



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0117563
(43) 공개일자 2017년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/30 (2006.01) C01B 33/146 (2006.01)
C01B 33/149 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09C 1/3081 (2013.01)
C01B 33/146 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7026059

(22) 출원일자(국제) 2016년03월09일
심사청구일자 2017년09월15일

(85) 번역문제출일자 2017년09월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/054971

(87) 국제공개번호 WO 2016/142404
국제공개일자 2016년09월15일

(30) 우선권주장
15158725.0 2015년03월12일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
아크조 노벨 케미칼즈 인터내셔널 비.브이.
네덜란드 엔엘-6824 비엠 아르헬 벨페르베그 76

(72) 발명자
퇴른크로나 안데르스
스웨덴 445 34 보후스 오스박켄 53
헬 피터 다니엘
스웨덴 504 75 보라스 에카스비겐 9
그린우드 피터 해리 요한
스웨덴 413 18 예테보리 바크메스타레곤겐 11

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **메틸실릴 유도화된 실리카 입자, 콜로이드, 제조 방법 및 이를 포함하는 키트**

(57) 요약

본 발명은 메틸실릴 유도화된(derivatised) 실리카 입자를 개시한다. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 가진다. 본 발명은 또한, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카를 개시한다. 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법을 개시한다. 본 발명은 또한, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 코팅용 키트를 개시한다.

(52) CPC특허분류

C01B 33/149 (2013.01)

C09D 5/002 (2013.01)

C01P 2002/86 (2013.01)

C01P 2002/89 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 (derivatised) 실리카 입자.

청구항 2

제1항에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카로서,
상기 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 20 중량% 이상인, 콜로이드 실리카.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 평균 입자 직경이 3 nm 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는, 콜로이드 실리카.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,
상기 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 비표면적이 $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는, 콜로이드 실리카.

청구항 5

메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법으로서,
상기 제조 방법은

- 콜로이드 실리카를 제공하는 단계,
- 상기 콜로이드 실리카를 50°C 내지 90°C의 온도에서 유지시키는 단계,
- 50-90°C의 온도를 유지하면서, 메틸 알콕시실란을, 상기 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 제공하는 양으로 상기 콜로이드 실리카에 첨가하는 단계를 포함하는, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 콜로이드 실리카가 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 아세톤 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,
상기 메틸 알콕시실란이 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란 또는 다이메틸다이에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메틸 알콕시실란이 $0.2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 내지 $2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도 (dosing rate)로 첨가되는 것을 특징으로 하는, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메틸 알콕시실란이 2분이 넘는 기간에 걸쳐 첨가되는 것을 특징으로 하는, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함하는 프라이머 코팅용 키트로서,

상기 제1 팩은 중량%를 기준으로,

- 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 30 중량%) 25 중량% 내지 35 중량%,
- 물 10 중량% 내지 15 중량%,
- 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,
- 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및
- 안료 20 중량% 내지 25 중량%

를 포함하고,

상기 제2 팩은 중량%를 기준으로,

- 메틸 알콕시실란 30 중량% 내지 35 중량%, 및
- 산 0.5 중량% 내지 1 중량%

를 포함하는, 프라이머 코팅용 키트.

청구항 11

제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함하는 탑-코트(top-coat) 코팅용 키트로서,

상기 제1 팩은 중량%를 기준으로,

- 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 40 중량%) 25 중량% 내지 30 중량%,
- 물 10 중량% 내지 15 중량%,
- 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,
- 공용매 5 중량% 내지 15 중량%
- 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및
- 안료 0.1 중량% 내지 15 중량%

를 포함하고,

상기 제2 팩은 중량%를 기준으로,

- 메틸 알콕시실란 35 중량% 내지 45 중량%, 및
- 산 1 중량% 내지 2 중량%

를 포함하는, 탑-코트 코팅용 키트.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 알코올이 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 키트.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 규소 오일이 식용 규소 오일 또는 비-식용 규소 오일 중 하나인 것을 특징으로 하는, 키트.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료가 유기 안료, 무기 안료 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 키트.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산이 아세트산, 포름산, 인산, 염산, 질산, 황산 또는 프로피온산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 키트.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메틸 알콕시실란이 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란 또는 다이메틸다이에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 키트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리카 입자, 상세하게는 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된(derivatised) 실리카 입자에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 프라이머 코팅용 키트 및 탑-코트 코팅용 키트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 콜로이드 실리카는 액체상 중 실리카 입자의 분산액에 관한 것이다. 콜로이드 실리카에서, 실리카 입자의 표면 상의 실라놀기는 헤리되는 경향이 있다. 이러한 헤리는 높은 음전하를 초래한다. 높은 음전하는 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)을 초래하여, 콜로이드 실리카의 겔을 초래한다. 콜로이드 실리카는 실리카 입자 상의 이온 전하의 존재에 의해, 예를 들어 염의 반대 이온에 의해 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)에 대해 안정화된다. 콜로이드 실리카의 pH가 대략 5 내지 7의 범위에 있거나 또는 과량의 염이 첨가된다면, 콜로이드 내 실리카 입자들이 모여서 겔을 형성한다. 정전기적으로 안정화되려는 이들 입자의 성질로 인해, 콜로이드 실리카는 시간 경과에 따라 겔을 형성하는 경향이 있어서 제한된 저장 수명을 가진다. 이는, 콜로이드 실리카가 저장되어야 하는 경우 바람직하지 못하다.

[0003] 비-점착성 코팅과 같은 코팅은 졸-겔 공정으로부터 제조될 수 있다. 졸-겔 공정은 제1 혼합물 내 콜로이드 실리카 내 실리카 입자와 제2 혼합물 내 오르가노알콕시실란의 가수분해 및 축합을 수반할 수 있다. 2개의 혼합물들이 혼합되어 기판에 적용될 수 있으며, 생성된 혼합물은 경화되어, 졸-겔 공정을 통해 상기 기판 상에 코팅

을 형성한다. 이러한 방식으로 제조된 코팅은 종종 세라믹 코팅으로 지칭되고, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅의 대체안으로서 기관(예, 주방용품)의 코팅에 사용된다.

- [0004] Lee 등의 "Coating of methyltriethoxysilane - Modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance" by Lee *et al.* is known from Journal of Sol-Gel Science and Technology 24, pp. 175-180, 2002로부터 알려져 있다. Lee 등의 문헌은, 코팅이, 콜로이드 실리카(Ludox LS, 30 중량%)를 제공하고 이를 적어도 10% 메틸트리에톡시실란(MTES, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{CH}_3$)과 혼합하여 코팅 용액을 형성함으로써 제조된다고 개시하고 있다. 코팅 용액은 기관에 적용되고, 졸-겔 공정을 통해 경화되어, 상기 기관 상에 코팅을 형성한다. 콜로이드 실리카는 시간이 경과함에 따라 겔을 형성하는 경향이 있기 때문에 제한된 저장 수명을 가진다. 더욱이, 코팅 용액은 콜로이드 실리카의 제한된 저장 수명 및 코팅 용액의 pH로 인해 제한된 저장 수명을 가진다. 경화된 코팅은, 콜로이드 실리카가 메틸트리에톡시실란과 완전히 반응하여 코팅을 형성하므로 졸-겔 공정에 더 이상 사용될 수 없다.
- [0005] EP 2048116은 나노-분산액을 개시하고 있다. 상기 나노-분산액은 나노입자, 유기 용매 및 소량의 물을 포함하고, 분산제를 실질적으로 포함하지 않는다. 나노입자는 실리카의 입자일 수 있다. 상기 나노입자는 알킬리알콕시실란으로부터 그래프팅된 유기 표면 기를 포함할 수 있다. 안정한 분산액을 수득하기 위해 나노입자에 첨가된 그래프팅 화합물의 양은 2 중량% 내지 40 중량% 범위이다.
- [0006] WO 2007/104258은 비-점착성 코팅을 개시하고 있다. 비-점착성 코팅은 규소 다이옥사이드의 2개의 주요 구성성분들로부터 제조된다. 하나의 구성성분은 순수한 SiO_2 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카이다. 다른 구성성분은 오르가노알콕시실란이다. 2개의 구성성분들은 혼합되어, 코팅 용액을 형성하고, 이 코팅 용액은 기관에 적용된다. 상기 코팅 용액은 졸-겔 공정에서 가수분해되고 축합되어, 상기 기관 상에 비-점착성 코팅을 형성한다.
- [0007] US 2010/0181322 및 US 2013/014944는 비-점착성 코팅을 개시하고 있다. 비-점착성 코팅은 콜로이드 실리카, 알코올, 안료 및 식용 규소 오일로 된 제1 혼합물을 만듦으로써 제조된다. 제2 혼합물은 메틸트리메톡시실란(MTMS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$) 및 산을 포함한다. 그런 다음, 2개의 상기 혼합물들은 함께 혼합되고, 생성된 혼합물이 기관에 적용된 후 경화되어, 비-점착성 코팅을 형성한다.
- [0008] 모든 경우에, 염의 존재 및/또는 pH로 인해, 콜로이드 실리카는 종종 자가-축합되고 겔을 형성하므로, 제한된 저장 수명을 가진다.
- [0009] 충전제 및/또는 안료 입자가 사용되어야 하는 적용들에서, 이는 추가의 문제점들을 야기한다. 충전제 및/또는 안료 입자는 실리카 입자 및 콜로이드 실리카에 이미 존재하는 염 외에도 부가적인 염을 함유한다. 코팅 적용에서, 충전제 및/또는 안료 입자는 슬러리를 형성하며, 이 슬러리는 실리카 입자 및 생성된 콜로이드 실리카의 안정성에 손상을 주는 pH를 가진다. 과량의 염 및/또는 pH는 콜로이드 실리카로 하여금 급속하게 겔을 형성하도록 한다. 따라서, 생성된 분산액은 감소된 저장 수명을 가진다. 충전제 및/또는 안료 입자가 필요한 적용에서, 공지된 기술은 제한적이다.
- [0010] 더욱이, 유기 안료 입자가 실리카 입자 및 생성된 콜로이드 실리카와 조합되어야 하는 적용에 사용되는 경우, 상기 유기 안료 입자는 종종 물과 함께 분산될 때 상당한 양의 염을 방출한다. 이러한 상당한 양의 염은 콜로이드 실리카의 가속화된 겔화 속도를 초래하고, 따라서 생성물의 저장 수명을 단축시킨다. 이는 착색된 유기 안료인 경우, 상기 착색된 유기 안료가 무기 안료보다 더 많은 양의 염을 방출하는 경향이 있기 때문에 더욱 문제가 된다. 따라서, 안료 입자와 함께 사용되는 경우 개선된 저장 수명을 가진 콜로이드 실리카를 제공하는 것이 요망되고 있다.
- [0011] 더욱이, 제1 혼합물이 제2 혼합물과 혼합되어야 하는 적용에서, 이는 또한, 2개의 혼합물들의 최종 혼합물이, 상기 2개의 혼합물들의 혼합이 겔 형성으로 인해 균일하지 않기 때문에 코팅과 같은 적용에서 감소된 저장 수명을 가짐을 의미한다.
- [0012] 상기 문제점들을 극복하는 개선된 안정성을 가진 실리카 입자 및 콜로이드 실리카를 제공하는 것이 요망되고 있다.
- [0013] 코팅 적용에 사용될 수 있는, 졸-겔 공정을 통해 오르가노알콕시실란과 반응할 수 있는 개선된 안정성을 가진 실리카 입자 및 콜로이드 실리카를 제공하는 것이 요망되고 있다.

[0014] 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)에 대한 취약성이 낮은 개선된 저장 수명을 가진 실리카 입자 및 콜로이드 실리카의 제조 방법을 제공하는 것이 요망되고 있다.

[0015] 상기 문제점들을 또한 극복하는 코팅 적용용 키트, 특히, 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)에 대한 취약성이 낮은 개선된 저장 수명을 가진, 안료와 함께 사용될 수 있는 코팅 적용용 키트를 제공하는 것이 요망되고 있다.

발명의 내용

[0016] 제1 측면에서, 본 발명은 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자에 관한 것이다.

[0017] 추가의 측면에서, 본 발명은 콜로이드 실리카에 관한 것이다. 콜로이드 실리카는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하며, 여기서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 적어도 20 중량%이다.

[0018] 추가의 측면에서, 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 방법은 콜로이드 실리카를 제공하는 단계를 포함한다. 콜로이드 실리카는 50-90°C의 온도에서 유지된다. 50-90°C의 온도를 유지하면서, 메틸 알콕시실란을, 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 제공하는 양으로 상기 콜로이드 실리카에 첨가한다.

[0019] 추가의 측면에서, 본 발명은 프라이머 코팅용 키트에 관한 것이다. 상기 키트는 제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함한다. 제1 팩은 중량%를 기준으로,

[0020] - 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 30 중량%) 25 중량% 내지 35 중량%,

[0021] - 물 10 중량% 내지 15 중량%,

[0022] - 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,

[0023] - 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및

[0024] - 안료 20 중량% 내지 25 중량%

[0025] 를 포함하고,

[0026] 제2 팩은 중량%를 기준으로,

[0027] - 메틸 알콕시실란 30 중량% 내지 35 중량%, 및

[0028] - 산 0.5 중량% 내지 1 중량%

[0029] 를 포함한다.

[0030] 추가의 측면에서, 본 발명은 탑-코트 코팅용 키트에 관한 것이다. 상기 키트는 제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함한다. 제1 팩은 중량%를 기준으로,

[0031] - 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 40 중량%) 25 중량% 내지 30 중량%,

[0032] - 물 10 중량% 내지 15 중량%,

[0033] - 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,

[0034] - 공용매 5 중량% 내지 15 중량%

[0035] - 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및

[0036] - 안료 0.1 중량% 내지 15 중량%

[0037] 를 포함하고,

[0038] 제2 팩은 중량%를 기준으로,

- [0039] - 메틸 알콕시실란 35 중량% 내지 45 중량%, 및
- [0040] - 산 1 중량% 내지 2 중량%
- [0041] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명 및 이의 이점을 완벽하게 이해하기 위해, 하기 상세한 설명을 참조한다.
- [0043] 본원에 개시된 바와 같은 상세한 설명의 다양한 측면 및 구현예들은 본 발명의 구체적인 제조 방식 및 용도를 예시하는 것이며, 청구항 및 상세한 설명을 고려할 때 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아님을 이해해야 한다. 또한, 본 발명의 서로 다른 측면 및 구현예들 유래의 특징들은 본 발명의 서로 다른 측면 및 구현예들 유래의 특징들과 조합될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0044] 제1 측면에서, 본 발명은 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자에 관한 것이다.
- [0045] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 메틸실릴 함량을 $1-6 \mu\text{mol m}^{-2}$, 예컨대 $2-5 \mu\text{mol m}^{-2}$, $2-4 \mu\text{mol m}^{-2}$, $3-4 \mu\text{mol m}^{-2}$ 및 $3-5 \mu\text{mol m}^{-2}$ 의 범위 내에 가질 수 있다. 메틸실릴 함량은 보다 구체적으로는 1, 2, 3, 4, 5 및 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 일 수 있다. 상기 범위는 구체적인 정수로 제한되지 않으며, 상기 범위는 또한 $1.5-5.5 \mu\text{mol m}^{-2}$, $2.5-4.5 \mu\text{mol m}^{-2}$, $3.5-3.75 \mu\text{mol m}^{-2}$, 따라서 $1-6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 의 범위일 수 있음을 이해해야 한다.
- [0046] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는, 고체 상태 교차 편파(solid state cross polarisation)/자기 각도 스피닝(magnetic angle spinning), CP/MAS 및 ^{29}Si -NMR에 의해 실리카 입자의 표면의 Si 원자와 메틸 알콕시실란, 즉 메틸실릴 모이어티의 Si 원자 사이의 실록산 결합을 보여주기 위해 분석된다.
- [0047] 실리카 입자는 상업적으로 입수 가능한 실리카 입자를 포함한다. 실리카 입자는 Clariant사에 의해 판매되는 Klebosol, WR Grace사에 의해 판매되는 Ludox, AkzoNobel사에 의해 판매되는 Bindzil 30/360 및 Bindzil 40/170, Nalco사에 의해 판매되는 Nalco AG 및 Nissan Chemicals사에 의해 판매되는 Snowtex 중 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0048] 추가의 측면에서, 본 발명은 콜로이드 실리카에 관한 것이다. 콜로이드 실리카는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하며, 여기서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 적어도 20 중량%이다. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 적어도 30 중량%일 수 있다. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 적어도 40 중량%일 수 있다. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도가 50 중량%를 넘지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도는 20-50 중량%인 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는, 메틸실릴 유도화되지 않은 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카보다 염에 대해 증강된 안정성을 가진다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는 여전히 반응성이고 불활성이지 않다. 건조 및 경화 시, 이는 자가-축합을 수행하지 않으며, 메틸 알콕시실란과 더 반응하여 기관 상에 코팅을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는, 겔을 초래하는 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)을 받는다 하더라도 그 취약성이 낮다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는 메틸실릴 유도화되지 않은 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카와 비교하여 개선된 저장 수명을 가진다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카의 점도는 12개월의 기간에 걸쳐 유의하게 증가하지 않는 것으로 관찰되었다.
- [0050] 콜로이드 실리카는 액체상 중 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 분산액을 의미한다. 상기 액체상은 실온 및 압력에서 유체상을 의미한다. 액체상은 수성 액체상 또는 유기 액체상일 수 있다. 수성 액체상은, 상기 상이 물을 함유함을 의미한다. 물은 바람직하게는 증류수 및/또는 탈미네랄수이다. 수성 액체상은 또한, 알코올과 같이 물과 혼화성인 액체를 포함할 수 있다. 액체상은, 물, 나트륨 이온(0.2-0.4 중량%) 및 하이드록실 이온(0.1 mM)을 포함한다는 점에서 나트륨 안정화된 것일 수 있다.
- [0051] 액체상은 또한, 안정화 양이온을 포함할 수 있다. 안정화 양이온은 바람직하게는 1 중량% 이하의 양으로 존재

한다. 안정화 양이온은 K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

- [0052] 콜로이드 실리카는 콜로이드 실리카 내 입자 크기 분포(즉, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자)의 높은 상대적 표준 편차를 가질 수 있다. 높은 상대적 표준 편차를 갖는 것은 콜로이드 실리카의 증가된 패키징, 및 코팅에 사용되는 경우 증강되고 보다 균일한 필름-형성 능력을 달성하는 것으로 확인되었다. 입자 크기 분포의 상대적 표준 편차는 평균 입자 크기에 대한 입자 크기 분포의 표준 편차의 비율이다. 콜로이드 실리카 내 입자 크기 분포의 상대적 표준 편차는 바람직하게는 20%보다 높으며, 보다 바람직하게는 30%보다 높고, 보다 더 바람직하게는 약 40%보다 높다.
- [0053] 콜로이드 실리카에서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 비표면적(SA)은 $20-900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 바람직하게는 $80-500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 보다 바람직하게는 $150-400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있다. 상기 비표면적은 *Anal. Chem.*, **1956**, 28 (12), pp 1981-1983에서 개시된 바와 같이 "시어즈 적정(Sears Titration)"에 의해 측정된다.
- [0054] 콜로이드 실리카에서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 평균 입자 직경은 3-150 nm, 바람직하게는 5-30 nm, 보다 더 바람직하게는 7-22 nm일 수 있다. 평균 입자 직경은 식: 평균 입자 직경 = $2730/SA$ 에 따라 측정되며, 여기서, SA는 상기 언급된 바와 같이 비표면적이다.
- [0055] 콜로이드 실리카 내 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 평균 입자 직경 및 비표면적이 실리카 입자의 표면 변형에 의해 영향을 받지 않음을 주지해야 한다.
- [0056] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카의 S-값은 바람직하게는 20-100, 보다 바람직하게는 30-95, 보다 바람직하게는 50-90, 가장 바람직하게는 60-85이다. 이들 보다 바람직한 범위 내에서 S-값을 갖는 것은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카의 안정성을 개선하는 것으로 확인되었다. S-값은 콜로이드 실리카 입자의 집합 범위, 즉 집합도(degree of aggregation) 및/또는 마이크로겔 형성을 특징화한다. S-값은 Iler, R.K. & Dalton, R.L; *J. Phys. Chem.* 60 (1956), pp. 955-957에 따라 측정된다.
- [0057] 추가의 측면에서, 본 발명은 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 방법은 콜로이드 실리카를 제공하는 단계를 포함한다. 콜로이드 실리카는 50-90°C의 온도에서 유지된다. 50-90°C의 온도를 유지하면서, 메틸 알콕시실란을, 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 제공하는 양으로 상기 콜로이드 실리카에 첨가한다.
- [0058] 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 가진 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 콜로이드 실리카의 제공을 기반으로 콜로이드 형태임을 이해해야 한다.
- [0059] 본 방법에 의해, 겔의 형성을 초래하는 실리카 입자간 실록산 결합(자가-축합)을 수행하지 않는, 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 가진 실리카 입자 및 이의 콜로이드를 제조할 수 있다. 메틸실릴 함량이 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위보다 높은 경우, 생성된 콜로이드 실리카가 겔을 형성하는 것으로 관찰되었다.
- [0060] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 메틸 알콕시실란을 이용한 실리카 입자의 표면 변형에 의해 적합하게 형성된다. 즉, 실리카 입자는 메틸 알콕시실란과의 반응에 의해 상기 입자의 표면 상에 메틸실릴기가 있도록 적합하게 유도화된다. 따라서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 적합하게는, 실리카 입자의 표면의 Si 원자와 메틸 알콕시실란, 즉 메틸실릴 모이어티의 Si 원자 사이에 적합하게 형성된 실록산 결합을 가진다.
- [0061] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에서, 콜로이드 실리카는 전술한 바와 같이 액체상 중 실리카 입자 으 분산액을 의미한다. 수성 액체상은 또한, 유기 용매를 포함할 수 있다. 유기 용매로는, 저급 알코올(예컨대 에탄올, 메탄올, 이소프로판올), 아세톤 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 유기 용매는 콜로이드 실리카 내 실리카 입자와 메틸 알콕시실란의 상 접촉을 개선하고, 따라서 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 속도를 개선한다. 유기 용매는 수성 액체상의 1-20 중량%의 양, 보다 바람직하게는 1-10 중량%의 양, 보다 더 바람직하게는 1-5 중량%의 양으로 존재한다. 유기 용매가 수성 액체상의 1-5 중량%의 양으로 존재하는 경우, 이는, 콜로이드 실리카 내 실리카 입자와 메틸 알콕시실란의 상 접촉을 유지하면서도 상기 방법에서 휘발성 유기 구성 성분의 양을 감소시킨다.
- [0062] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에서, 실리카 입자는 콜로이드 실리카 내에 바람직하게는 15-80 중

량%, 바람직하게는 25-65 중량%, 보다 더 바람직하게는 30-55 중량%의 양으로 존재한다. 실리카 입자의 함량이 높을수록, 생성된 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 콜로이드는 더욱 더 농축된다. 콜로이드 실리카 내 실리카 입자 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 실리카 입자의 고체 함량이 너무 높게 되며, 이는 실리카 입자의 표면에 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 실리카 입자의 안정성 및/또는 균일한 제조에 있어서 문제를 야기한다.

- [0063] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에서, 콜로이드 실리카에 존재하는 실리카 입자는 상업적으로 입수 가능한 실리카 입자를 포함한다. 상기 실리카 입자는 Clariant사에 의해 판매되는 Klebosol, WR Grace사에 의해 판매되는 Ludox, AkzoNobel사에 의해 판매되는 Bindzil 30/360 및 Bindzil 40/170, Nalco사에 의해 판매되는 Nalco AG 및 Nissan Chemicals사에 의해 판매되는 Snowtex 중 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0064] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 제조 방법에서, 콜로이드 실리카의 pH는 1-13, 바람직하게는 6-12, 보다 더 바람직하게는 약 7.5-11이다. 요망되는 pH는, 당업계에 알려진 바와 같이 산 또는 염기를 콜로이드 실리카에 첨가함으로써 달성된다.
- [0065] 온도는 예를 들어, 실험실에서 사용되는 종래의 열판 교반기에 의해 유지된다. 콜로이드 실리카의 온도는 60-80°C에서 유지될 수 있다. 콜로이드 실리카의 온도는 70°C에서 유지될 수 있다.
- [0066] 콜로이드 실리카에 첨가되는 메틸 알콕시실란은 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란 또는 다이메틸다이에톡시실란 중 하나로부터 선택된다. 순수한 메틸 알콕시실란이 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 보다 신속한 형성을 보장하므로, 메틸 알콕시실란이 순수한 상태로(용해되지 않은 상태로) 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0067] MTES로도 알려져 있는 메틸트리에톡시실란(CAS No. 2031-67-6)은 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 를 지칭한다. MTMS로도 알려져 있는 메틸트리메톡시실란(CAS No. 1185-55-3)은 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 를 지칭한다. DMDDES로도 알려져 있는 다이메틸다이에톡시실란(CAS No. 78-62-6)은 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 를 지칭한다.
- [0068] 콜로이드 실리카에 첨가되는 메틸 알콕시실란은 메틸트리에톡시실란인 것이 바람직하다. 메틸트리에톡시실란은 독성인 메탄올을 생성하지 않는다.
- [0069] 콜로이드 실리카에의 메틸 알콕시실란의 첨가는 바람직하게는 콜로이드 실리카의 교반과 함께 수행된다. 상기 교반은 온도를 유지시키기도 하는 열판 교반기에 의해 제공될 수 있다. 바람직하게는, 상기 교반은 본 방법 전체 동안 일정하다. 이러한 단계 동안, 온도는 60-80°C에서 유지될 수 있으며, 상기 온도는 70°C에서 유지될 수 있다.
- [0070] 메틸 알콕시실란은 바람직하게는, 당업계에 알려진 주사기 펌프를 사용하여 콜로이드 실리카에 첨가되어, 변함 없이 조절된 첨가를 보장한다. 메틸 알콕시실란은 격막(septum) 및 바늘을 통해 첨가되어, 증발을 피하고 임의의 원하지 않는 부반응을 방지할 수 있다.
- [0071] 메틸 알콕시실란은 $0.2\text{-}2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도(dosing rate)로 첨가될 수 있다. 메틸 알콕시실란은 $0.5\text{-}2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도로 첨가될 수 있다. 투입 속도는 메틸 알콕시실란의 (전술한 바와 같은) 비표면적 및 물 양을 기반으로 보편적인 일반 지식에 의해 계산될 수 있다. 메틸 알콕시실란이 $0.5\text{-}2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도로 첨가되는 경우 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 형성은, 투입 속도가 $0.2\text{-}2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 인 경우보다 더 빠르게 진행된다. 메틸 알콕시실란이 $0.5\text{-}2 \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란/ $(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도로 첨가되는 경우, 생성된 콜로이드 실리카가 불투명한 채로 남아 있었으며 줄-겔을 형성하지 않는 것으로 확인되었다.
- [0072] 메틸 알콕시실란이 2분이 넘는 기간에 걸쳐 첨가되는 것이 바람직하다. 메틸 알콕시실란이 2분 이내에 첨가되는 경우, 혼합물이 줄-겔을 거의 즉시 형성한 것으로 관찰되었다.
- [0073] 모든 경우에, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 콜로이드는 여과에 의해 수집될 수 있다. 여과는 5 미크론의 필터를 이용하여 수행될 수 있으나; 2 미크론 또는 1 미크론의 필터 또한 사용될 수 있다.
- [0074] 추가의 측면에서, 본 발명은 프라이머 코팅용 키트에 관한 것이다. 상기 키트는 제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함한다. 제1 팩은 중량%를 기준으로,

- [0075] - 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 30 중량%) 25 중량% 내지 35 중량%,
- [0076] - 물 10 중량% 내지 15 중량%,
- [0077] - 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,
- [0078] - 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및
- [0079] - 안료 20 중량% 내지 25 중량%
- [0080] 를 포함하고,
- [0081] 제2 팩은 중량%를 기준으로,
- [0082] - 메틸 알콕시실란 30 중량% 내지 35 중량%, 및
- [0083] - 산 0.5 중량% 내지 1 중량%
- [0084] 를 포함한다.
- [0085] 추가의 측면에서, 본 발명은 탑-코트 코팅용 키트에 관한 것이다. 상기 키트는 제1 팩 및 제2 팩을 별개의 파트로서 포함하는 2-팩 시스템을 포함한다. 제1 팩은 중량%를 기준으로,
- [0086] - 실리카 입자의 표면 상에 $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 내지 $6 \mu\text{mol m}^{-2}$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 (적어도 40 중량%) 25 중량% 내지 30 중량%,
- [0087] - 물 10 중량% 내지 15 중량%,
- [0088] - 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,
- [0089] - 공용매 5 중량% 내지 15 중량%
- [0090] - 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%, 및
- [0091] - 안료 0.1 중량% 내지 15 중량%
- [0092] 를 포함하고,
- [0093] 제2 팩은 중량%를 기준으로,
- [0094] - 메틸 알콕시실란 35 중량% 내지 45 중량%, 및
- [0095] - 산 1 중량% 내지 2 중량%
- [0096] 를 포함한다.
- [0097] 프라이머 코팅용 키트 및 탑-코트 코팅용 키트에서 제1 팩에 대한 키트는, 특히 염이 주로 안료로부터 유래되는 적용, 예컨대 내고온성 코팅 적용에 사용되는 경우, 비-메틸실릴 유도화된 실리카 입자와 비교하여 증가된 저장 수명을 나타낸다. 6개월의 기간에 걸친 점도의 상대적인 증가는 본 발명에 따른 제1 팩용 키트의 경우 10% 미만인 것으로 확인되었다.
- [0098] 혼합되고 줄-겔 공정을 통해 경화되는 경우 제1 팩용 키트 또는 탑-코트 코팅용 키트에 따라 기관에 적용되는 경우 단일층 코팅은 350-400°C의 온도에 대해 안정하고 원상 회복적(resilient)이다.
- [0099] 프라이머 코팅용 키트란, 상기 프라이머 코팅용 키트가 기관에 직접 적용되어야 함을 의미한다.
- [0100] 탑-코트 코팅용 키트란, 상기 탑-코트 코팅용 키트가 프라이머 코팅에 적용되어야 함을 의미한다.
- [0101] 프라이머 코팅용 키트는 기관에 단일층 코팅을 제공하는 데 사용될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 탑-코트 코팅용 키트는 기관에 단일층 코팅을 제공하는 데 사용될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 대안적으로, 프라이머 코팅용 키트는 기관에 단일층 코팅을 제공하는 데 사용될 수 있고, 상기 단일층 코팅 위에 탑-코트 코팅용 키트가 적용되어, 하기 실시예에서 언급되는 바와 같이 이중층 코팅 시스템이 형성된다.
- [0102] 프라이머 코팅용 키트 및 탑-코트 코팅용 키트에서, 제1 팩(들)용 구성성분들은 별도로 있거나 또는 예비혼합될 수 있음을 이해해야 한다. 프라이머 코팅용 키트 및 탑-코트 코팅용 키트에서, 제2 팩(들)용 구성성분들은 별

도로 있거나 또는 예비혼합될 수 있음을 이해해야 한다. 각각의 경우, 각각의 코팅이 형성되어야 할 때, 제1 팩(들)용 구성성분들은 제2 팩(들)용 구성성분들과 혼합된다.

- [0103] 프라이머 코팅용 키트 및 탑-코트 코팅용 키트로 형성된 이중층 코팅은 기관에 적용되고 경화되는 경우 증강된 물리적 특성, 예컨대 증가된 펜슬 경도(코팅 경도), 기관에의 개선된 점착성, 증가된 내스크래치성(즉, 내침투성), 내마모성 및 비-점착성을 나타낸다. 서로 다른 특성들의 결과는, 이중층 코팅에 비-메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 이용하는 키트 조성물과 비교하여 본 발명에 따른 키트 조성물을 사용할 때의 이득을 가리킨다.
- [0104] 본 발명에 따른 키트 조성물은 이러한 조성물이 적용되는 특정한 기관에 제한되지 않는다. 사용되는 기관은 최종 적용을 기반으로 한다. 상기 기관은 빌딩, 예컨대 강철, 스테인리스강, 알루미늄 및 알루미늄 합금 및 벽돌로 제작된 외벽 패널에 사용될 수 있는 금속성 구성성분 및 비금속성 구성성분을 포함한다. 다른 기관은 교통 및 운송 수단, 및 이들의 부품들일 수 있다. 다른 기관은 상업용, 산업용 및 연구용 장비, 장치 및 기계일 수 있다. 다른 지지체는 가정용 물품 및 장비, 예컨대 전자 제품, 조리 기구, 취사도구, 용기, 세라믹, 날붙이류, 및 게임, 스포츠 및 레저용 보조기구일 수 있다. 다른 기관은 내고온성이 필요한 적용을 포함한다.
- [0105] 프라이머 코팅용 키트는 전형적으로, 보다 착색된 코팅을 제공하기 위해 더 많은 안료를 함유하며, 한편 탑-코트 코팅용 키트는 안료를 적게 함유하여 깨끗하거나 투명함을 유지해야 한다.
- [0106] 콜로이드 실리카는, 전술한 바와 같이 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카 유형을 포함한다.
- [0107] 물은 탈미네랄수 또는 비-탈미네랄수일 수 있다.
- [0108] 알코올은 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0109] 산은 아세트산, 포름산, 인산, 염산, 질산, 황산 및 프로피온산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 제1 팩 및 제2 팩 유래의 가수분해성 출발 화합물의 가수분해 및 축합은 졸-겔 공정에 의해 발생한다. 졸-겔 공정에서, 가수분해성 화합물은, 촉매로서 작용하는 산의 존재 하에 물에 의해 가수분해된다. 산성 가수분해 및 축합은 바람직하게는 산을 이용하여 달성되는 pH 1-3에서 수행된다. 탑-코트 코팅용 코팅 조성물의 제조 또한, 산성 촉매작용에 의해 수행된다.
- [0110] 졸-겔 공정에 대한 추가의 상세한 사항은 예를 들어 Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing, Academic Press, (1990), C. J. Brinker, G. W. Scherer에 기재되어 있다.
- [0111] 규소 오일은 바람직하게는 0.5-1 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.75-1 중량%의 양으로 존재하며, 이들 범위에서 사용되는 경우 상기 규소 오일은 텍스처(더 매끄럽게) 및/또는 비-점착성을 개선하며 및/또는 코팅의 내구성을 개선한다. 규소 오일은 규소 오일들의 혼합물일 수 있다. 규소 오일은 페닐 규소, 메틸-페닐 규소 및 메틸 규소일 수 있다. 규소 오일은 식용 규소 오일일 수 있으며, 특히 식용 메틸-페닐 규소 및 메틸 규소로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비-식용 오일용인 메틸-페닐 규소 오일은 WACKER사로부터 상표명 WACKER SILICONOL AP150 및 DOW CORNING사로부터 상표명 DOW CORNING 550 유체 하에 입수될 수 있다. 식용 오일용인 메틸-페닐 규소 오일은 WACKER ARM사로부터 입수될 수 있다. 메틸 규소 오일로서, RHODIA사로부터 상표명 RHODIA 47 V350 하의 오일, WACKER사의 오일 WACKER 200 유체 또는 TEGO사의 TEGO ZV 9207 오일이 사용될 수 있으며, 이들은 식용 메틸규소 오일이다. 규소 오일은 Bluesil FLD 47일 수 있다.
- [0112] 공용매는, 구성성분들이 혼합될 때 각각의 제1 팩 내의 안료의 침투 및/또는 용매화를 돕기 위해 사용된다. 공용매는 바람직하게는 부틸글리콜이다.
- [0113] 안료는 코팅층의 요망되는 색상 및/또는 텍스처를 달성하기 위한 유기 안료, 무기 안료 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있다. 유기 안료는 서로 다른 색상들의 어레이에 서로 다른 색소강화(intensifiers)를 제공하는 이점을 제공한다. 유기 안료는, 상기 유기 안료가 승온에서 분해되는 경향이 있기 때문에 보다 낮은 온도를 이용하는 적용(예, 페인트)에 바람직하다. 무기 안료는, 상기 무기 안료가 보다 높은 온도에서 안정하고 이러한 온도에서 불활성이기 때문에 더 높은 온도를 이용하는 적용(예, 내열 및 내화 적용)에 바람직하다. 따라서, 최종 적용에 따라, 유기 안료 및 무기 안료가 이에 맞게 선택될 수 있다. 안료는 티타늄 다이옥사이드, 구리-크롬-망간 혼합된 옥사이드, 철 옥사이드, 카본 블랙, 피랄렌 레드(pyrallene red), 알루미늄실리케이트, 금속 플레이크, 특히 알루미늄 플레이크로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0114] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 설명된다.
- [0115] **실시예**
- [0116] 1. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자 및 이의 콜로이드 실리카의 제조
- [0117] Bindzil 30/360 또는 Bindzil 40/170 형태의 실리카 입자를 출발 물질로서 선택하였다.
- [0118] 수 중 Bindzil 30/360 30 중량%이며, pH가 약 10이고, $360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 기준으로 콜로이드 실리카 입자 크기가 7 nm인 콜로이드 실리카를 제조하였다. 수 중 Bindzil 40/170 40 중량%이며, pH가 약 9-10이고, $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 기준으로 콜로이드 실리카 입자 크기가 7 nm인 콜로이드 실리카를 제조하였다.
- [0119] 각각의 콜로이드 실리카를 자기 교반기 상의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 70°C의 온도를 유지시켰다.
- [0120] 메틸 알콕시실란을 70°C의 일정한 온도에서 주사기 펌프를 통해 상기 콜로이드 실리카에 일정하게 교반하면서 투입하였다. 메틸 알콕시실란을 격막 및 바늘을 통해 3-목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 상기 3-목 둥근 바닥 플라스크를 밀봉한 채로 두었다.
- [0121] 제1 실험에서, 메틸 알콕시실란을 $2 \text{ } \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란 $/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도로 첨가하였다. 제2 실험에서, 메틸 알콕시실란을 $0.5 \text{ } \mu\text{mol}$ 메틸 알콕시실란 $/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 의 투입 속도로 첨가하였다.
- [0122] 메틸 알콕시실란을 2분 초과와 투입 속도로 첨가하였다.
- [0123] 제1 실험에서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 실리카 입자의 표면 상에 $1 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ 의 메틸실릴 함량을 가진다.
- [0124] 제2 실험에서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 실리카 입자의 표면 상에 $4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ 의 메틸실릴 함량을 가진다.
- [0125] 제1 실험 및 제2 실험으로부터, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 콜로이드를 여과 후 여과물로부터 수집하였다. 여과를 5 미크론의 필터를 이용하여 수행하였다.
- [0126] 메틸실릴 유도화된 실리카 입자 샘플로 된 콜로이드 샘플을 액체 질소를 이용하여 동결시키고, 동결-건조기에 밤새 놓아 두었다. 상기 샘플을 고체 상태 ^1H 및 CP/MAS ^{29}Si NMR 분광법에 의해 분석하였다. ^1H NMR 스펙트럼은 샘플 내 실란 화학종의 존재를 보여주었고, ^{29}Si NMR 스펙트럼은 실리카 입자 표면에 대한 실란 변형의 공유 부착을 보여주었다.
- [0127] NMR 측정을, ^1H (600 MHz) 및 ^{29}Si (119 MHz)에 맞춰 조정된 3.2 mm 이중 공명 프로브가 장착된 14.1 T Varian Inova 상에서 수행하였다. 상기 실험들을 298 K에서 수행하였고, 로터(rotor)를 15 kHz의 매직 각도(magic angle)에서 회전시켰다.
- [0128] ^1H 스펙트럼을 90° 펄스 및 20초의 반복 지연을 사용하여 기록하였다. $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ CP 스펙트럼을 10 ms의 접촉 시간 및 3초의 반복 지연을 사용하여 기록하였다.
- [0129] CP/MAS ^{29}Si NMR 스펙트럼은, 메틸실릴이 실리카 입자의 표면에 공유 부착됨을 보여주었고, ^1H 스펙트럼은 메틸실릴기의 존재를 입증해 주었다.
- [0130] 2. 열 안정성 시험
- [0131] NaCl 용액(12 중량%) 중 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카의 안정성 분석을 수행하였다. 본 연구는 서로 다른 NaCl 농도를 가진 다양한 콜로이드 실리카들의 겔 시간을 평가하였다.
- [0132] 안정성 분석을, 메틸실릴 유도화된 실리카를 포함하는 콜로이드 실리카 5부 및 서로 다른 농도의 NaCl 용액 1부를 이용하여 수행하였다. 메틸실릴 유도화된 실리카를 포함하는 콜로이드 실리카를 자기 교반기가 있는 비커에 넣었으며, 이를 모든 실험들에서 일정한 속도로 교반시켰다. NaCl 용액 1부를 첨가하였을 때 시계를 작동시키기 시작했으며, 메틸실릴 유도화된 실리카를 포함하는 콜로이드 실리카가 겔로 변하였을 때 시계를 멈췄다. 겔

형성은 자기 교반기가 더 이상 교반하지 않을 때 발생하는 것으로 여겨졌다. 표 1은 다양한 NaCl 농도에 대해서로 다른 정도의 메틸실릴 유도화된 실리카를 포함하는 다양한 콜로이드 실리카들의 겔 시간의 결과를 분 단위로 보여준다.

표 1

용액 중 NaCl 농도(중량%)	콜로이드 실리카 20 중량% 중 실리카 입자의 표면 상의 메틸실릴 함량				
	1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
1.67	150 분	> 450 분	> 480 분	90 분	
2	60 분	270 분	360 분	50 분	8 분
8.33	1.7 분	2.8 분	1.7 분	1.3 분	

[0133]

[0134]

결과는, 본 발명에 따른 콜로이드 실리카가 실리카 입자의 표면 상에 2-3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 범위의 메틸실릴 함량을 갖는 경우, 이는, 메틸실릴 함량이 각각 1 및 4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인 경우보다 NaCl(즉, 겔화)에 대해 약간 더 안정함을 확인시켜 준다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는 2 μmol 메틸실릴 / m^2 에 대해 360분의 겔 시간을 가지며, 메틸실릴 유도화되지 않은 콜로이드 실리카와 비교 시 8분의 겔 시간과 비교하여, NaCl 용액에서 상당히 더 안정하다.

[0135]

결과는, 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카가, 동일한 비표면적 및 실리카 농도를 가진 메틸실릴 유도화되지 않은 콜로이드 실리카보다 염에 대해 45배 더 안정함을 언급하고 있다.

[0136]

본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는 염 용액에서 더 안정하고, 따라서 안료 및 충전제 입자를 함유하는 혼합물에서 안정하다 - 실시예 4를 참조한다.

[0137]

메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도가 적어도 20 중량%인 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카는 메틸실릴에 의해 유도화된 직후 안정한 것으로 확인되었다. 이의 점도는 표 2에 나타낸 바와 같이 12개월의 기간에 걸쳐 유의하게 증가하지 않는 것으로 관찰되었다. 브룩필드 점도를 회전 점도계(Brookfield rotational viscometer)를 이용하여 측정하였다.

표 2

메틸실릴을 이용한 표면 변형($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	초기 점도(cP)	12 개월 후 점도(cP)
1.00	5.8	5.7
2.00	6.0	5.5
3.00	6.4	6.1
4.00	6.1	6

[0138]

[0139]

메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 농도가 각각의 콜로이드에서 적어도 30 중량% 또는 적어도 40 중량%인 경우, 점도가 12개월의 기간에 걸쳐 유의하게 증가하지 않는 것으로 관찰되었다.

[0140]

3. 콜로이드 실리카 유도체의 졸-겔 형성 특성

[0141]

본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카가 코팅 적용에 사용될 수 있는지, 즉, 졸-겔 공정에서 오르가노알콕시실란과 추가로 반응하여 코팅을 형성할 수 있는지 알아보기 위해, 필름 형성 특성을 분석하여, 기판에 코팅되었을 때 유의한 졸-겔 반응(즉, 자가-축합)이 발생하지 않는지 확인하였다.

[0142]

필름 어플리케이터를 사용하여, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카로 된 필름을 제조

하였다. 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 포함하는 콜로이드 실리카(20 중량%, 30 중량% 및 40 중량%)로 된 습식 필름(200 μm)을 3개의 실험에서 유리 기판에 적용하였다. 각각의 경우, 유리 기판의 크기는 3x100x200 mm 이었다. 그런 다음, 각각의 유리 기판을 160°C에서 10분 동안 경화시켰다. 건조 및 냉각 후, 생성된 분말형 필름이 형성되었음을 발견하였다. 분말형 필름은 손가락에 의해 상기 유리 기판으로부터 쉽게 닦여졌다. 이들 결과는, 졸-겔 반응(즉, 자가-축합)이 발생하지 않고, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자(및 이의 콜로이드)가 졸-겔 공정에서 오르가노알콕시실란과 더 반응하여 상기 졸-겔 공정을 통해 코팅을 형성할 수 있음을 가리킨다.

4. 착색 적용에서의 안정성

배경기술에서 주지한 바와 같이, 졸-겔 방법을 통해 콜로이드 실리카를 사용하여 제조되는 코팅은 종종 서로 다른 색상(안료)들을 필요로 한다.

그러나, 사용되는 안료는 수성 매질에 분산된 경우 상당한 양의 염을 방출한다. 콜로이드 실리카의 존재 하에 수성 매질 내에서의 염의 방출은 슬러리의 가속화된 겔화를 유도하고, 따라서 저장 수명을 단축시킨다.

대조군 실험으로서, 내고온성 코팅의 형성을 위한 혼합물을, 하기에 따라 유기 안료 및/또는 유기 안료의 첨가에 의해 콜로이드 실리카 Bindzil 9950을 이용하여 제조하였다:

- Bindzil 9950(40%)의 콜로이드 실리카 25 중량% 내지 35 중량%,
- 탈미네랄수 10 중량% 내지 15 중량%,
- 알코올 1 중량% 내지 5 중량%,
- 규소 오일 0.1 중량% 내지 2 중량%; 및
- 안료 20 중량% 내지 25 중량%.

상기 혼합물은, 슬러리의 저장 수명을 확인하기 위한 가속화된(승온에서의) 졸-겔 시험에서 2-3주 동안만 지속되었다.

대조군 실험을 반복하였으나, Bindzil 9950을, 실리카 입자의 표면 상에 1, 2, 3, 4, 5 및 6 $\mu\text{mol m}^{-2}$ 의 메틸실릴 함량을 갖는 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자(Bindzil 40/170)의 샘플로 대체하였다. 이들 혼합물의 저장 수명은 7주를 초과하였다. (메틸 알콕시실란 및 산과의 반응에 의한) 내고온성 코팅의 제조에 사용되는 경우, 코팅은 매트한(matt) 외양을 가졌다.

대조군 실험을 반복하였으나, Bindzil 9950을, 실리카 입자의 표면 상에 1, 2, 3, 4, 5 및 6 $\mu\text{mol m}^{-2}$ 의 메틸실릴 함량을 갖는 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자의 샘플로 대체하였다. 이들 혼합물의 저장 수명은 7주를 초과하였다. (메틸 알콕시실란 및 산과의 반응에 의한) 내고온성 코팅의 제조에 사용되는 경우, 코팅은 번들거리는 외양을 가졌다.

5. 이중층 코팅 및 이의 특성

본 발명에 따른 Bindzil 30/360(exp270/5-8) 및 Bindzil 40/170(exp270/1-4)의 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 이중층 코팅의 제조를 위해 본 발명에 따른 키트 조성물에 사용하였다. Bindzil 30/360 및 Bindzil 40/170의 비-메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 대조군으로서 사용하였다. 표 3을 참조한다.

표 3

콜로이드 실리카	변형 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	메틸 트리에톡시 (g/kg)	함량 SiO_2 (%)	함량 MTES (%)
Bindzil 30/360	0	0	30.00%	0.00%
exp270/5	1	19.3	29.43%	1.89%
exp270/6	2	38.5	28.89%	3.71%
exp270/7	3	57.8	28.36%	5.46%
exp270/8	4	77	27.86%	7.15%
Bindzil 40/170	0	0	40.00%	0.00%
exp270/1	1	12.1	39.52%	1.20%
exp270/2	2	24.2	39.05%	2.36%
exp270/3	3	36.4	38.60%	3.51%
exp270/4	4	48.5	38.15%	4.63%

[0157]

[0158]

이중층 코팅(층 1 및 층 2)을 위한 키트 조성물은 표 4에 열거되어 있으며, 표 3에 나타난 바와 같이 실리카 입자를 기반으로 하고 있다. 파트 A는 제1 팩을 지칭하고, 파트 B는 제2 팩을 지칭함을 이해해야 한다.

표 4

층 1 - 착색된 졸-겔 - '프라이머'		
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 (30%)	29
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303T	20
파트 B	MTES	35
	포름산	0.5
	총합	100
층 2 - 깨끗한/투명한 졸-겔 - '탑-코트'		
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 (40%)	30
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	40
	아세트산	2
	총합	100

[0159]

[0160]

비-메틸실릴 유도화된 실리카 입자와 메틸실릴 유도화된 실리카 입자를 비교하기 위해, 각각의 시험 시리즈는 참조를 함유하였으며, 여기서는 비-메틸실릴 유도화된 실리카 입자가 사용되었다. 참조 제형에서, 파트 B 내 메틸 알콕시실란(MTES)의 양을 다소 증가시켜, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자에 첨가되는 메틸 알콕시실란(MTES)에 대해 보상하였다.

[0161]

최종 혼합물(파트 A+B)에서, 각각의 제형 내 메틸 알콕시실란(MTES)의 총 양은 일정하게 유지되어 있다(표 5 내지 표 7 참조).

[0162]

이중층 코팅의 제조를 위한 키트 조성물에 대한 다양한 이중층 코팅들의 서로 다른 시리즈(시리즈 1, 2 및 3)를 표 5 내지 표 7에 따라 제조하였다.

표 5

시리즈 1		
Bindzil 30/360 을 기반으로 한 프라이머		
Bindzil 40/170 을 기반으로 한 탑-코트		
A	프라이머/REF 30	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 30/360	29
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	35
	포름산	0.5
	총합	100
B	탑-코트/REF 40	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 40/170	30
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	40
	아세트산	2
	총합	100
A1	프라이머/exp270_5	

[0163]

	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/5	29.56
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	34.44
	포름산	0.5
	총합	100
B1	탑-코트/exp270_1	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/1	30.36
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	39.64
	아세트산	2
	총합	100
A2	프라이머/exp270_6	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/6	30.11
	물	10
	이소프로판올	4.5

[0164]

	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	33.89
	포름산	0.5
	총합	100
B2	탑-코트/exp270_2	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/2	30.72
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	폴로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	39.28
	아세트산	2
	총합	100
A3	프라이머/exp270_7	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/7	30.68
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	33.32
	포름산	0.5

[0165]

	총합	100
B3	탑-코트/exp270_3	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/3	31.08
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	38.92
	아세트산	2
	총합	100
A4	프라이머/exp270_8	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/8	31.22
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	32.78
	포름산	0.5
	총합	100
B4	탑-코트/exp270_4	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/4	31.45

[0166]

	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MES	38.55
	아세트산	2
	총합	100

[0167]

표 6

시리즈 2		
<u>Bindzil 30/360</u> 을 기반으로 한 프라이머		
<u>Bindzil 30/360</u> 을 기반으로 한 탑-코트		
A	프라이머/REF B30	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 30/360	29
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	35
	포름산	0.5
	총합	100
C	탑-코트 /REF B30	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 30/360	40
	물	0
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	40
	아세트산	2
	총합	100
A1	프라이머/exp270_5	

[0168]

	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/5	29.56
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	34.44
	포름산	0.5
	총합	100
C1	탐-코트 /exp270_5	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/5	40.77
	물	0
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	39.23
	아세트산	2
	총합	100
A2	프라이머/exp270_6	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/6	30.11
	물	10
	이소프로판올	4.5

[0169]

	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	33.89
	포름산	0.5
	총합	100
C2	탑-코트 /exp270_6	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/6	41.54
	물	0
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	38.46
	아세트산	2
	총합	100
A3	프라이머/exp270_7	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/7	30.68
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	33.32
	포름산	0.5

[0170]

	총합	100
C3	탑-코트/exp270_7	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/7	42.31
	물	0
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	폴로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	37.69
	아세트산	2
	총합	100
A4	프라이머/exp270_8	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/8	31.22
	물	10
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	32.78
	포름산	0.5
	총합	100
C4	탑-코트 /exp270_8	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/8	43.08

[0171]

	물	0
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	36.92
	아세트산	2
	총합	100

[0172]

표 7

시리즈 3		
Bindzil 40/170 을 기반으로 한 프라이머		
Bindzil 40/170 을 기반으로 한 탑-코트		
D	프라이머/REF B40	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 40/170	21.75
	물	17.25
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	35
	포름산	0.5
	총합	100
B	탑-코트/REF B40	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	콜로이드 실리카 Bindzil 40/170	30
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	40
	아세트산	2
	총합	100
D1	프라이머/exp270_1	

[0173]

	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/1	22.01
	물	17.25
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	34.74
	포름산	0.5
	총합	100
B1	탑-코트/exp270_1	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/1	30.36
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	39.64
	아세트산	2
	총합	100
D2	프라이머/exp270_2	
	구성성분	중량 (g)

[0174]

파트 A	Bindzil exp270/2	22.28
	물	17.25
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	34.47
	포름산	0.5
	총합	100
B2	탑-코트/exp270_2	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/2	30.72
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	폴로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	39.28
	아세트산	2
	총합	100
D3	프라이머/exp270_3	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/3	22.54

[0175]

	물	17.25
	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	34.21
	포름산	0.5
	총합	100
B3	탑-코트/exp270_3	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/3	31.08
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	38.92
	아세트산	2
	총합	100
D4	프라이머/exp270_4	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/4	22.8
	물	17.25

[0176]

	이소프로판올	4.5
	Bluesil FLD 47V50	1
	Bayferrox Schwarz 303 T	20
파트 B	MTES	33.94
	포름산	0.5
	총합	99.99
B4	탑-코트/exp270_4	
	구성성분	중량 (g)
파트 A	Bindzil exp270/4	31.45
	물	10
	이소프로판올	5
	부틸글리콜	10
	Bluesil FLD 47V50	1
	콜로로나 블랙스타 그린	2
파트 B	MTES	38.55
	아세트산	2
	총합	100

[0177]

[0178]

[0179]

[0180]

[0181]

[0182]

[0183]

[0184]

표 5 내지 표 7에 나타낸 키트 조성물을 사용하여, 기관 상에 이중층(프라이머 및 탑-코트) 코팅을 제조하였다.

각각의 개별 층 코팅에 있어서, 파트 A용 구성성분들을 혼합하였으며, 상기 혼합을 병 분쇄기(jar mill) 상에서 예를 들어 80 rpm에서 회전되는 용기 내에서 대략 20분 동안 수행하였다. 파트 B용 구성성분들을 혼합하였으며, 상기 혼합을 병 분쇄기 상에서 예를 들어 80 rpm에서 회전되는 용기 내에서 대략 20분 동안 수행하였다.

그런 다음, 각각의 개별 층 코팅에 있어서, 파트 A용 혼합물 및 파트 B용 혼합물을 실온에서 믹서(예, 블레이드 믹서, 또는 병 분쇄기 상에서 예를 들어 80 rpm에서 회전될 용기) 내에서 대략 20분 동안 조합하여, 실란 가수분해 반응을 개시한다. 그런 다음, 각각의 개별 층 코팅용의 생성된 혼합물을 실온에서 부드럽게 교반하면서 적어도 24시간 동안 숙성시켰다. 그런 다음, 각각의 개별 층 코팅용 혼합물을 125 마이크론의 구경을 가진 스테인리스강 메쉬를 통해 여과하였다. 그런 다음, 각각의 개별 층 코팅용 혼합물을, 알루미늄 기관 상에서의 상기 혼합물의 적용을 용이하게 하기 위해 모래분사(sandblast), 탈지(degrease) 및 60°C까지 가열되었던 알루미늄 기관 상에, 공압 스프레이 건(pneumatic spray gun)을 이용하여 적용하였다.

2개의 코팅 층(프라이머 코팅 및 탑-코트 코팅)들을 알루미늄 기관 상에 웨트-온-웨트(wet-on-wet)(습식 두께(humid thicknesses)): 프라이머 코팅 약 55 μm, 탑-코트 코팅 약 20 μm) 적용시켰다. 그런 다음, 코팅된 알루미늄 기관을 250°C에서 15분 동안 경화시켜, 상기 알루미늄 기관 상에 이중층 코팅을 형성하였다.

본 발명에 따른 키트 조성물로부터 형성된 이중층 코팅의 다양한 특성들, 예컨대 펜슬 경도, 내충격성, 내스크래치성 및 비-점착성을 분석하였다.

5a - 펜슬 경도

코팅 산업에 의해 사용되는 펜슬 경도 측정을 이용하여, 이중층 코팅의 경도를 확인하였다. 이중층 코팅의 펜

슬 경도를 ISO 15184 표준 '페인트 및 니스 - 펜슬 시험에 의한 필름 경도의 확인'에 따라 평가하였다. 이 시험 방법을 또한 이용하여, 열을 사용하여 강제-건조된 경우의 이중층 코팅의 경화를 확인하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

코팅	코멘트	두께 (µm)	펜슬 경도	점착성	
				1 mm 이격	2 mm 이격
A+B	시리즈 1 프라이머 = Bindzil 30/360 탑-코트 = Bindzil 40/170	71.5 ± 8.2	8H	1-2B	3B
A1+B1		49.5 ± 4	6H	3B	4B
A2+B2		48.9 ± 3.9	6H	3B	4B
A3+B3		55.9 ± 4.4	8H	2-3B	4B
A4+B4		73.7 ± 5.3	9H	1-2B	3B
D+B	시리즈 3 프라이머 = Bindzil 40/170 탑-코트 = Bindzil 40/170	65.2 ± 4.5	10H	3B	4B
D1+B1		66.3 ± 7.1	8H	2-3B	4B
D2+B2		66.1 ± 8.3	8H	2B	3B
D3+B3		71.0 ± 5.7	10H	2-3B	4B
D4+B4		67.7 ± 5.9	8H	2-3B	4B

[0185]

[0186]

표 8에서 주지된 펜슬 경도는, 펜슬이 임의의 펜슬 흔적 및/또는 커트 없이 이중층 코팅 표면을 온전하게 놔두는 최대 펜슬 경도에 관한 것임을 주지해야 한다. 시리즈(SERIE) 1 및 시리즈 3 시스템에 대한 펜슬 경도, 점착성 결과는 건조 이중층 코팅 두께와 함께 표 9에 열거되어 있다. 시리즈 2 시스템은 탑-코트 코팅 층의 조기 겔화로 인해 적용 및 특정화될 수 없었다.

[0187]

시리즈 3 시스템은 시리즈 1 시스템과 비교하여 더 높은 펜슬 경도를 특징으로 한다. 시리즈 1 시스템의 경우, 최고 펜슬 경도는 A4+B4 이중층 코팅에서 수득되고, 최저 펜슬 경도는 A1+B1 이중층 코팅 및 A2+B2 이중층 코팅에서 수득된다. 본 발명에 따른 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 최종 결과에 영향을 미친다. 최적의 결과는, 실리카 입자의 표면 상의 메틸실릴 함량이 가장 많은 이중층 코팅에서 두드러진다.

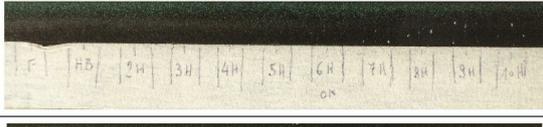
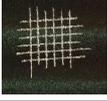
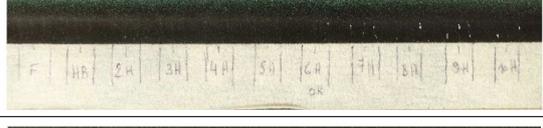
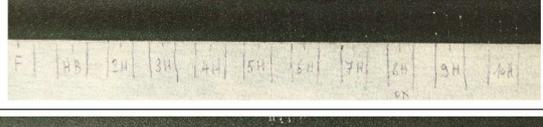
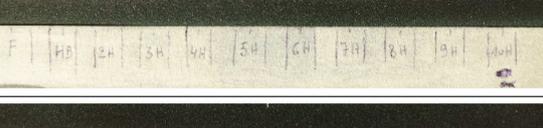
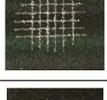
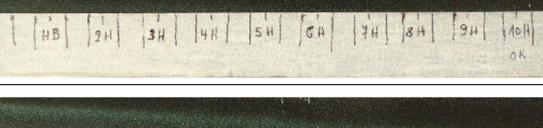
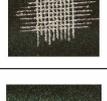
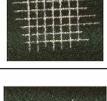
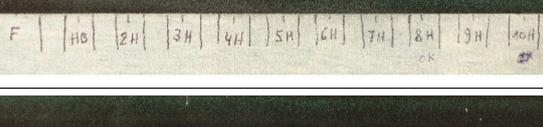
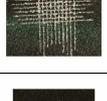
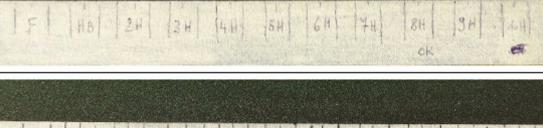
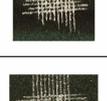
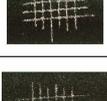
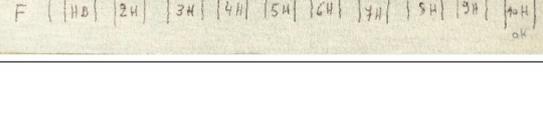
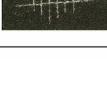
[0188]

시리즈 3 시스템은 8H 내지 10H의 매우 단단한 코팅의 특징적인 값을 제공한다. D+B 이중층 코팅 및 D3+B3 이중층 코팅은 최고 펜슬 경도인 10H에 도달한다.

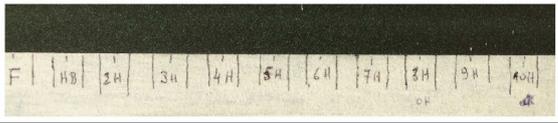
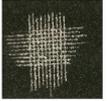
[0189]

기관 상에서의 이중층 코팅의 개선된 점착성은 시리즈 1 시스템과 비교하여 시리즈 3 시스템에서 수득되었다. 1 mm 이격 크로스-컷(cross-cut) 시험은 보다 엄격하고 식별적이다. 수득된 결과(B3/4B 이중층 코팅)는, 이중층 코팅의 형성 동안 발생하는 내부 응력에 관하여 상대적으로 양호한 것으로 간주될 수 있다. D+B 이중층 코팅 및 D3+B3 이중층 코팅은 점착성 및 펜슬 경도의 측면에서 최적의 성능을 제공하는 코팅들이다.

표 9

시리즈 1 & 3 코트	펜슬 경도	점착성 1 mm	점착성 2 mm
A+B			
A1+B1			
A2+B2			
A3+B3			
A4+B4			
D+B			
D1+B1			
D2+B2			
D3+B3			

[0190]

시리즈 1 & 3 코트	펜슬 경도	점착성 1 mm	점착성 2 mm
D4+B4			

[0191]

[0192] 5b - 내스크래치성

[0193]

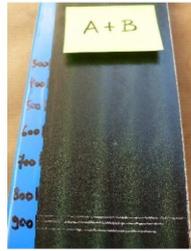
내스크래치성을 ISO 1518 표준 "페인트 및 니스 - 내스크래치성의 확인"에 따라 측정하였다. 이러한 절차는, 명시된 하중(load)으로 하중된 스크래치 스틸러스(scratch stylus)를 이용하여 끊임으로써 침투에 대한 이중층 코팅의 저항성을 확인하는 시험 방법을 명시하고 있다. 중량이 하중된 볼-모양의 카바이드(carbide) 튕(텅스텐 카바이드 1 mm 직경)을 정해진 힘(0 내지 50 N)으로, 이중층 코팅된 기판에 가하였으며, 상기 기판을 일정한 속

도로 이동시킨다. 스크래치 경도를, 이중층 코팅을 통해 기판에 절개부를 내는 데 필요한 힘에 의해 측정한다.

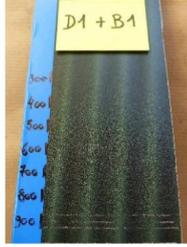
[0194] 내스크래치성 평가를, 스크래치 시험 후 이중층 코팅의 표면 외양과 함께 표 10에 제공한다. 내스크래치성을, 이중층 코팅을 통한 절개부 형성 없이 이중층 코팅된 기판 표면 상에 흔적(마모)을 남기기 위해 틀에 의해 가해지는 힘, 및 이중층 코팅을 통한 절개부 형성(침투)을 위해 틀에 의해 코팅 표면 상에 가해지는 힘의 측면에서 등급을 매겼다. 최적의 결과는 시리즈 3 이중층 코팅의 이중층 코팅에서 관찰되며, 이는 이중층 코팅을 통한 절개부 형성에 필요한 힘이 더 높다. 더욱이, 시리즈 3 이중층 코팅은 볼-모양의 틀에 의해 영향을 거의 받지 않는 것으로 보이고, 스크래치에 덜 민감하다. 시리즈 1 이중층 코팅은 시리즈 3 이중층 코팅과 비교하여 훨씬 더 취성(brittle)인 것으로 보인다.

[0195] 따라서, 메틸실릴 유도화된 실리카 입자는 다른 이중층 코팅과 비교하여, D1+B1 이중층 코팅 및 D2+B2 이중층 코팅에 대해 내마모성과 관련하여 차이를 유도한다.

표 10

코팅	코멘트	두께 (μm)	내스크래치성		내스크래치성 표면 양태
			마모성 (N)	침투도 (N)	
A+B	시리즈 1 프라이머 = Bindzil 30/360 탑-코트 = Bindzil 40/170	71.5 ± 8.2	5.89	8.83	
A1+B1		49.5 ± 4	3.92	6.87	
A2+B2		48.9 ± 3.9	3.92	5.89	
A3+B3		55.9 ± 4.4	2.94	5.89	

[0196]

A4+B4		73.7 ± 5.3	3.92	6.87	
코팅	코멘트	두께 (µm)	내스크래치성		내스크래치성 표면 양태
			마모성 (N)	침투도 (N)	
D+B	시리즈 3 프라이머 = Bindzil 40/170 탑-코트 = Bindzil 40/170	65.2 ± 4.5	5.89	7.85	
D1+B1		66.3 ± 7.1	3.92	8.83	
D2+B2		66.1 ± 8.3	2.94	7.85	
D3+B3		71.0 ± 5.7	5.89	8.83	
D4+B4		67.7 ± 5.9	5.89	7.85	

[0197]

[0198]

[0199]

[0200]

5c - 비-점착성 특성

이중층 코팅으로 코팅된 취사도구의 비-점착성 또는 방출성을 하기 절차에 의해 프렌치 표준 NF D21-511에 따라

"달걀 시험(egg test)"에 의해 평가하였다.

- [0201] 1. 이중층 코팅이 형성된 팬의 내부 면에 2 cm³ 식물성 오일을 두르되, 이때 팬의 직경은 240 mm 내지 280 mm이다.
- [0202] 2. 상기 팬을 세척액이 든 온수로 세척한 다음, 온수로 헹구고, 냉수로 헹군 다음, 건조시킨다.
- [0203] 3. 그런 다음, 조리된 달걀에 대한 이중층 코팅된 팬의 내점착성을 하기와 같은 절차에 의해 상기 팬에서 모니터링한다:
 - [0204] - 상기 팬을 가열하여, 이의 내부 표면의 온도가 150℃ 내지 170℃가 되게 한다,
 - [0205] - 달걀을 부수고, 오일을 더 두르지 않은 채 프라이팬의 중앙에서 8분 내지 9분간 조리한다,
 - [0206] - 그런 다음, 달걀을 제거한다,
 - [0207] - 상기 프라이팬을 주위 온도에서 냉각시킨다,
 - [0208] - 상기 프라이팬을 젖은 스펀지로 세척한다.
- [0209] 비-점착성은, 조리된 달걀의 달걀 잔여물이 상기 팬으로부터 제거될 수 있는 용이성과 연관이 있다. 비-점착성을 하기와 같이 점수를 매겼다:
 - [0210] - 100점, 손목을 흔든 것만으로도 전체 달걀이 제거되는 경우
 - [0211] - 50점, 임의의 잔여물을 남기지 않고 주걱으로 전체 달걀이 제거되는 경우
 - [0212] - 25점, 적신 스펀지로 문질러서 달걀 잔여물이 제거되는 경우
 - [0213] - 0점, 적신 스펀지로도 달걀 잔여물이 제거되지 않는 경우.
- [0214] 비-점착성의 결과를 표 11에 나타낸다.

표 11

코팅	코멘트	두께 (μm)	달걀 시험 점수		
			초기	사이클 1	사이클 2
A+B	시리즈 1 프라이머 = Bindzil 30/360 탑-코트 = Bindzil 40/170	71.5 \pm 8.2	50	50	25
A1+B1		49.5 \pm 4	50	50	25
A2+B2		48.9 \pm 3.9	50	25	25
A3+B3		55.9 \pm 4.4	50	50	25
A4+B4		73.7 \pm 5.3	50	50	50
D+B	시리즈 3 프라이머 = Bindzil 40/170 탑-코트 = Bindzil 40/170	65.2 \pm 4.5	50	50	25
D1+B1		66.3 \pm 7.1	50	50	25
D2+B2		66.1 \pm 8.3	50	25	25
D3+B3		71.0 \pm 5.7	50	50	50
D4+B4		67.7 \pm 5.9	50	50	25

- [0215]
- [0216] 팬으로부터 조리된 달걀의 탈착을 개시하는 데에는 항상 주걱이 필요하다. 모든 시험된 시스템들에서 차이는 없다; 50점(주걱)은 모든 시험된 이중층 코팅 덕분이었다. 1회의 조리 사이클 후, 2개의 코팅 시스템 A2+B2 및 D2+B2는 점수가 하락하였으며, 전체 달걀을 제거한 후에도 일부 잔여물이 프라이팬의 코팅된 표면 상에 존재한다. 적신 스펀지를 사용하면 모든 잔여물이 신속하게 제거된다. 2회의 조리 사이클 후, 오로지 2개의 시스템 (A4+B4 및 D3+B3)만 양호하게 수행한다.

- [0217] 종합하자면 시험 결과는, 더 좁은 입자 크기 분포를 가진 메틸실릴 유도화된 실리카 입자 시스템이 사용되는 경우와 비교하여 광범위한 입자 크기 분포를 가진 메틸실릴 유도화된 실리카 입자 시스템이 사용되는 경우, 비-점착성 코팅의 기계적 특성이 대체로 개선됨을 보여준다.
- [0218] 따라서, 본 발명 및 이의 이점을 기재한 것은, 본원에 개시된 바와 같은 본 발명의 다양한 측면 및 구현예들이 본 발명의 구체적인 제조 및 사용 방식을 예시할 뿐임을 이해해야 한다.
- [0219] 본 발명의 다양한 측면 및 구현예들은 첨부된 청구항 및 상기 상세한 설명을 고려할 때 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.
- [0220] 특허증에 의해 보호되고자 하는 것은 하기 청구항에 기재되어 있다.