탄화수소의 이중결합 또는 삼중결합에 $\equiv SiH$ 가 첨가되어 가교결합된 실리콘 탄성중합체를 형성하는 제2 단계를 포함하는, 실리콘 탄성중합체의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 실리콘 탄성중합체에 추가량의 용매(들)를 가하는 단계와 당해 용매(들)와 실리콘 탄성중합체를 전달시켜 실리콘 페이스트를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 실리콘 페이스트에 물을 가하는 단계와 물과 실리콘 페이스트를 전단시켜 실리콘 에멀젼을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 제2 단계가, 화학식 $R_3SiO(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_bSiR_3$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산 또는 화학식 $(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_b$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산, 또는 당해 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산과 화학식 $HR_2SiO(R'_2SiO)_cSiR_2H$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산 또는 $HR_2SiO(R'_2SiO)_a(R''HSiO)_bSiR_2H$ 의 $\equiv Si-H$ 함유 폴리실록산(여기서, R, R' 및 R''는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이고, a와 c는 각각 0 내지 250이며, b는 1 내지 250이다)(F)을 추가의 반응물로서 포함하는 방법.

청구항 5.

제1항에 따르는 방법으로 제조한 실리콘 탄성중합체.