



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월16일
(11) 등록번호 10-2567439
(24) 등록일자 2023년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01) C14C 11/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08J 3/02 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2021-0078465
(22) 출원일자 2021년06월17일
심사청구일자 2021년06월17일
(65) 공개번호 10-2022-0168678
(43) 공개일자 2022년12월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170042296 A*
KR1020200090065 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 케이씨씨실리콘
서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
(72) 발명자
유현주
경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, 303호
김민
경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, KCC중
앙연구소기숙사 신기숙사 512호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김윤정

(54) 발명의 명칭 **첨가제용 실리콘 에멀전**

(57) 요약

본 발명은 폴리실록산, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제, 비이온성 유화제 및 물을 포함하고, 상기 폴리실록산은 하이드록시-말단 폴리실록산 및 실리콘 겔을 포함하며, 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 중량평균분자량이 30,000 내지 110,000 g/mol이고, 상기 실리콘 겔은 중량평균분자량이 400,000 내지 1,000,000 g/mol인, 첨가제용 실리콘 에멀전에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 7/65 (2018.01)

C14C 11/003 (2013.01)

(72) 발명자

김인수

서울특별시 광진구 아차산로70길 61

안정호

경기도 수원시 팔달구 수성로101번길 20

김춘성

경기도 용인시 기흥구 금화로11번길 10, 금화마을
주공3단지아파트 308-505

명세서

청구범위

청구항 1

폴리실록산, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제, 비이온성 유화제 및 물을 포함하는 첨가제용 실리콘 에멀전으로서,

상기 폴리실록산은 하이드록시-말단 폴리실록산 및 실리콘 겔을 포함하며,

상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 중량평균분자량이 30,000 내지 110,000 g/mol이고,

상기 실리콘 겔은 중량평균분자량이 400,000 내지 1,000,000 g/mol이고,

상기 첨가제용 실리콘 에멀전 100 중량부를 기준으로 50 내지 60 중량부의 실리콘 겔 및 1 내지 10 중량부의 하이드록시-말단 폴리실록산을 포함하는 것인, 첨가제용 실리콘 에멀전.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

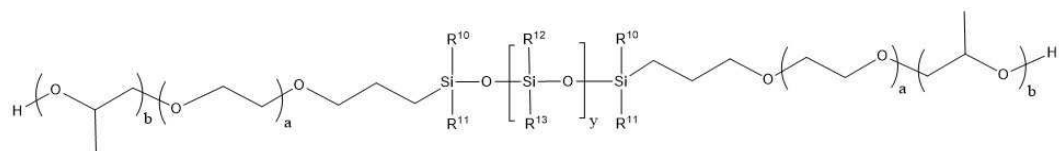
상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 중량평균분자량이 4,500 내지 30,000 g/mol이고, 25℃에서의 점도가 50,000 내지 200,000 cP이며, 중합도가 15 내지 150인, 첨가제용 실리콘 에멀전.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 하기 화학식 3으로 표시되는, 첨가제용 실리콘 에멀전:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R¹⁰ 내지 R¹³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀ 알킬기이고,

a/b는 1 내지 5이고, a+b는 20 내지 100이며,

y는 15 내지 150의 정수이다.

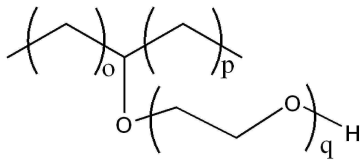
청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 비이온성 유화제는 하기 화학식 4로 각각 표시되는 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르를 포함하고,

상기 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르와 상기 제2 폴리옥시에틸렌 변성 에테르는 폴리옥시에틸렌 변성율 (q)이 서로 상이한 것인, 첨가제용 실리콘 에멀전:

[화학식 4]



상기 화학식 4에 있어서,

$o+p$ 는 5 내지 15이고,

q 는 폴리옥시에틸렌 변성율이다.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르는 1:0.5 내지 3의 중량비로 포함되는, 첨가제용 실리콘 에멀전.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제용 실리콘 에멀전 100 중량부를 기준으로, 10 내지 20 중량부의 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제, 1 내지 12 중량부의 비이온성 유화제 및 5 내지 30 중량부의 물을 포함하는, 첨가제용 실리콘 에멀전.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

페인트 또는 가죽 코팅제 첨가제인, 첨가제용 실리콘 에멀전.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 희석 안정성 및 저장 안정성이 우수하고 제조된 도막의 광택 및 내마모성이 우수한 첨가제용 실리콘 에멀전에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 에멀전은 실리콘 폴리머를 유기 용제 또는 물에 분산시킨 것으로서, 통상적으로 높은 점도를 갖는 실리콘 폴리머, 유화제, 방부제 및 물 등을 첨가하여 오일/물(O/W) 에멀전 형태로 제조하는 것이 일반적이다. 이러한 실리콘 에멀전은 첨가제로서, 가죽 코팅제나 페인트에 첨가되어 광택 및 내마모성을 부여하는 역할을 한다. 특히, 미끄럼성이나 내마모성의 요구를 만족하기 위해서, 상기 실리콘 에멀전은 고중합도의 폴리디메틸실록산을 포함하는 것이 통상적이다.

[0003] 이러한 고중합도의 폴리디메틸실록산을 유기 용제 또는 물에 분산시키기 위해서는 폴리디메틸실록산을 유화제 등으로 유화시키는 것이 필요하다. 이때, 유화제로서는 실리콘계 또는 유기 화합물계 유화제 등 다양한 유화제가 적용되고 있다. 구체적으로, 일본 등록특허 제4822305호(특허문헌 1)에는 (A) 실리콘, (B) 비이온계 계면활성제, 및 (C) 물을 포함하는 실리콘 에멀전 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 실리콘 에멀전 조성물은 폴리디메틸실록산의 점도가 높으면 유화가 잘 안되고, 안정성이 좋지 못한 한계가 있었다.

[0004] 따라서, 희석 안정성 및 저장 안정성이 우수하고 제조된 도막의 광택 및 내마모성이 우수한 첨가제용 실리콘 에멀전에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 등록특허 제4822305호 (공개일: 2002.5.9.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명은 희석 안정성 및 저장 안정성이 우수하고 제조된 도막의 광택 및 내마모성이 우수한 첨가제용 실리콘 에멀전을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 폴리실록산, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제, 비이온성 유화제 및 물을 포함하고,
 [0008] 상기 폴리실록산은 하이드록시-말단 폴리실록산 및 실리콘 겔을 포함하며,
 [0009] 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 중량평균분자량이 30,000 내지 110,000 g/mol이고,
 [0010] 상기 실리콘 겔은 중량평균분자량이 400,000 내지 1,000,000 g/mol인, 첨가제용 실리콘 에멀전을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 첨가제용 실리콘 에멀전은 유기 용제 및 물에 대한 희석 안정성 및 저장 안정성이 우수하다. 또한, 상기 실리콘 에멀전을 포함하는 페인트 또는 가죽 코팅용 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 특히 광택이 우수하고 내마모성이 우수하다. 이에, 상기 실리콘 에멀전은 페인트 또는 가죽 코팅제의 첨가제로서 유용하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 명세서에서 사용된 "중량평균분자량"은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법으로 측정할 수 있다.

[0015] 또한, '수산기 함량'과 같은 작용기 함량은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR과 같은 구조 분석을 통해 계산할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 첨가제용 실리콘 에멀전은 폴리실록산, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제, 비이온성 유화제 및 물을 포함한다.

[0018] 폴리실록산

[0019] 폴리실록산은 하이드록시-말단 폴리실록산 및 실리콘 겔을 포함한다.

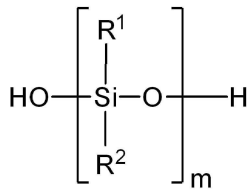
[0020] 본 발명에 따른 실리콘 에멀전은 하이드록시-말단 폴리실록산 및 실리콘 겔을 병용 사용함으로써, 중합도가 높은 실리콘 겔 단독으로 사용시 분산이 어렵고 분산시간이 오래 소요되지만, 점도가 낮은 하이드록시-말단 폴리실록산과 병용 사용하면 실리콘 겔 분산이 용이하여 분산 시간을 단축시키는 효과가 있다.

[0021] <하이드록시-말단 폴리실록산>

[0022] 하이드록시-말단 폴리실록산은 실리콘 겔의 분산성을 향상시키고 제조된 도막의 내마모성을 향상시키는 역할을 한다.

[0023] 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0024]

[0025] 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀ 알킬기이다. 이때, 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0026] 구체적으로, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅ 알킬기, 또는 C₁₋₃ 알킬기일 수 있으며, 상기 알킬기는 선형일 수 있다.

[0027] 이때, m은 후술하는 중량평균분자량을 만족하는 수치이다.

[0028] 예를 들어, 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 하이드록시-말단 폴리디메틸실록산, 즉 R¹ 및 R²는 메틸기일 수 있다.

[0030] 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 중량평균분자량이 30,000 내지 110,000 g/mol, 40,000 내지 100,000 g/mol 또는 60,000 내지 100,000 g/mol 일 수 있다. 상기 하이드록시-말단 폴리실록산의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분산 시간이 오래 소요되는 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 중합도가 500 내지 2,000, 600 내지 1,500 또는 1,100 내지 1,400일 수 있다. 상기 하이드록시-말단 폴리실록산의 중합도가 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분산 시간이 오래 소요되는 문제가 발생할 수 있다.

[0032] 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 수산기 함량이 하이드록시-말단 폴리실록산 총 중량에 대하여 0.001 내지 0.1 중량% 또는 0.002 내지 0.08 중량%일 수 있다. 상기 하이드록시-말단 폴리실록산의 수산기 함량이 상기 범위 미만인 경우, 기재에 코팅 효과가 떨어지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 저분자량 하이드록시-말단 폴리실록산이 다수 포함되어 있을 수 있어 실리콘 에멀전의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 25℃에서의 점도가 4,000 내지 100,000 cP, 4,500 내지 90,000 cP 또는 70,000 내지 90,000 cP일 수 있다. 하이드록시-말단 폴리실록산의 25℃에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 기재에 코팅 후 내마모성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 분산시간이 오래 소요되는 문제가 발생할 수 있다.

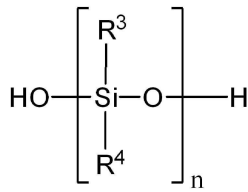
[0034] 상기 하이드록시-말단 폴리실록산은 실리콘 에멀전 100중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부, 또는 2 내지 8 중량부의 함량으로 실리콘 에멀전에 포함될 수 있다. 상기 하이드록시-말단 폴리실록산의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 분산시간이 오래 소요되고 저장 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 혼합 폴리머 점도가 낮고 기재에 코팅 후 내마모성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

[0036] <실리콘 검>

[0037] 실리콘 검은 실리콘 에멀전의 저온 유연성, 고온 안정성, 내후성, 내마모성을 향상시키는 역할을 한다.

[0038] 상기 실리콘 검은 예를 들어, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

화학식 2



[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀ 알킬기이다. 이때, 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0041] 구체적으로, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅ 알킬기, 또는 C₁₋₃ 알킬기일 수 있으며, 상기 알킬기는 선형일 수 있다.

[0042] 이때, n은 후술하는 중량평균분자량을 만족하는 수치이다.

[0043] 예를 들어, 상기 실리콘 겜은 하이드록시-말단 폴리디메틸실록산, 즉 R³ 및 R⁴는 메틸기일 수 있다.

[0045] 상기 실리콘 겜은 중량평균분자량이 400,000 내지 1,000,000 g/mol, 500,000 내지 800,000 g/mol 또는 600,000 내지 800,000 g/mol일 수 있다. 상기 실리콘 겜의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성이 미흡한 문제 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 겜의 분산 및 유화도 용이하지 않으며 실리콘 에멀전의 저장 안정성 및 희석 안정성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 실리콘 겜은 중합도가 6,000 내지 13,000, 7,000 내지 11,000 또는 8,000 내지 11,000일 수 있다. 상기 실리콘 겜의 중합도가 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성이 미흡한 문제 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 겜의 분산 및 유화도 용이하지 않으며 실리콘 에멀전의 저장 안정성 및 희석 안정성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 상기 실리콘 겜은 25℃에서의 점도가 2천만 내지 9천만 cP, 3천만 내지 8천만 cP 또는 5천만 내지 8천만 cP일 수 있다. 실리콘 겜의 25℃에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 점도가 낮아 기재에 코팅 후 내마모성이 미흡한 문제 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 겜의 분산 및 유화도 용이하지 않으며 실리콘 에멀전의 저장 안정성 및 희석 안정성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0048] 상기 실리콘 겜은 실리콘 에멀전 100 중량부를 기준으로 50 내지 60 중량부, 또는 52 내지 58 중량부의 함량으로 실리콘 에멀전에 포함될 수 있다. 상기 실리콘 겜의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 실리콘 겜의 분산 및 유화도 용이하지 않고 실리콘 에멀전의 저장 안정성과 희석 안정성에 문제가 발생할 수 있다.

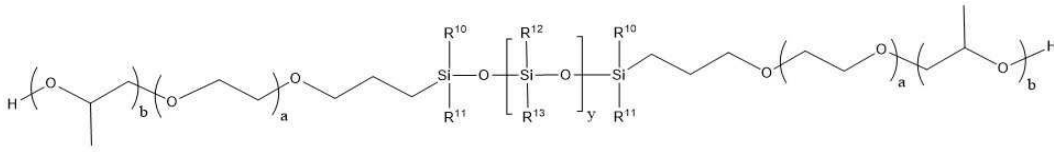
[0050] 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제

[0051] 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 폴리실록산의 유화성, 저장 안정성 및 희석 안정성을 향상시키는 역할을 한다.

[0052] 물과 오일 성분은 서로 섞이지 않는 대립되는 성분으로 유화제를 적용하여 분산된 상태인 유화 상태를 만들어야 하는데, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 폴리에틸렌기와 폴리프로필렌기를 동시에 가짐으로써 물의 극성기 친수성과 잘 섞일 수 있도록 함과 동시에 오일의 비극성 친유성기와 잘 섞일 수 있도록 치환 또는 비치환된 알킬기를 가지는 폴리실록산 구조를 가져 유화를 안정화 시킬 수 있습니다. 오일/물(O/W) 에멀전 구조에서 유화제의 친수성기는 물 바깥쪽으로 향하여 있고, 친유성기는 오일쪽을 향하는 마이셀(micelle) 형태를 가짐으로써 유화를 안정화 시킬 수 있다.

[0053] 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 폴리에틸렌글리콜(PEG)-폴리프로필렌글리콜(PPG) 말단 실리콘계 유화제일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 3



[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

[0068]

[0069]

[0070]

상기 화학식 3에서,

R^{10} 내지 R^{13} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬기이고,

a/b 는 1 내지 5이고, $a+b$ 는 20 내지 100이며,

y 는 15 내지 150의 정수이다.

구체적으로, R^{10} 내지 R^{13} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-5} 알킬기, C_{1-3} 알킬기, 또는 메틸기, 에틸기 또는 n -프로필기일 수 있다. 이때, 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

또한, a/b 는 1 내지 5 또는 1.5 내지 3이며, $a+b$ 는 20 내지 100 또는 40 내지 80일 수 있다. a/b , 및 $a+b$ 가 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화가 어렵고 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과 초과인 경우, 제조된 도막의 광택, 및 실리콘 에멀전의 저장 안정성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

또한, 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 중량평균분자량이 4,500 내지 30,000 g/mol 또는 6,500 내지 25,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화가 어렵고 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 사용시 작업성이 떨어지고 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 25℃에서의 점도가 50,000 내지 200,000 cP 또는 95,000 내지 150,000 cP일 수 있다. 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제의 25℃에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화가 어렵고 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 사용시 작업성이 떨어지고 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

또한, 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 중합도(상기 화학식 3의 y)가 15 내지 150, 또는 30 내지 120의 정수일 수 있다. 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제의 중합도가 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화가 어렵고 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 사용시 작업성이 떨어지고 희석 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)가 6 내지 9 또는 7 내지 8일 수 있다. 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제의 HLB가 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화 안정성이 열세한 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 열세한 문제가 있다.

또한, 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제는 실리콘 에멀전 100중량부를 기준으로 10 내지 20 중량부 또는 11 내지 17 중량부의 함량으로 실리콘 에멀전에 포함될 수 있다. 상기 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 폴리실록산의 분산이 안되어 유화가 어렵고 실리콘 에멀전의 저장 안정성 및 희석 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

비이온성 유화제

비이온성 유화제는 폴리실록산의 유화성, 저장 안정성 및 희석 안정성을 향상시키는 역할을 하고, 제조된 도막의 제조된 도막의 내마모성을 향상시키는 역할을 한다.

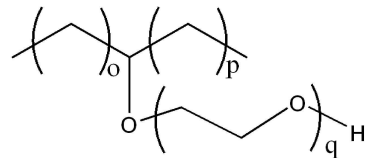
상기 비이온성 유화제는 변성율이 상이한 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르를 포함할 수 있다. 비이온성 유화제로 변성율이 상이한 2종의 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르를 사

용하면, 실리콘 에멀전의 유화 안정성 및 제조된 도막의 내마모성 향상을 위해 적절한 HLB 값을 갖도록 조절할 수 있다. 그러나, 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 1종만 단독으로 사용할 경우 HLB 값을 목표값으로 조절하는 것이 용이하지 않고, 실리콘 에멀전의 저장 안정성, 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성도 미흡할 수 있다.

[0071] 이때, 상기 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르는 총 몰수에 대하여 10 내지 20 몰% 또는 12 내지 17 몰%의 폴리옥시에틸렌(EO)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르는 총 몰수에 대하여 25 내지 40 몰% 또는 27 내지 35 몰%의 폴리옥시에틸렌(EO)을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 비이온성 유화제는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

화학식 4



[0073]

[0074] 화학식 4에 있어서,

[0075] o+p는 5 내지 15이고,

[0076] q는 폴리옥시에틸렌 변성율이다.

[0077] 구체적으로, o+p는 8 내지 13 또는 9 내지 13일 수 있다.

[0079] 예를 들어, 상기 비이온성 유화제는 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르는 1: 0.5 내지 3의 중량비, 또는 1:0.5 내지 2의 중량비로 포함할 수 있다. 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르의 중량비가 상기 범위 미만인 경우, 즉 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르의 함량을 기준으로 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르의 함량이 적은 경우, 실리콘 에멀전의 HLB가 낮아 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 즉 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르의 함량을 기준으로 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르의 함량이 많은 경우, 실리콘 에멀전의 HLB가 높아 유화 후 저장 안정성에 문제가 발생할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 비이온성 유화제는 실리콘 에멀전 100중량부를 기준으로 1 내지 12 중량부 또는 3 내지 10 중량부의 함량으로 실리콘 에멀전에 포함될 수 있다. 상기 비이온성 유화제의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 유화 안정성이 좋지 못한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

[0082] 물

[0083] 상기 물은 폴리실록산이 분산되는 분산 매개체이고, 실리콘 에멀전의 점도를 조절하여 작업성을 향상시키는 역할을 한다.

[0084] 이때, 상기 물은 예컨대, 탈이온수, 순수, 초순수 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0085] 또한, 상기 물은 실리콘 에멀전 100중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 25 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 물의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 점도가 너무 높아 포장 및 사용상의 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 저장 안정성, 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.

[0087] 첨가제

[0088] 상기 실리콘 에멀전은 방부제 및 pH 조절제 등의 통상적으로 실리콘 에멀전에 포함 가능한 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다.

[0089] 상기 첨가제는 실리콘 에멀전 100중량부를 기준으로 각각 0.01 내지 2 중량부, 또는 0.01 내지 0.5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다.

- [0090] 상기 방부제는 실리콘 에멀전이 미생물에 오염되어 변질됨으로써 안정성이 떨어지는 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때, 상기 방부제는 통상적으로 실리콘 에멀전에 적용 가능한 방부제라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 이소티아졸리논계 방부제를 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 pH 조절제는 실리콘 에멀전의 pH를 조절하는 역할을 한다. 또한, 상기 pH 조절제는 통상적으로 실리콘 에멀전에 적용 가능한 pH 조절제라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 수산화나트륨 수용액일 수 있다.
- [0093] 상기 실리콘 에멀전은 25℃에서의 점도가 250,000 내지 900,000 cP 또는 300,000 내지 650,000 cP일 수 있다. 상기 실리콘 에멀전의 25℃에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 실리콘 에멀전의 희석 안정성 및 저장 안정성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 점도가 너무 높아 포장 및 사용상의 문제가 발생할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 실리콘 에멀전은 입자 크기가 2.0 내지 9.0 μm , 또는 3.0 내지 8.5 μm 일 수 있다. 실리콘 에멀전의 입자 크기가 상기 범위 미만인 경우 제조된 도막의 광택 및 내마모성이 미흡한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 실리콘 에멀전의 희석 안정성 및 저장 안정성이 미흡한 문제가 발생할 수 있다.
- [0095] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 실리콘 에멀전은 유기 용제 및 물에 대한 희석 안정성 및 저장 안정성이 우수하다. 또한, 상기 실리콘 에멀전을 포함하는 페인트 또는 가죽 코팅용 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 특히 제조된 도막의 광택이 우수하고 내마모성이 우수하다. 이에, 상기 실리콘 에멀전은 페인트 또는 가죽 코팅제의 첨가제로서 유용하게 적용될 수 있다.
- [0097] 이하, 하기 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예에 의한 설명은 본 발명의 구체적인 실시 태양을 특정하여 설명하고자 하는 것일 뿐이며, 본 발명의 권리 범위를 이들 실시예에 기재된 내용으로 한정하거나 제한 해석하고자 의도하는 것은 아니다.

[0098] **[실시예]**

[0099] **실시예 1. 실리콘 에멀전의 제조**

[0100] 14중량부의 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-1(중합도(y): 75, 화학식 3에서 a/b(EO/PO)=50/20이고 R¹⁰ 내지 R¹³은 메틸기임), 제1 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르로 4중량부의 Nippon shokubai사 Softanol 150(폴리옥시에틸렌(EO)의 몰수: 15몰%), 및 제2 폴리옥시에틸렌 변성 알킬 에테르로 4중량부의 Nippon shokubai사 Softanol 300(폴리옥시에틸렌(EO)의 몰수: 30몰%)를 반응기에 넣고 20분 동안 혼합하였다. 이후 55중량부의 실리콘 검-1(HG-H) 및 5중량부의 하이드록시-말단 폴리실록산-1(HEP-80K)을 넣고 1,000rpm의 속도로 2시간 동안 교반했다. 이후 5중량부의 물을 넣고 30분 동안 교반한 후 에멀전의 입자 크기를 측정했다. 이후 12.85 중량부의 물을 넣고 60분 동안 교반한 후 방부제로 메틸 클로로 이소티아졸리논 및 메틸 이소티아졸리논을 3:1의 중량 비로 혼합(KATHON CG)하여 0.1중량부를 넣고 30분 동안 교반했다. 이후 20중량%의 수산화나트륨 수용액(pH 조절제) 0.05중량부를 넣어 실리콘 에멀전을 제조하였다.

[0102] **실시예 2 내지 20 및 비교예 1 내지 5.**

[0103] 표 1 내지 3에 기재된 바와 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 에멀전을 제조하였다.

표 1

[0104]

(중량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
실리콘 검-1	55		58	52	55	55	55	55	55
실리콘 검-2		55							
하이드록시-말단 폴리실록산-1	5	5			5	5	5	5	5
하이드록시-말단 폴리실록산-2			2	8					
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-1	14	14	14	14	11	17			
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-2							14		

폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-3								14	
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-4									14
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-5									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-6									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-7									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-8									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-9									
비이온 유화제-1	4	4	4	4	3	2	4	4	4
비이온 유화제-2	4	4	4	4	6	1	4	4	4
물	17.85	17.85	17.85	17.85	19.85	19.85	17.85	17.85	17.85
방부제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH 조절제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
총량	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

표 2

[0106]

(중량부)	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
실리콘 겹-1	55	55	55	55	55	55	55	55	55
실리콘 겹-2									
하이드록시-말단 폴리 실록산-1	5	5	5	5	5			5	5
하이드록시-말단 폴리 실록산-2						5	5		
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-1						14	14	21	9
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-2									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-3									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-4									
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-5	14								
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-6		14							
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-7			14						
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-8				14					
폴리에테르 변성 실리 콘계 유화제-9					14				
비이온 유화제-1	4	4	4	4	4	8		0.5	6
비이온 유화제-2	4	4	4	4	4		8	2.5	2
물	17.85	17.85	17.85	17.85	17.85	17.85	17.85	15.85	22.85
방부제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH 조절제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
총량	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

표 3

[0108]

(중량부)	실시예 19	실시예 20	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
실리콘 겹-1	48	62.5		60	63	55	55

실리콘 검-2							
하이드록시-말단 폴리실록산-1	12	0.5	60		5	5	5
하이드록시-말단 폴리실록산-2							
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-1							
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-2	7	7					
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-10			8	8		14	14
폴리옥시에틸렌 글리콜 트리메틸노닐 에테르					14		
비이온 유화제-1	4	4	8	8			
비이온 유화제-2	4	4					
양이온 유화제						8	
음이온 유화제							8
물	24.85	21.85	23.85	23.85	17.85	17.85	17.85
방부제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH 조절제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
총량	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0110] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 각 구성요소의 성분 및 제품명은 하기 표 4에 나타냈으며, E0는 폴리옥시에틸렌이고, PO는 폴리옥시프로필렌이다.

표 4

성분	비고
실리콘 검-1	HG-H(중합도: 10,500, 25°C에서의 점도: 6천만cP, 중량평균분자량: 750,000g/mol)
실리콘 검-2	HG-S(중합도: 7,600, 25°C에서의 점도: 3천만cP, 중량평균분자량: 550,000g/mol)
하이드록시-말단 폴리실록산-1	HEP-80K(중합도: 1,280, 25°C에서의 점도: 80,000cP, 중량평균분자량: 95,010g/mol, 수산기 함량: 0.035중량%)
하이드록시-말단 폴리실록산-2	HEP-5K(중합도: 700, 25°C에서의 점도: 5,000cP, 중량평균분자량: 45,000g/mol, 수산기 함량: 0.07중량%)
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-1	화학식 3에서 중합도(y)= 75, a/b(E0/PO)=50/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기이고, 중량평균분자량: 16,500g/mol, 25°C에서의 점도: 130,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-2	화학식 3에서 중합도(y): 10, a/b(E0/PO)=30/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 4,300g/mol, 25°C에서의 점도: 45,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-3	화학식 3에서 중합도(y): 20, a/b(E0/PO)=30/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 6,000g/mol, 25°C에서의 점도: 9,100cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-4	화학식 3에서 중합도(y): 150, a/b(E0/PO)=30/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 28,700g/mol, 25°C에서의 점도: 185,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-5	화학식 3에서 중합도(y): 200, a/b(E0/PO)=30/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 37,400g/mol, 25°C에서의 점도: 260,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-6	화학식 3에서 중합도(y): 75, a/b(E0/PO)=30/30, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 16,200g/mol, 25°C에서의 점도: 122,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-7	화학식 3에서 중합도(y): 75, a/b(E0/PO)=80/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 17,800g/mol, 25°C에서의 점도: 147,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-8	화학식 3에서 중합도(y): 75, a/b(E0/PO)=20/30, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 15,800g/mol, 25°C에서의 점도: 118,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-9	화학식 3에서 중합도(y): 75, a/b(E0/PO)=110/20, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 19,100g/mol, 25°C에서의 점도: 165,000cP인 화합물
폴리에테르 변성 실리콘계 유화제-10	화학식 3에서 중합도(y): 200, a/b(E0/PO)=20/30, R ¹⁰ 내지 R ¹³ 은 메틸기, 중량평균분자량: 37,500g/mol, 25°C에서의 점도: 285,000cP인 화합물
폴리옥시에틸렌 글리콜 트리메틸노닐 에테르	중량평균분자량: 550±150g/mol
비이온 유화제-1	제조사: Nippon shokubai, 제품명: Softanol 150(E0의 몰수: 15±2몰%)
비이온 유화제-2	제조사: Nippon shokubai, 제품명: Softanol 300(E0의 몰수: 28±2몰%)

양이온 유화제	세트리모늄 클로라이드 (Cetrimonium chloride)
음이온 유화제	도데실벤젠 설펜산 (Dodecylbenzene sulfonic acid)
방부제	제조사: Rohm and haas, 제품명: KATHON CG
pH 조절제	20중량%의 수산화나트륨 수용액

- [0113] **시험예. 물성 평가**
- [0114] 실시예 및 비교예의 실리콘 에멀전의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표 5에 나타냈다.
- [0115] (1) 유화 유무
- [0116] 제조된 실리콘 에멀전의 유화 유무는 에멀전의 외관에서 상이 분리되지 않고 고르게 분산되었는지로 확인했다.
- [0117] (2) 분산된 입자의 평균 입경
- [0118] Malvern사 Master Size 3000를 사용하여, 실리콘 에멀전 내 분산된 입자의 평균 입경(μm)을 측정하였다.
- [0119] (3) 점도
- [0120] 브룩필드(Brookfield) 점도계 및 헬리패스 스탠드(helipath stand) #93를 사용하여, 실리콘 에멀전을 2.5rpm으로 교반하면서 25℃에서의 점도를 측정하였다.
- [0121] (4) 저장 안정성(상온)
- [0122] 실리콘 에멀전을 25℃ \pm 5℃에 7일 동안 방치하면서 실리콘 에멀전의 외관을 관찰하여 수층과 오일층의 층분리 여부를 판단하여 상온 안정성을 평가하였다.
- [0123] (5) 저장 안정성(고온)
- [0124] 실리콘 에멀전을 50℃ 오븐에 7일 동안 방치하면서 실리콘 에멀전의 외관을 관찰하여 수층과 오일층의 층분리 여부를 판단하여 고온 안정성을 평가하였다.
- [0125] (6) 에탄올 희석 안정성
- [0126] 에탄올을 첨가하여 실리콘 에멀전이 20중량%의 농도가 되도록 희석한 후 정지 상태에서 육안으로 오일 분리 여부, 및/또는 층분리 시점을 확인했다.
- [0127] (7) 디메틸플루오렌(DMF) 희석 안정성
- [0128] 디메틸플루오렌(DMF)을 첨가하여 실리콘 에멀전이 10중량%의 농도가 되도록 희석한 후 정지 상태에서 육안으로 오일 분리 여부, 및/또는 층분리 시점을 확인했다.
- [0129] (8) 물 희석 안정성
- [0130] 물을 첨가하여 실리콘 에멀전이 20중량%의 농도가 되도록 희석한 후 정지 상태에서 육안으로 물 분리 여부, 및/또는 층분리 시점을 확인했다.
- [0131] (9) 내마모성
- [0132] 수성 타입 폴리우레탄 수지(제조사: KCC, 고흡분 30중량%, 점도(25℃) 70cP) 30중량%, 경화제(CX-100_Aziridine) 2중량%, 및 실시예 또는 비교예의 실리콘 에멀전 0.5중량%, 및 물 67.5중량%를 혼합 및 분산하여 수성 폴리우레탄 용액을 제조하였다. 이후 수성 폴리우레탄 용액을 합성 피혁에 두께 10 μm 가 되도록 도포하고, 120℃에서 10분 동안 건조하여 시편을 제조하였다.
- [0133] 이후 테이버 마모 시험기(Taber Abrasion Tester, CS10)를 사용하여 시편을 대상으로 하중 1kg을 3,000회 마모성 시험을 실시한 후 시편 외관의 합성 피혁의 마모 정도를 1 (마모도 높음) 내지 5 (마모도 작음)로 상대 평가하였다.
- [0134] (10) 광택
- [0135] 항목 (9)와 동일한 방법으로 수성 폴리우레탄 용액을 제조한 후 합성 피혁에 도포 및 건조하여 시편을 제조하였다. 이후 시편의 광택을 육안으로 평가하여 1(광택 낮음) 내지 5(광택 높음)로 상대 평가하였다.

표 5

[0137]

	유화 유무	점도 (cP)	입자의 평 균 입경 (μm)	저장 안정성		희석 안정성			내마모성	광택
				상온	고온	에탄올	DMF	물		
실시예 1	0	550,000	5.5	양호	양호	1일	3일	1일	5	5
실시예 2	0	430,000	6.5	양호	양호	1일	2일	1일	5	4
실시예 3	0	640,000	8.2	양호	양호	18시간	1일	16시간	5	4
실시예 4	0	320,000	3.5	양호	양호	1일	20시간	1일	4	4
실시예 5	0	610,000	7.7	양호	양호	1일	1일	16시간	4	4
실시예 6	0	420,000	4.3	양호	양호	18시간	20시간	1일	4	4
실시예 7	0	880,000	8.5	3일	3일	4시간	10시간	4시간	3	4
실시예 8	0	630,000	7.8	6일	양호	10시간	14시간	12시간	4	4
실시예 9	0	490,000	6.5	양호	양호	18시간	10시간	10시간	4	4
실시예 10	0	280,000	3.8	5일	3일	1일	4시간	4시간	4	3
실시예 11	0	550,000	6.7	양호	양호	14시간	6시간	6시간	4	4
실시예 12	0	480,000	5.4	양호	6일	16시간	6시간	10시간	4	4
실시예 13	0	620,000	7.6	5일	2일	6시간	4시간	4시간	3	4
실시예 14	0	430,000	3.8	3일	3일	4시간	20일	4시간	4	3
실시예 15	0	450,000	6.8	3일	4일	6시간	8시간	4시간	4	3
실시예 16	0	590,000	7.2	3일	5일	6시간	2시간	2시간	3	4
실시예 17	0	530,000	6.5	3일	3일	10시간	2시간	4시간	3	4
실시예 18	0	410,000	4.5	4일	5일	2시간	8시간	2시간	3	3
실시예 19	0	760,000	8.2	2일	3일	1시간	8시간	2시간	2	3
실시예 20	0	310,000	3.3	3일	2일	1시간	6시간	1시간	4	2
비교예 1	0	124,000	4.5	2일	2일	즉시 분 리	1일	6시간	1	3
비교예 2	0	950,000	12.1	2일	1일	즉시 분 리	6시간	즉시 분리	3	3
비교예 3	X									
비교예 4	0	520,000	6.7	1일	1일	즉시 분 리	4시간	즉시 분리	3	3
비교예 5	X									

[0139]

표 5에서 보는 바와 같이, 실시예의 조성물은 25℃에서의 점도 및 분산된 입자의 평균 입경이 적절하고, 상온 및 고온에서의 저장 안정성이 우수하며, 에탄올, DMF 및 물에 대한 희석 안정성, 제조된 도막의 광택 및 내마모 성이 우수하였다.

[0140]

반면, 실리콘 겔을 미포함하는 비교예 1은 분산된 점도가 낮고, 에탄올에 대한 희석 안정성 및 제조된 도막의 내마모성이 불량하였고, 하이드록시-말단 폴리실록산을 미포함하는 비교예 2는 분산된 입자의 평균 입경이 10 μm 이상으로 크고, 25℃에서의 점도가 높으며, 고온에서의 저장 안정성, 에탄올 및 물에 대한 희석 안정성이 불량 하였다.

[0141]

또한, 폴리에테르 변성 실리콘계 유화제 대신 폴리옥시에틸렌 글리콜 트리메틸노닐 에테르 유화제를 사용한 비 교예 3, 및 음이온 유화제를 사용한 비교예 5는 유화가 되지 않았으며, 양이온 유화제를 사용한 비교예 4는 상 온 및 고온에서의 저장 안정성, 및 에탄올 및 물에 대한 희석 안정성이 불량하였다.