



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035409
(43) 공개일자 2020년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C08K 3/011 (2018.01)
C08K 3/013 (2018.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C08K 3/011 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004105
(22) 출원일자(국제) 2017년07월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/095146
(87) 국제공개번호 WO 2019/023838
국제공개일자 2019년02월07일

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시간 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
다우 실리콘즈 코포레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드
2200 (우:48686)
(72) 발명자
첸, 유
중국 201203 상하이 장지앙 하이-테크 파크 장 행
로드 936호
송, 자오메이
중국 201203 상하이 장지앙 하이-테크 파크 장 행
로드 936호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **아이스-포빅 코팅**

(57) 요약

매우 낮은 얼음에 대한 부착성을 지닌 코팅을 제공하는 코팅 조성물이 개시된다. 본 코팅 조성물은 메틸폴리실록산 수지, 및 2종의 상이한 실록산 유체를 포함하는 윤활제 패키지를 함유한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C09D 5/00 (2019.08)

C09D 7/61 (2018.01)

(72) 발명자

첸, 구오둥

중국 201203 상하이 장지앙 하이-테크 파크 장 행
로드 1077호

첸, 홍규

중국 201203 상하이 장지앙 하이-테크 파크 장 행
로드 936호

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 50 내지 95 중량%의 메틸폴리실록산 수지;

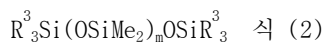
(B) 10 내지 50 중량%의, 하기 식으로 나타낸 제1 실리콘 유체 및 제2 실리콘 유체를 포함하는 실리콘 유체 혼합물로서,

(B-1) 상기 제1 실리콘 유체는 식 (1):



[식 중, Me는 메틸기이고, R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, n은 100 내지 300의 수임] 을 갖고, 점도가 10,000 센티스토크 이상이며,

(B-2) 상기 제2 실리콘 유체는 식 (2):



[식 중, Me는 메틸기이고, R^3 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m은 10 내지 40의 수임]를 갖고, 점도가 100 내지 2,000 센티스토크인, 실리콘 유체 혼합물;

(C) 0.1 내지 4 중량%의 촉매; 및

(D) 50 내지 90 중량%의 용매

를 포함하며, 제2 실리콘 유체에 대한 제1 실리콘 유체의 중량비((B-1)/(B-2))는 0.6 내지 2.8인, 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 지르코늄 옥토에이트, 지르코늄 아세테이트, 아연 옥토에이트, 아연 아세테이트, 테트라부틸 티타네이트 및 디부틸주석 디라우레이트로부터 선택되는, 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (E) 충전제를 추가로 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 충전제의 입자 크기가 10 내지 300 마이크로미터인, 코팅 조성물.

청구항 5

제1항의 코팅 조성물로부터 형성된 코팅 필름.

청구항 6

물품의 표면의 적어도 일부를 필름으로 갖는 물품으로서, 상기 필름은 제1항의 코팅 조성물로부터 형성되는, 물품.

청구항 7

(a) 물품의 표면의 적어도 일부를 제1항의 코팅 조성물과 접촉시키는 단계, 및

(b) 제1 실리콘 유체를 메틸폴리실록산과 반응시키도록 물품을 가열하는 단계를 포함하는, 물품의 표면의 적어도 일부를 필름으로 형성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 얼음에 대한 부착성이 매우 낮은 코팅을 제공하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 코팅 조성물은 메틸폴리실록산 수지 및 2종의 상이한 실록산 유체를 포함하는 윤활제 패키지를 포함한다.

배경 기술

[0002] 추운 환경에서 결빙(물품에 얼음이 축적)은 풍력 터빈의 회전자 및 블레이드, 전력선, 통신, 운송, 항공기 및 냉장고, 냉동고 및 아이스 트레이(ice tray)와 같은 가정 용품을 비롯하여 많은 응용 분야에서 문제를 야기한다. 이러한 얼음 축적은 가열에 의해, 얼음의 녹는점을 감소시키는 화학 물질의 적용에 의해, 기계적 힘을 가함으로써, 또는 공기를 폐쇄하여 얼음과 물품 표면 사이의 결합을 파괴함으로써 제거될 수 있다. 그러나, 이러한 모든 방법은 한계 및 단점이 있다. 물품 상의 얼음 축적을 방지하는 대체 방법은 얼음 부착 강도가 매우 낮은 코팅 (즉, 얼음이 코팅에 거의 부착되지 않음)으로 물품의 표면을 보호하는 것이다. 이러한 코팅은 "아이스-포빅(ice-phobic) 코팅"으로서 지칭된다. 일부 종래 기술의 참고 문헌, 예를 들어 US2015/0361319A, WO2016/176350A, WO2015/119943A, US9,388,325B 및 US2010/0326699에는, 물품의 표면 상의 아이스-포빅 코팅이 개시되어 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은 얼음에 대한 매우 낮은 부착성을 지닌 코팅 조성물을 제공한다.

[0004] 본 발명의 한 양태는 하기를 포함하는 코팅 조성물로서:

[0005] (A) 50 내지 95 중량%의 메틸폴리실록산 수지,

[0006] (B) 10 내지 50 중량%의 하기 식으로 나타낸 제1 실리콘 유체 및 제2 실리콘 유체를 포함하는 실리콘 유체 혼합물로서,

[0007] (B-1) 상기 제1 실리콘 유체는 식 (1):

[0008] $R^2O(Me_2SiO)_nMe_2SiOR^2$ 식 (1)

[0009] [식 중, Me는 메틸기이고, R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, n은 100 내지 300의 수임]을 갖고, 점도가 10,000 센티스토크 이상이며

[0010] (B-2) 상기 제2 실리콘 유체는 식 (2):

[0011] $R^3Si(OSiMe_2)_mOSiR^3$ 식 (2)

[0012] [식 중, Me는 메틸기이고, R^3 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m은 10 내지 40의 수임]를 갖고, 점도가 100 내지 2,000 센티스토크인, 실리콘 유체 혼합물,

[0013] (C) 0.1 내지 4 중량%의 촉매, 및

[0014] (D) 50 내지 90 중량%의 용매를 포함하며,

[0015] 이때, 제2 실리콘 유체에 대한 제1 실리콘 유체의 중량비((B-1)/(B-2))는 0.6 내지 2.8인, 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0016] 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 개시된 코팅 조성물로부터 형성된 코팅 필름에 관한 것이다.

[0017] 또한 또 다른 양태에서, 본 발명은 물품의 표면의 적어도 일부를 필름으로 갖는 물품에 관한 것으로서, 이때 필름은 상기 개시된 코팅 조성물로부터 형성된다.

[0018] 또한 또 다른 양태에서, 본 발명은:

[0019] (a) 물품 표면의 적어도 일부를 상기 개시된 코팅 조성물과 접촉시키는 단계, 및

[0020] (b) 제1 실리콘 유체를 메틸폴리실록산과 반응시키도록 물품을 가열하는 단계를 포함하는, 물품의 표면의 적어도 일부를 필름으로 형성하는 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 코팅 조성물은 (A) 메틸폴리실록산 수지, (B) 2종의 상이한 실록산 유체를 포함하는 윤활제 패키지, (C) 촉매 및 (D) 용매를 포함한다.
- [0022] (A) 메틸폴리실록산 수지
- [0023] 코팅 조성물에 사용된 메틸폴리실록산 수지는 코팅 조성물의 주된 성분으로 조성물이 경화된 후 매트릭스 수지가 된다. 메틸폴리실록산 수지는 하기 개시된 평균 단위 식을 갖는다.
- [0024] $(\text{Me}_a\text{SiO})_a(\text{MeSiO}_{3/2})_b(\text{O}_{1/2}\text{R}^1)_c$
- [0025] 식에서, Me는 메틸기이다. a와 b 모두는 양수이고 몰비를 지칭한다. a와b의 합계는 1이다. $(\text{O}_{1/2}\text{R}^1)$ 는 잔류 반응성 기이다. R^1 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다. R^1 의 예에는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소-프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기가 포함된다. C는 양수이고 2 미만이다.
- [0026] R^1 이 알킬기인 경우, $(\text{O}_{1/2}\text{R}^1)$ 는 알콕시기이다. 이러한 알콕시기는 히드록실기로 가수분해되어 반응성기가 될 수 있다. 한 구현예에서, R^1 의 0.1% 이상은 수소 원자이다. 바람직하게, R^1 의 1% 이상은 수소 원자이다. R^1 이 알킬기인 경우, R^1 의 10% 이하는 수소 원자이다. 바람직하게, R^1 의 5% 이하는 수소 원자이다.
- [0027] 이러한 메틸폴리실록산 수지는 WACKER Chemie AG로부터 시판중이다.
- [0028] 코팅 조성물 내 메틸폴리실록산 수지의 양은 코팅 조성물의 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%, 바람직하게 60 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게 70 내지 85 중량%이다.
- [0029] (B) 윤활제 패키지
- [0030] 코팅 조성물에 사용된 윤활제 패키지는 2종의 상이한 실록산 유체를 포함한다. 첫번째 것은 고점도 반응성 실리콘 유체인 반면 두번째 것은 저점도 비(非)반응성 실리콘 유체이다.
- [0031] (B-1) 제1 실리콘 유체
- [0032] 제1 실리콘 유체는 반응성 실리콘 유체이며 하기 식 (1)로서 정의된다.
- [0033] $\text{R}^2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{Me}_2\text{SiOR}^2$ 식 (1)
- [0034] 식 (1)에서, Me는 메틸기이다. R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다. R^2 의 예에는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기가 포함된다. 바람직하게, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다. 적어도 하나의 R^2 는 수소 원자이다. 바람직하게, 식 (1)의 각 말단 중 적어도 하나, 전체적으로 적어도 2개의 R^2 는 수소 원자이다. n은 100 내지 300, 바람직하게 200 내지 300의 수이다.
- [0035] 제1 실리콘 유체의 점도는 10,000 센티스토크 이상이다. 바람직하게, 제1 실리콘 유체의 점도는 15,000 센티스토크 이상이다.
- [0036] 적어도 하나의 R^2 가 수소 원자이므로, 제1 실리콘 유체는 경화 단계 동안 메틸폴리실록산 수지와 반응하여 코팅에서 가교결합 네트워크를 형성할 수 있다. 부가적으로, 제1 실리콘 유체가 직쇄의 꽤 긴 사슬을 가지므로, 제1 실리콘 유체는 이것의 사슬 유연성으로 인해 윤활제로서 작용하고, 따라서 이것은 코팅의 양호한 아이스-포빅 특성에 기여한다.
- [0037] (B-2) 제2 실리콘 유체
- [0038] 제2 실리콘 유체는 비반응성 실리콘 유체이고 하기 식 (2)로서 정의된다.
- [0039] $\text{R}^3_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_m\text{OSiR}^3_3$ 식 (2)

- [0040] 식 (2)에서, Me는 메틸기이다. R^3 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다. R^3 의 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 sec-프로필기가 포함된다. 바람직하게, R^3 은 메틸기이다. m은 10 내지 40, 바람직하게 10 내지 20의 수이다.
- [0041] 제2 실리콘 유체의 점도는 100 내지 2,000 센티스토크, 바람직하게 100 내지 1000 센티스토크이다.
- [0042] 저점도 비반응성 유체는 코팅 조성물에서 혼합될 수 있고, 경화 단계 후 메틸폴리실록산 수지 및 제1 실리콘 유체에 의해 형성된 가교결합된 네트워크의 도메인에 위치된다. 고점도 비반응성 실리콘 유체가 저점도 비반응성 유체 대신에 이용되는 경우, 고점도 비반응성 실리콘 유체는 코팅 조성물에서 잘 분산될 수 없으므로, 이것은 상기 개시된 영역에서 분리되어 위치할 수 없다. 따라서, 조성물로부터 수득된 코팅은 충분한 아이스-포빅 특성을 갖지 않는다.
- [0043] 실리콘 유체의 총량(즉, 제1 실리콘 유체 및 제2 실리콘 유체의 합계)은 코팅 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%, 바람직하게 15 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게 15 내지 30 중량%이다.
- [0044] 제2 실리콘 유체에 대한 제1 실리콘 유체의 중량비((B-1)/(B-2))는 0.6 내지 2.8, 바람직하게 0.8 내지 2.0, 더욱 바람직하게 1.0 내지 1.5이다.
- [0045] (C) 촉매
- [0046] 본 발명의 코팅 조성물에 사용된 촉매는 히드록실기의 촉합을 위한 촉매이고, 제1 실리콘 유체뿐 아니라 메틸폴리실록산 수지의 가교결합 구조를 형성한다. 임의의 공지된 촉매가 이용될 수 있다. 이러한 촉매의 예에는, 이에 제한되는 것은 아니나, 지르코늄 화합물, 예컨대 지르코늄 옥토에이트 및 지르코늄 아세테이트, 티타늄 화합물, 예컨대 테트라부틸 티타네이트, 아연 화합물, 예컨대 아연 옥토에이트 및 아연 아세테이트 및 주석 화합물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트가 포함된다.
- [0047] 코팅 조성물 내 촉매의 양은 실리콘 매트릭스 수지를 가교결합하기에 충분해야 하지만, 전형적으로는 코팅 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 4 중량%, 바람직하게 0.2 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게 0.5 내지 2 중량%이다.
- [0048] (D) 용매
- [0049] 본 발명의 코팅 조성물은 용매를 포함한다. 용매의 예에는 이에 제한되는 것은 아니나 알코올, 에스테르, 에테르, 케톤, 에테르-알코올, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 할로젠화 탄화수소 및 휘발성 실리콘이 포함된다. 꽤 낮은 점도를 갖는 실리콘 유체가 또한 용매로서 이용될 수도 있다.
- [0050] 코팅 조성물 내 용매의 양은 코팅 조성물의 중량을 기준으로 50 내지 90 중량%, 바람직하게 60 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게 60 내지 70 중량%이다.
- [0051] (E) 충전제
- [0052] 본 발명의 코팅 조성물은 실리콘 분말에 부가적으로 임의로 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 충전제의 예에는 이에 제한되는 것은 아니나 실리카, 보레이트 니트라이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 옥사이드 및 티타늄 디옥사이드가 포함된다. 충전제의 입자 크기는 바람직하게 10 내지 300 나노미터, 더욱 바람직하게 20 내지 50 나노미터이다. 코팅 조성물이 이러한 충전제를 포함하는 경우, 그 양은 코팅 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%, 바람직하게 20 내지 30 중량%이다.
- [0053] 기타 성분
- [0054] 본 발명의 코팅 조성물은 기타 성분, 예컨대 레올로지 개질제, 습윤제, 및 분산제를 포함할 수 있고, 이것들은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0055] 코팅 형성 방법
- [0056] 본 발명은 또한 물품의 표면 상에 코팅 필름을 형성하는 방법에 관한 것이다. 코팅 필름은 2 단계를 포함하는 하기의 방법에 의해 물품의 표면의 적어도 일부를 형성한다.
- [0057] 제1 단계는 (a) 물품의 표면의 적어도 일부를 상기 개시된 코팅 조성물과 접촉시키는 단계이다. 임의의 물품이 이용될 수 있다. 이러한 물품의 예에는 이에 제한되는 것은 아니나, 풍력 터빈의 회전자 및 블레이드, 전력선, 통신, 운송, 항공기 및 냉장고, 냉동고 및 아이스 트레이와 같은 가정 용품이 포함된다. 임의의 기술이 코팅 조성물과 물품의 표면을 접촉시키는 데 이용될 수 있다. 이러한 기술의 예에는 딥핑(dipping), 스프레이

(splaying), 브러싱, 롤 코팅, 스핀 코팅 및 와이어 코팅이 포함된다.

[0058] 제2 단계는 (b) 제1 실리콘 유체를 메틸폴리실록산과 반응하도록 물품을 가열하는 단계이다. 이 단계는 또한 경화 단계로서 불리운다. 두 반응이 경화 단계 동안 발생한다. 하나는 둘 이상의 메틸폴리실록산 사이에서의 반응이다. 메틸실록산에서 히드록실기는 함께 축합하여 물을 방출시킨다. 나머지 하나는 제1 실리콘 유체와 메틸폴리실록산, 또는 축합된 메틸폴리실록산 사이의 반응이다. 가교결합은 통상 촉매 하 가열에 의해 발생된다. 온도 또는 가열 시간과 같은 조건은 가변적이고 당업자에게 공지되어 있으나, 한 예는 0.5 내지 2 시간 동안 180 내지 270℃이다.

[0059] 코팅 필름

[0060] 본 발명의 코팅 조성물은 얼음에 대한 부착성이 꽤 낮은 경질(hard) 코팅을 제공할 수 있다. 코팅 필름의 경도는 연필 경도방법으로써 2H 이상이다. 코팅 필름의 두께는 바람직하게 3 내지 20 마이크로미터, 더욱 바람직하게 5 내지 15 마이크로미터이다.

[0061] 실시예

[0062] 표 1에 개시된 원료를 이용하여 실시예 및 비교예에서의 샘플을 제조하였다.

표 1

	설명	공급자
A1	메틸 실리콘 수지	WACKER Chemie AG
B1-1	실라놀 말단(terminated) 폴리디메틸실록산, 점도 15,000 cst 이상	Dow corning
B2-1	트리-메틸 말단 폴리디메틸 실록산, 점도가 100 cst인 실리콘 유체	Dow corning
B2-2	트리-메틸 말단 폴리디메틸 실록산, 점도가 350 cst인 실리콘 유체	Dow corning
B2-3	트리-메틸 말단 폴리디메틸 실록산, 1,000 cst 점도의 실리콘 유체	Dow corning
기타 유체 1	트리-메톡시 및 트리-메틸 말단 폴리디메틸실록산(한쪽-말단 반응성 유체), Mw는 2,000 미만임. 점도는 25 cst 내지 40 cst임.	Dow corning
기타 유체 2	트리-메톡시 및 트리-메틸 말단 폴리디메틸실록산(한쪽-말단 반응성 유체), Mw는 8,000 미만임. 점도는 130 cst임.	Dow corning
기타 유체 3	비스-(트리-메톡시) 말단 폴리디메틸실록산(양쪽-말단 반응성 유체), Mw는 25300, 점도는 400mPa.s임.	Dow corning
C1	지르코늄 옥토에이트	Aldrich
D1	ISOPER E (이소 파라핀).	Exxon Mobil
D2	헥사메틸디실록산 용매	Dow Corning

[0063]

[0064] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7

[0065] 표 2 및 3에 열거된 원료를 30분 동안 실온에서 진탕하여 균질하게 혼합하였다. 0.6 ml의 각 용액을 알루미늄 패널 상에 블레이드 코팅하고, 조성물을 경화시키도록 1 시간 동안 200℃에서 가열하였다. 건조 필름 두께를 PHYNIX GmbH&Co.KG 사제 필름 두께 게이지, Surfifix[®] FN2.2에 의해 분석하였다. 연필 경도를 또한 평가하였다.

[0066] 얼음 부착성 시험 방법:

[0067] 플라스틱 캡 (직경 4.3 cm) 및 알루미늄 플레이트를 준비하였다. 플라스틱 캡을 알루미늄 플레이트 상에 놓은 다음, 플라스틱 캡이 있는 플레이트를 냉각시켜 알루미늄 플레이트의 표면 위에 24 시간 동안 -20℃ 이하에서 얼음을 형성시켰다. 플라스틱 캡이 있는 플레이트를 -20℃로 설정된 환경 챔버에서 클램프로 고정하였다. 캡은 플레이트 표면과 평행한 방향으로 금속 프로브에 의해 1 mm/분의 속도로 밀렸다. 플레이트 표면에서 캡을 단리시키기 위한 최대 힘 (F.N)을 기록했다. 이어서, 얼음 부착 강도를 하기 식으로 산출하였다: $t=F/1.45$ (kPa)

[0068] 그 결과를 또한 표 2 및 3에 넣었다. 얼음 부착성 테스트를 25회 사이클 동안 반복하여 그 결과를 25회 사이클로서 기록하였다.

표 2

	실시예			
	1	2	3	4
A1	3.6	3.6	3.6	3.6
B1-1	0.2	0.2	0.2	0.2
B2-1	0.2	0	0.1	0
B2-2	0	0.2	0.1	0
B2-3	0	0	0	0.2
C1	0.08	0.08	0.08	0.08
D1	5.2	5.2	5.2	5.2
D2	1.0	1.0	1.0	1.0
필름 두께 (마이크로미터)	15	15	15	15
경도	3H	3H	3H	3H
준비된 때의 얼음 부착성/kPa	5.5	8.5	0.5	2.1
25회 사이클 후 얼음 부착성/kPa	6.5	8.6	1.4	3.1
유체 비 (B-1)/(B-2)	1	1	1	1

[0069]

표 3

	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
A1	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
B1-1	0.2	-	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
B2-1	0	0.2	0.1	0.4	0	0	0
기타 유체 1	0	0	0	0	0.2	0	0
기타 유체 2	0	0	0	0	0	0.2	0
기타 유체 3	0	0	0	0	0	0	0.2
C1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
D1	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
D2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
필름 두께 (마이크로미터)	15	15	15	15	15	15	15
경도	4H	4H	4H	2H	H	32H	23H
준비된 때의 얼음 부착성/kPa	30.0	오일 블리딩 (oil bleeding)	오일 블리딩	오일 블리딩	28.0	30.0	35.0
25회 사이클 후 얼음 부착성/kPa	>60. 0	NA	NA	NA	NA	NA	NA
유체 비 (B-1)/(B-2)	-	-	3	0.5	-	-	-

[0070]