(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0022671
(43) 공개일자 2023년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) *C08G 77/385* (2006.01)
C08L 27/22 (2006.01) *C09D 127/24* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C08G 77/385 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0104706
(22) 출원일자 2021년08월09일
심사청구일자 2021년08월09일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
배재영
대구광역시 수성구 달구벌대로 2435 두산위브더제니스
이종탁
대구광역시 북구 구암서로 22 그린빌4
(74) 대리인
김일환

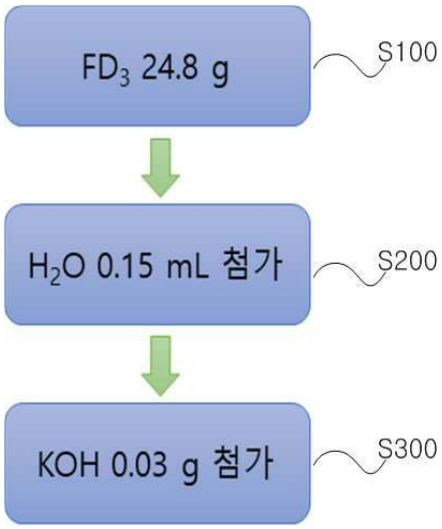
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **불소실리콘 오일 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, (a) 용매에 소정 범위에서 불소화합물을 첨가하고 소정시간 동안 교반하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매를 첨가한 후 소정시간 동안 교반하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 교반된 합성물에 대해 세척 과정 후 불소 실리콘 오일을 수득하는 단계를 포함하는 불소실리콘 오일 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C08L 27/22 (2013.01)
C09D 127/24 (2013.01)
C09D 5/1675 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415168867
과제번호 20011100
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술혁신사업(소재부품패키지형 기술개발사업)
연구과제명 불소 변성 실리콘 기반 액형 고형 불소 실리콘 탄성 중합체 및 반도체 산업용 불소 실리콘 기능화 및 부품 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)에이치알에스
연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 용매에 소정 범위에서 불소화합물을 첨가하고 소정시간 동안 교반하는 단계와,

(b) 상기 (a) 단계에서 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매를 첨가한 후 소정시간 동안 교반하는 단계와,

(c) 상기 (b) 단계에서 교반된 합성물에 대해 세척 과정 후 불소 실리콘 오일을 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소실리콘 오일 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 증류수의 양은 0.12 ~0.20ml 범위인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 불소 화합물은 고리형 불소 화합물인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고리형 불소 화합물은 FD_3인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 KOH는 0.02 ~ 0.05g 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세척 과정에서 분별깔때기를 통해 1차로 수지층을 걸러내고,

상기 수지층에 남아있는 물과 수산화칼륨 촉매를 제거하기 위해 에탄올을 100m씩 수회 첨가하여 세척을 진행하는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 세척이 끝난 시료는 황산마그네슘 1g을 투입하여 남아있을지 모르는 물을 제거하고, 수분 제거에 쓰인 황산마그네슘의 경우 THF 100ml을 투입하여 녹여내는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일 제조방법.

청구항 9

제1항의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일.

청구항 10

(a) 용매에 소정 범위에서 FD_3 불소화합물을 첨가하고 소정시간 동안 교반하는 단계와,

(b) 상기 (a) 단계에서 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매를 첨가한 후 소정시간 동안 교반하는 단계와,

(c) 상기 (b) 단계에서 교반된 합성물에 대해 세척 과정 후 불소 실리콘 오일을 수득하는 단계와,

(d) 희석 용매에 상기 (c) 단계에서 수득된 불소 실리콘 오일과 PFPE 불소 실란을 첨가하여 코팅 용액을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 증류수의 양은 0.12 ~0.20ml 범위인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 불소 실리콘 오일과 상기 PFPE 불소 실란의 첨가비율은 중량% 비율로 30: 70인 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 형성된 코팅 용액은 flow 코팅 방식으로 슬라이드 글래스에 도포하고, 130도 10분간 건조한 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 KOH는 0.02 ~ 0.05g 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 세척 과정에서 분별깔때기를 통해 1차 수지층을 걸러내고,

상기 수지층에 남아있는 물과 수산화칼륨 촉매를 제거하기 위해 에탄올을 100m씩 수회 첨가하여 세척을 진행하는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 세척이 끝난 시료는 황산마그네슘 1g을 투입하여 남아있을지 모르는 물을 제거하고, 수분 제거에 쓰인 황산마그네슘의 경우 THF 100ml을 투입하여 녹여내는 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법.

청구항 18

제10항의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 불소실리콘 코팅용액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 불소실리콘 오일 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고리형 불소 화합물을 개질하여 불소 변성 실리콘 오일을 합성하고 이를 이용하여 발수성능을 구비한 저가 형태의 화합물로 제공할 수 있게 하는 불소실리콘 오일 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 국내에서 통용되고 있는 불소 오일의 경우 고가의 가격에 거래되고 있다.

[0004] 이러한 불소 오일의 경우 국내에서 생산되기 보다는 해외에서 수입되어 들어오는 형태이며, 그 가격은 대체로 분자량과 구조에 따라 천차만별이지만 대체적으로 수백만원 이상으로 고가에 거래가 되고 있다. 특히, 가지가 달린 구조보다는 linear한 구조가 더 고가이며 perfluoro계열은 그보다 훨씬 더 비싼 가격에 거래가 이루어지고 있다.

[0005] 이에 저가형 불소 오일 개발에 대한 요구가 매우 높은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2001-0057551호(2001.07.04. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 요구를 반영한 것으로, 고리형 불소 화합물을 개질하여 불소 변성 실리콘 오일을 합성하고 이를 이용하여 발수성능을 구비한 저가 형태의 화합물로 제공할 수 있게 하는 불소실리콘 오일 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해, 본 발명의 일태양은, (a) 용매에 소정 범위에서 불소화합물을 첨가하고 소정시간 동안 교반하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매를 첨가한 후 소정시간 동안 교반하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 교반된 합성물에 대해 세척 과정 후 불소 실리콘 오일을 수득하는 단계를 포함하는 불소실리콘 오일 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 태양은, (a) 용매에 소정 범위에서 FD_3 불소화합물을 첨가하고 소정시간 동안 교반하는 단계와, (b) 상기 (a) 단계에서 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매를 첨가한 후 소정시간 동안 교반하는 단계와, (c) 상기 (b) 단계에서 교반된 합성물에 대해 세척 과정 후 불소 실리콘 오일을 수득하는 단계와, (d) 희석 용매에 상기 (c) 단계에서 수득된 불소 실리콘 오일과 PFPE 불소 실란을 첨가하여 코팅 용액을 형성하는 단계를 포함하는 불소 실리콘 코팅용액 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 상기 (a) 단계에서 용매는 증류수이며, 상기 (a) 단계에서 증류수의 양은 0.12 ~0.20ml 범위인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 (a) 단계에서 불소 화합물은 고리형 불소 화합물이고, 상기 고리형 불소 화합물은 FD_3인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 (b) 단계에서 상기 KOH는 0.02 ~ 0.05g 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 세척 과정에서 분별깔때기를 통해 1차로 수지층을 걸러내고,

[0015] 상기 수지층에 남아있는 물과 수산화칼륨 촉매를 제거하기 위해 에탄올을 100m씩 수회 첨가하여 세척을 진행하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 세척이 끝난 시료는 황산마그네슘 1g을 투입하여 남아있을지 모르는 물을 제거하고, 수분 제거에 쓰인 황산마그네슘의 경우 THF 100ml을 투입하여 녹여내는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 (d) 단계에서 상기 불소 실리콘 오일과 상기 PFPE 불소 실란의 첨가비율은 중량% 비율로 30: 70인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 (d) 단계에서 형성된 코팅 용액은 flow 코팅 방식으로 슬라이드 글래스에 도포하고, 130도 10분간 건조한 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 불소실리콘 오일 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 불소 실리콘 오일을 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 불소실리콘 코팅용액 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 불소실리콘 코팅용액을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은, FD_3의 고리형 불소 화합물을 개질하여 불소 변성 실리콘 오일을 합성하고 이를 이용하여 발수성능을 구비한 저가 형태의 화합물로 제공할 수 있게 한다.

[0023] 또한, 발수성 뿐 아니라 발유성까지 우수한 성능을 보여주는 불소 화합물을 제조할 수 있고, 이를 다양한 제품에 적용할 수 있고, 이를 통해 제품 신뢰성을 확보할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 불소실리콘 오일 합성과정을 설명하는 개념도,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 불소실리콘 오일 제조 과정을 나타낸 플로우차트,

도 3은 도 2의 불소실리콘 오일 제조방법에 따른 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일층 나타낸 도면,

도 4는 도 2의 불소실리콘 오일 제조방법에 따른 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일의 Si-NMR 데이터를 나타낸 도면,

도 5는 도 2의 불소실리콘 오일 제조방법에 따른 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일의 GPC 데이터를 나타낸 도면,

도 6a 내지 도 6c는 도 2의 불소실리콘 오일 제조방법에서 제1실시예 내지 제3실시예에 따른 접촉각 사진을 나타낸 이미지,

도 7은 도 2의 불소실리콘 오일 제조방법에서 Fluorolink S10의 구조를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 FD_3를 이용한 불소실리콘 오일 합성 과정을 도시한 개략도이고, 도 2는 도 1의 FD_3를 이용한 불소실리콘 오일 합성 과정을 나타낸 플로우차트이고, 도 3은 도 1의 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일층 사진을 나타낸 도면이다.

[0028] 본 발명에서는 불소 화합물을 개질하여 불소 변성 실리콘 오일을 합성하고 이를 이용하여 발수성능을 저가 형태의 화합물을 확보할 수 있으며, 이에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0029] 여기서, 불소 화합물은 고리형 불소화합물이며, 불소계 물질의 전구체로 FD_3를 사용할 수 있으며, FD_3의 full name은 1,3,5-tris[(3,3,3-trifluoropropyl)methyl] cyclotrisiloxane이다.

[0030] 또한, 도 1에 도시된 바와 같이, FD_3의 경우 고리형 분자 화합물이기 때문에 이 고리를 깨주면서 동시에 축합반응을 진행할 필요가 있으며, 본 발명에서 불소 실리콘 오일 합성 과정은 벌크형 중합으로 진행하였다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 FD_3를 이용한 불소 오일 합성 과정은, 먼저, FD_3의 고리형 분자 화합물 준비하고, 가령, FD_3 24.8g을 첨가하였다(S100). 이때, 본 발명에 따른 불소 실리콘 오일 합성 과정은 별도의 용매 없이 진행하는 방법이기 때문에 물의 양과 촉매양이 적게 들어가는 것이 핵심이다. 모자라는 물의 경우 축합되면서 부산물로 생기는 물이 있기 때문에 그 물이 지속적으로 나오면서 축합반응 촉매가 되는 것이다.

[0032] 이에, 증류수(H_2O)에 상기 FD_3 24.8g을 첨가하고 5~10 분 정도 교반한다(S200).

[0033] 이때, 물의 양은 기본적으로 0.12 ~ 0.20 ml가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.14 ~ 0.17ml가 좋따. 이때, 0.12ml 미만으로 적게 되면 축합반응 시간이 너무 오래 걸릴 수 있으며, 0.20ml를 초과하면 중합반응 속도가 빨라져 젤화(gelation) 반응이 일어날 수 있다.

[0034] 이어, FD_3 교반된 합성물에 소정 범위에서 수산화칼륨 촉매(KOH)를 첨가한 후 5~10 분 정도 교반한다(S300). 이때, KOH 촉매의 경우 0.03g(전체 FD_3 교반된 합성물의 전체 중량 대비 0.12wt%)F을 첨가하고, 이 촉매의 경우 탈고리반응과 축합반응에 모두 관여하게 된다. 상기 KOH의 경우 0.02 ~ 0.05g 범위(0.08 ~ 0.15wt%)에서 첨가하여 조절할 필요가 있고, 가장 바람직하게는 0.025 ~ 0.04g 사이 범위(0.11 ~ 0.13wt%)로 조절하게 되면 더 좋은 결과를 얻을 수 있다.

[0035] 이때, 촉매의 양이 적을 경우, 가령 0.02g 미만의 경우에는 pH 조건이 미달되어 Si-O-Si 결합이 잘 깨지지 않을 수 있으며, 0.05g을 초과할 경우에는 역시 축합반응 속도가 빨라져 젤화(gelation) 반응이 일어날 수 있다.

[0036] 또한, 전체적으로 총 반응시간은 1시간 동안 상온에서 진행하였다.

[0037] 반응이 끝나게 되면, 도 3에 도시된 바와 같이, 밑에 가라앉는 합성된 수지(resin)층과 반응되지 않은 실란층으로 나뉘게 된다

[0038] 이때, 합성되어 있는 resin 층에 물과 촉매가 남아있을 수 있고, 반응되지 않은 실란층에서 부가 반응이 진행될 수 있기 때문에, 세척과정이 아주 중요하게 된다.

[0039] 이러한 세척 과정의 경우 분별깔때기를 통해 1차적으로 합성된 resin층을 걸러내게 되고, 이 resin층에 남아있는 물과 촉매를 제거하기 위해 에탄올을 100 mL씩 3회 첨가하여 세척을 진행한다. 이어 세척이 끝난 시료는 $MgSO_4$ 1 g을 투입하여 남아있을지 모르는 물을 제거하고, 수분 제거에 쓰인 $MgSO_4$의 경우 THF(Tetrahydrofuran) 100 mL를 투입하여 녹여낸다.

[0040] 이렇게 합성된 불소실리콘 오일은 Si-NMR과 GPC를 통해 분석을 진행하였다.

[0041] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일의 Si-NMR 데이터를 나타낸 그래프이다.

[0042] 도 4를 참조하면, FD_3를 개환하여 레진(resin) 형태로 합성한 불소실리콘 오일의 Si-NMR 데이터를 확인할 수 있다. 즉, 22.5 ppm 부근에서 확인된 피크의 경우 Si-O-Si가 linear한 형태로 중합되어 있는 것을 보여주는 D2 peak가 관측되었다. 또한, 20.2 ppm의 경우 개환된 고리가 다시 역반응을 통해 고리로 진행된 peak가 존재한다.

[0043] 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 FD_3로 합성한 불소실리콘 오일의 GPC 데이터를 나타낸 그래프이다.

[0044] 도 5를 참조하면, 합성된 불소실란 오일의 GPC 데이터 그래프에서 데이터 결과 Mn값은 7741, Mw 값은 12741, Pdi 값은 1.65로 관측되었다.

[0046] 이렇게 합성된 상기 불소 실리콘 오일을 활용하여 슬라이드 글래스에 코팅 후 접촉각 측정을 하였으며, 합성한 불소실란 오일과 글래스와 결합할 수 있는 다른 불소실란을 조합하여 실험을 진행하였다.

[0047] 즉, 본 발명에서는 도 1 내지 도 3에서 합성된 불소 실리콘 오일과 불소실란으로 PFPE(perfluoropoly ether) 기능성 유체를 혼합하여 코팅 용액을 제조하고 제조된 용액을 글래스 코팅하여 발수성능을 실험하였다.

[0048] 표 1은 Fluorolink S10과 합성한 불소실란 오일의 제조비율과 접촉각 결과를 나타낸 표이다.

표 1

[0049]

	Fluorolink S10(제조비율 wt%)	불소 실리콘 오일(제조비율 wt%)	고형분(%)	접촉각
실시예1	100	0	0.2	89.21
실시예2	0	100	0.2	82.97
실시예3	70	30	0.2	103.78

[0051] 슬라이드 글래스 코팅 조건은 다음과 같다. 코팅용액의 고형분은 0.2 wt%로 고정하였으며, 희석 용제는 HFE-7200이라는 불소 용제에 희석하였다. 희석한 코팅용액은 flow 코팅 방식을 통해 슬라이드 글래스 위에 도포하였으며, 경화는 오븐에서 130도 10분간 건조하였다. 코팅액에 사용한 불소 실란의 경우 PFPE(perfluoropoly ether) 기능성 유체를 사용하였으며, 가령, Fluorolink S10 (Solvay사 제품)을 사용하여 진행하였다.

[0052] 실시예 1의 경우 Fluorolink S10 만을 단독으로 사용하였으며 접촉각 결과는 89.21도가 나왔다. 이는 Fluorolink S10의 경우 도 7과 같은 구조를 가지고 있으며, m,n의 값이 높지 않고, 아마이드 결합을 가지고 있어 단독 코팅의 경우 높은 수접촉각을 가지기 힘들기 때문이다.

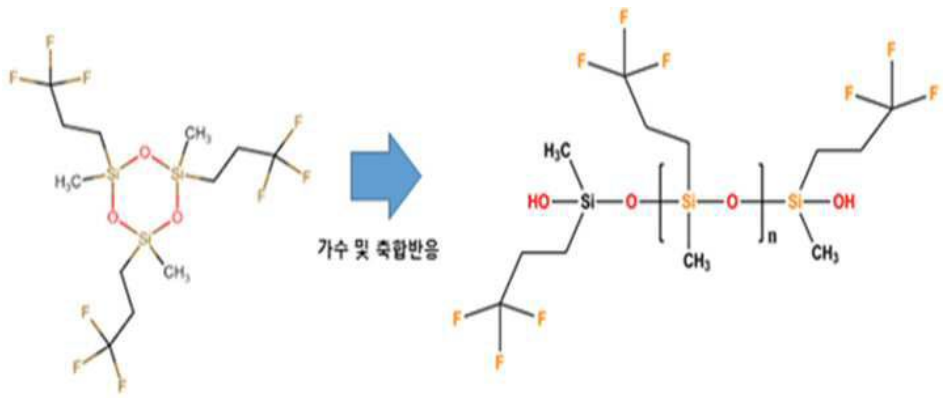
[0053] 또한, 실시예 2의 경우 오일형태로 합성이 된 것이라 글래스와의 결합을 유도할 수 있는 실록산 그룹이 적기 때문에 부착력이 약하여 접촉각이 높지 않은 것으로 여겨진다.

[0054] 반면에, 실시예 3의 경우 Fluorolink S10과 본 발명에 따라 합성된 불소 실리콘 오일의 첨가비율은 중량% 비율로 70:30의 범위를 갖는다. 이때, 실시예 3의 경우에는 103.78도라는 높은 수접촉각을 나타냈는데, 이는 두 분자가 불소간의 강한 인력을 통해 혼합이 되고, fluorolink S10이 가지는 기재와의 결합력에 아마이드 그룹을 덮을 수 있는 불소 오일간의 케미스트리로 인하여 접촉각이 향상되는 것으로 여겨진다. 이를 통해 우수한 발수성과 발유성을 확인할 수 있다.

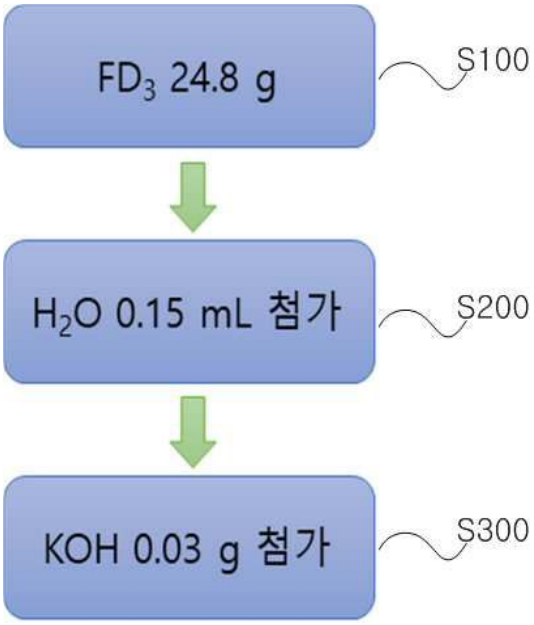
[0056] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

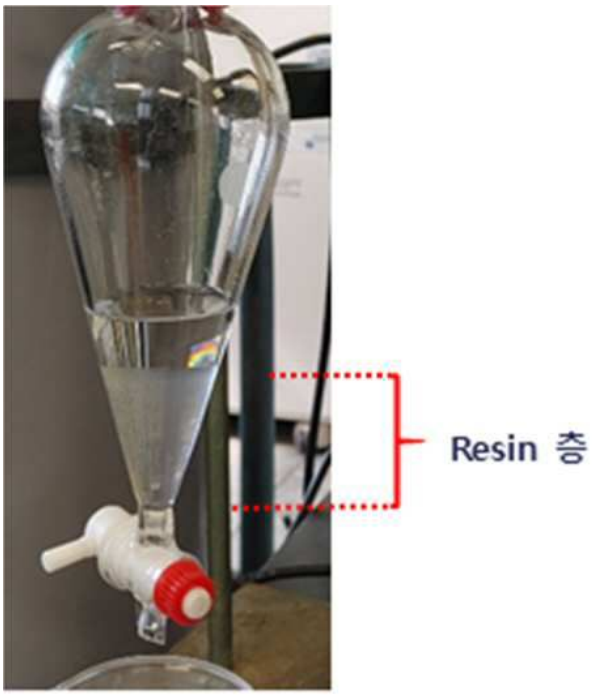
도면1



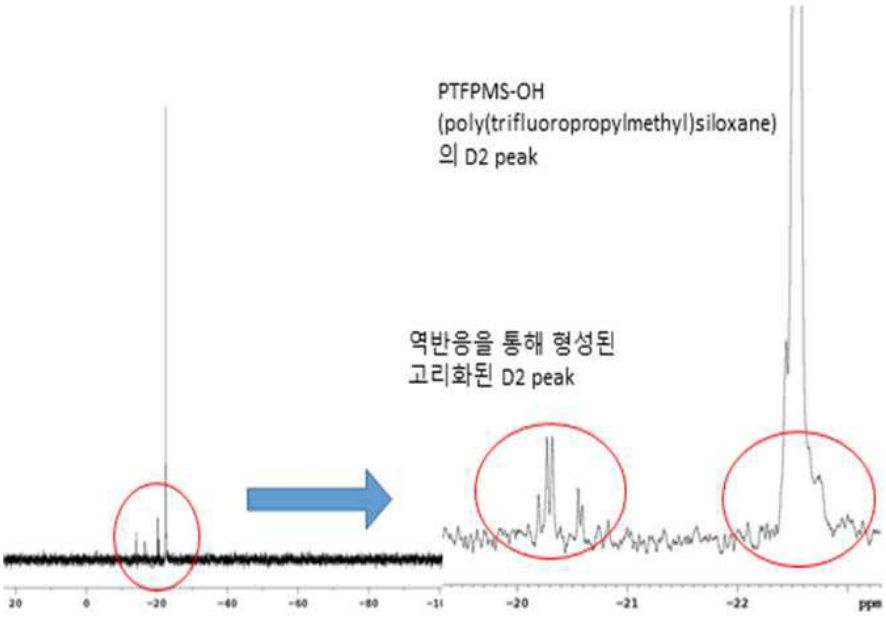
도면2



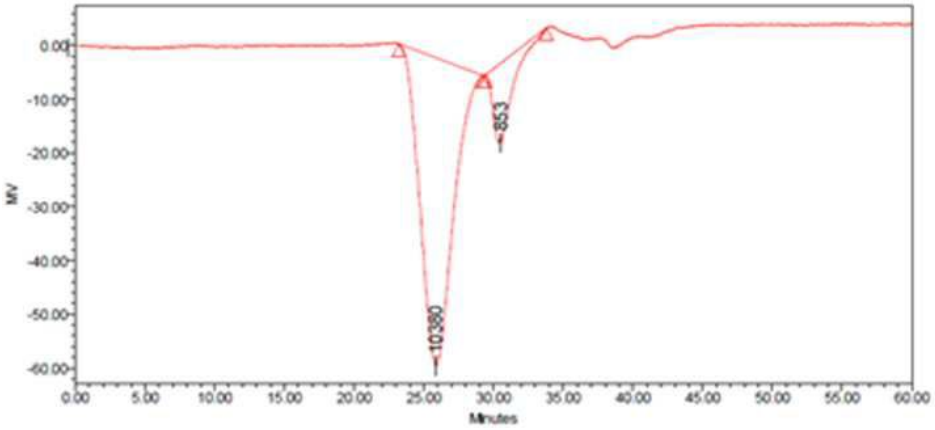
도면3


Resin 층

도면4


PTFPMS-OH
(poly(trifluoropropylmethyl)siloxane)
의 D2 peak
역반응을 통해 형성된
고리화된 D2 peak
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-21
-22
ppm

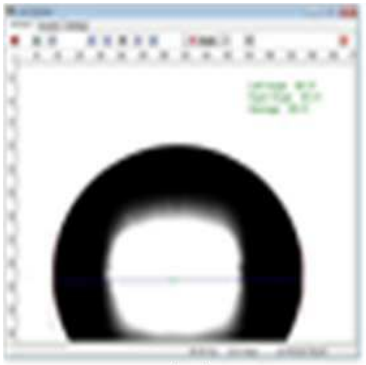
도면5



GPC Results

	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1		7741	12741	10380	20653	31408		1.645914		
2				853						

도면6



(a)

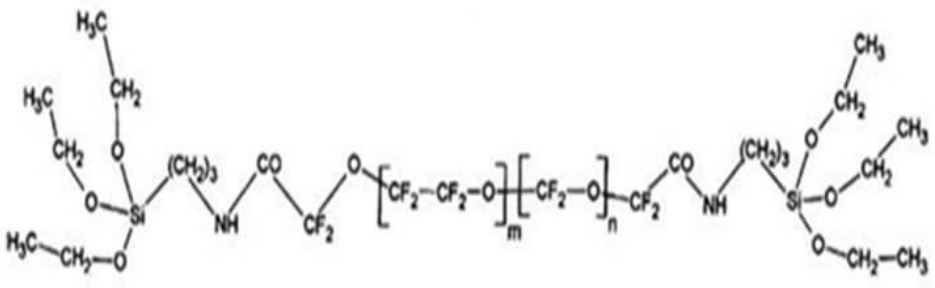


(b)



(c)

도면7



m/n = 1.5-2.5, 2 < n < 5, 5 < m < 9