

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003237

International filing date: 30 September 2005 (30.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2005-0058036  
Filing date: 30 June 2005 (30.06.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 08 December 2005 (08.12.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)





별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office

출원 번호 : 특허출원 2005년 제 0058036 호  
Application Number 10-2005-0058036

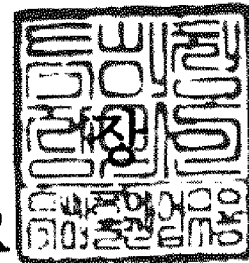
출원 일자 : 2005년 06월 30일  
Date of Application JUN 30, 2005

출원인 : 다우실란트산업 주식회사  
Applicant(s) DAWOO SEALANT INDUSTRIAL CO., LTD.

2005 년 11 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER







## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 펄트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물 및 이를 이용한 나노실버 실란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%, 가교제 4 ~ 25중량%, 충전제 15 ~ 75중량%, 펄트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1 ~ 2중량%, 나노실버입자 0.00001 ~ 0.1중량%로 조성되는 나노실버 실란트 조성물과 상기 조성비를 이용하여 제조된 나노실버 실란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 종래의 나노실버 실란트에 비해 나노실버입자의 분산정도가 증가되어 우수한 항균력 및 항곰팡이력이 증가하여 각종 미생물에 의한 오염을 효과적으로 방지할 수 있고, 보다 오랜 시간 청결한 접합 상태를 유지 할 수 있는 효과를 갖는다.

### 【색인어】

펄트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon), 실란트, 나노실버, 항균력, 항곰팡이력, 접착력

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물과 이를 이용한 나노실버 실란트 및 이의 제조방법{COMPOSITION OF NANO-SILVER SEALANT UTILIZING PETROLEUM HYDROCARBON AS REACTIVE DILUENT, NANO-SILVER SEALANT AND PREPARATION METHOD USES THEREOF}

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물 및 이를 이용한 나노실버 실란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%, 가교제 4 ~ 25중량%, 충전제 15 ~ 75중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1 ~ 2중량%, 나노실버입자 0.00001 ~ 0.1중량%로 조성되는 나노실버 실란트 조성물과 상기 조성비를 이용하여 제조된 나노실버 실란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 종래의 나노실버 실란트에 비해 나노실버입자의 분산정도가 증가되어 우수한 항균력 및 항곰팡이력이 증가하여 각종 미생물에 의한 오염을 효과적으로 방지할 수 있고, 보다 오랜 시간 청결한 접합 상태를 유지 할 수 있는 효과를 갖는다.

<2>            각종 접합부(Joint)나 갈라진 틈(Seam)에 대한 수밀, 기밀을 유지하기 위하여 충전되는 물질을 일반적으로 실링재라 말하며, 이는 어느 정도 강도 및 탄성을 가지고 부재를 고정시켜 건축물의 내구성을 증진시키는 목적으로 사용되어진다. 이 중 특히 탄성실링재를 실란트(Sealant)라고 한다. 충전할 때의 형태에 따라 부정형 재료와 가스켓과 같은 정형재료로 나누어지는데 좁은 뜻의 실링재는 부정형재료를 말하며 부정형재료는 실란트(Sealant) : 신축허용율  $\pm 0\%$  이상 조인트에 사용되는 제품(Silicone, 변성 Silicone, Polysulfide, Polyurethane)과 코킹재(Caulking) : 신축허용율  $\pm 0\%$  이하 조인트에 사용되는 제품으로 분류된다.

<3>            이와 같은 실란트는 각종 접합부의 수밀, 기밀성을 확보하기 위한 것으로, 부재와 부재를 방수적으로 연속시킬 수 있는 물질을 이루는 기본 성능인 작업성 (Extrudability, Non-Sagging or Self-Levelling), 경화성 (Tack Free Time, Curing Rate, Hardness), 부착성 (Cohesion Failure : Good Adhesion), (Adhesion Failure : Bad Adhesion)을 충족해야하고, 완전경화된 도막이 접합부의 움직임에도 파열, 박리되지 않는 내 Movement 성능인 탄성 (내 Movement성)을 만족해야 하며, 옥외의 자연 조건하에서 내 Movement성을 유지할 수 있는 내구 성능인 내후성, 내한, 내열성, 내수성, 내약품성을 충족해야 한다. 이에 따라 실란트는 내수성이 우수할 것, 부재(피착재)에 대한 부착성이 우수할 것, 계절에 관계없이 양호한 접착성과 가사시간(작업가능시간)이 적당하며 확실하게 경화할 것, 줄눈에 발생하는 움

적임에 잘 대응하고 과도한 응력 발생으로 인한 이상 변형이 없을 것, 장기간에 걸쳐서 강인한 접착력을 발휘하고 실링재 자체가 약화되지 않을 것이 요구된다.

<4>           상기와 같은 요구조건 외에 실리콘 실린트는 시공 후 일정한 시간이 지나면 표면과 접착 부위를 중심으로 미생물이나 곰팡이가 번식하여 오염되는 것이 큰 문제점으로 지적되어 왔다. 통상 이러한 미생물에 의한 오염은 초기에는 청소 등의 물리적인 작업으로 제거가 가능하지만, 오랜 기간에 걸쳐 누적되는 흔적은 제거하기 매우 어려우며 특히 실린트 자체의 접착력을 떨어뜨리는 문제가 있다. 이에 본 출원인은 대한민국등록특허공보 10-0477356(공고일자 2005.03.22)에 상기와 같은 문제점을 해결하고자 폴리디메틸실록산 20 ~ 80 wt%; 메틸트리메톡시실란 5 ~ 30 wt%; 연무질 실리카, 석영분말, 탄산칼슘분말, 침강실리카, 규조토분중 하나 이상의 충전제 5 ~ 50wt%; 실리콘 오일 5 ~ 30wt%, 계피추출물, 생강추출물, 허브추출물, 송진, 올리브유, 세피오라이트, 맥반석, 황토로 구성되는 항균제균에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 항균제 1 ~ 20wt%; 1,000 ~ 10,000rpm의 조건에서 실리콘 오일에 1차 현탁되고, 2차로 초음파 처리를 거친 후 폴리디메틸실록산에 첨가된 나노실버 입자가 0.00001 ~ 0.1 wt% 첨가되는 것을 특징으로하는 항균성 실린콘 조성물에 대한 특허를 등록 받았으며, 상기 본 출원인의 특허는 나노실버를 함유하는 실리콘 실린트를 제조한 결과 나노실버 미세 입자를 전혀 함유하지 않은 실리콘 실린트에 비하여 매우 우수한 항균력 및 항곰팡이력을 나타내었으며, 이에 따른 항균성 실리콘 실린트를 목욕탕, 싱크대, 유리창 등의 충전 및 접합에 응용하면 각종 미생물에 의한 오염을 효과적으로 방지할 수 있고, 보다 오랜 시간 청결한 접합 상



태를 유지 할 수 있었다. 그러나 상기 특허는 나노실버입자의 분산력이 약하여 항균력 및 접착력이 여전히 부족하다는 문제점을 자각하게 되었다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5>           상기와 같은 문제점을 해결하고자 본 발명은 나노실버입자의 분산력을 증대시켜 항균성, 항곰팡이성 및 접착력을 강화시킨 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 및 그 조성물의 기술적 구성을 제공하고자 한다.

#### 【발명의 구성】

<6>           상기와 같은 목적을 달성하고자, 본 발명은 다음과 같은 기술적 구성을 갖는다.

<7>           폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%, 가교제 4 ~ 25중량%, 충전제 15 ~ 75중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1 ~ 2중량%, 나노실버입자 0.00001 ~ 0.1중량%로 구성되어 나노실버실란트의 조성물이 구성되며, 상기 가교제는 메틸옥시미노실란(Methyl Oximino Silane), 비닐옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane), 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane)중 선택되는 1종 단독 또는 2종이상의 혼합물, 충전제는 충전제는 일성분형이나 다성분형 모두 연무질 실리카, 석영분말, 탄산칼슘분말, 침강실

리카, 규조토분중 선택되는 1종 또는 2종이상 혼합물을 사용한다.

<8> 이하, 상기 조성물 및 조성비를 이용한 나노실버실란트의 제조방법을 살펴보고자 한다.

<9> 희석제인 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%와 나노실버 입자 0.00001 ~ 0.1중량%를 4,000 ~ 6,000rpm으로 1 ~ 3시간동안 초음파처리하여 미세입자가 완전 분산된 혼합물 제조단계(S1);

<10> 나노실버/피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 혼합물과 폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%을 혼합한 후 15 ~ 50분간 교반함과 동시에 진공으로 기포와 수분을 제거하는 단계(S2);

<11> 여기에 충전제로 연무질 실리카, 석영분말, 탄산칼슘분말, 침강실리카, 규조토분중 선택되는 1종 또는 2종이상 혼합물 15 ~ 75중량%과 가교제는 메틸옥시미노실란(Methyl Oximino Silane), 비닐옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane), 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane)중 선택되는 1종 단독 또는 2종이상의 혼합물 4 ~ 25중량% 및 아미노실란(Amino Silane) 1 ~ 2중량%를 첨가하고 촉매조건하에 15 ~ 50분간 교반하는 단계(S3);를 거쳐 나노실버 실리콘실란트가 제조된다.

<12> 촉매로는 디부틸주석 디라우레이트를 사용한다.

<13> 희석제에 나노실버 미세 입자를 균일하게 분산시키기 위해서는 강한 교반이 필요하다. 교반에 사용되는 블레이드의 형상과 희석제의 점도에 따라 다르지만, 대

략 1,000 ~ 100,000 rpm 정도의 조건에서 1시간 정도 강하게 교반한 다음 이를 초음파 처리하면 나노실버 미세 입자가 균일하게 분산된 희석제를 얻을 수 있다.

<14> 나노실버 미세 입자가 균일하게 분산된 희석제와 유기폴리실록산을 먼저 혼합한 후 여기에 나머지 가교제, 경화촉매 및 충전제를 첨가하면 축합형 항균성 실리콘 실런트 조성물을 얻을 수 있다.

<15> 또한, 대부분의 실리콘 실런트는 희석제를 일정량 포함하므로, 축합형 외에 부가형 실리콘 실런트에 있어서도 희석제에 나노실버 미세 입자를 분산시키는 본 발명의 방법을 이용하여 항균성을 부여할 수 있다.

<16> 나노실버 미세 입자 분말은 평균 직경이 1nm ~ 500nm 이상에 이르는 매우 다양한 종류가 있으며 직경에 따라 성능의 차이가 있다. 즉, 직경이 500nm 이상인 것은 항균력이 떨어지는 경향이 있고 10nm 이하의 것은 가격이 비싸므로 실런트와 같은 범용의 목적으로 사용하기에는 어렵다. 본 발명에서는 가격대비 성능을 고려하여 대략 10nm ~ 200nm 정도의 것을 사용하였다.

<17> 나노실버 미세 입자 분말의 항균력은 통상적인 금속이온이나 제올라이트에 담지된 은 이온에 비하여 매우 우수한 항균력을 가진다. 이는 은 입자의 항균 작용이 은 이온의 항균 작용과는 다른 메커니즘을 가지기 때문이다. 현재까지 알려진 바로는 나노실버 미세 입자가 미생물의 신진대사(소화 및 호흡)에 관여하는 효소를 무력화시키고, 아울러 미세 입자가 가지는 정전기적 성질이 상호 보완 작용을 하여 뛰어난 항균력을 나타낸다는 것이 가장 일반적인 이론이다. 특히, 입자가 가지는 정전기적 성질은 은 이온이 담지된 제올라이트로는 구현하기 매우 어려운 것이다.

<18> 또한, 제올라이트에 담지된 은 이온은 실제로 전체 은 이온 중에서 극히 적은 부분만이 제올라이트 입자 외부로 노출되는데 비하여, 나노실버 미세 입자는 입자 자체가 은이므로 같은 분량을 사용했을 경우 수십 내지는 수천배 이상의 항균 효과를 나타낸다.

<19> 이하 본 발명을 다음 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다.

<20> 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물 및 조성비

<21> 실시예 1 :

<22> 폴리디메틸실록산 33중량%, 메틸옥시미노실란(Methy Oximino Silane) 4중량%, 비닐옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane) 1중량%, 연무질 실리카 5중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 12중량%, 탄산칼슘분말( $\text{CaCO}_3$ ) 43.99999중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1중량%, 나노실버입자 0.00001중량%로 조성된다.

<23> 실시예 2 :

<24> 폴리디메틸실록산 30중량%, 메틸옥시미노실란(Methy Oximino silane) 5중량%, 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane) 4중량%, 연무질 실리카 5중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 19.99999중량%, 탄산칼슘

분말( $\text{CaCO}_3$ ) 35중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1중량%, 나노실버입자 0.00001

중량%로 조성된다.

<25>            실시에 3 :

<26>            폴리디메틸실록산 40중량%, 메틸옥시미노실란(Methy Oximino Silane) 4중량  
%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 20중량%, 탄산칼슘분말( $\text{CaCO}_3$ )

34.99999중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1중량%, 나노실버입자 0.00001중량%로  
조성된다.

<27>            실시에 4 :

<28>            폴리디메틸실록산 30중량%, 비닐옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane) 3.9중  
량%, 연무질 실리카 45중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 2  
0중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1중량%, 나노실버입자 0.1중량%로 조성된다.

<29>            실시에 5 :

<30>            폴리디메틸실록산 33중량%, 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane)  
4.9중량%, 침강 실리카 5중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)  
12중량%, 탄산칼슘분말( $\text{CaCO}_3$ ) 44중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1중량%, 나노실  
버입자 0.1중량%로 조성된다.

<31> 실시에 6 : 다양한 함량의 나노실버를 가지는 실린트 시료의 제조

<32> 퍼트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)과 나노실버의 혼합물을 다음 표 1과 같은 조성으로 제조하였다. 이때 실리콘오일과 나노실버의 혼합물을 5,000rpm에서 1시간 교반시킨 후, 이를 초음파로 1시간 동안 처리하여 미세 입자가 완전하게 분산된 혼합물을 얻을 수 있었다.

<33> 표1)

<34>

시료	퍼트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)(g)	나노실버(g)	합계(g)
A	9.99999	0.00001	10
B	9.9999	0.0001	10
C	9.999	0.001	10
D	9.99	0.01	10
E	9.9	0.1	10
F	9	1	10
N	10	0	10

<35> 표 1의 퍼트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)/나노실버 혼합물 (A-N)은 폴리디메틸실록산 40g과 혼합된 후 30분간 교반되었으며, 교반과 동시에 진공으로 기포와 수분을 제거하였다. 진공을 풀때는 건조된 질소가스를 공기 대신 유입시켰다. 여기에 충전제로 실리카 25g과 맥반석15g의 혼합물을, 가교제로서 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane) 8.8g, 아미노실란(Amino Silane) 1g, 촉매로 디부틸주석 디라우레이트 0.2g을 첨가한 후 다시 30분간 교반시켜 실리콘 실린트를 제조하였다.

<36> 표 2에는 제조된 각 실리콘 실린트(A-F)의 나노실버 미세 입자의 함량을 나

타넨 표이다.

<37> 표2)

시료	A	B	C	D	E	F	N
나노실버함량(%)	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1	1	0

<39> 실시에 7 :나노실버 함량별 항곰팡이력 시험

<40> 실시에6의 실리콘 실린트를 직경 5cm, 두께 2mm의 시편으로 제조한 다음, 각 시료당 10개의 시편을 KS A0702 곰팡이 저항성 시험 방법을 응용하여 테스트 하였다. 시험 결과는 10개 시료의 평균 번식 면적을 측정한 후 다음 기준으로 항곰팡이도를 표시하였다.

<41> 5 : 시료면적의 10% 미만에 곰팡이가 번식

<42> 4 : 시료면적의 10-20% 에 곰팡이가 번식

<43> 3 : 시료면적의 20-30% 에 곰팡이가 번식

<44> 2 : 시료면적의 30-40% 에 곰팡이가 번식

<45> 1 : 시료면적의 40-50% 에 곰팡이가 번식

<46> 0 : 시료면적의 50% 이상

<47> 표3)

<48> 항곰팡이력 시험 결과

시료번호	A	B	C	D	E	F	N
항곰팡이도	4.1	4.3	4.5	5	5	5	0

<50> 실시예 8 : 나노실버 함량별 항균력 시험

<51> 실시예6의 각 실린트를 시료 번호 별로 10개씩 제조한 후, KS K0692의 한천  
평판 배양법에 의하여 항균력 테스트를 실시하였다. 그 결과는 다음 표 4와 같다.

<52> 표4)

<53>

시료	포도상구균 감소율(%)	폐렴간균 감소율(%)
A	94.3	95.3
B	98.2	96.2
C	98.2	98.4
D	99.4	99.1
E	99.3	99.2
F	99.8	99.4
N	20.1	15.3

**【발명의 효과】**

<54> 본 발명에 따라 나노실버를 함유하는 실리콘 실린트를 제조한 결과 나노실버  
미세 입자를 전혀 함유하지 않은 실리콘 실린트에 비하여 매우 우수한 항균력 및  
항곰팡이력을 나타내었다.

<55> 따라서, 본 발명의 항균성 실리콘 실린트를 목욕탕, 싱크대, 유리창 등의 충  
전 및 접합에 응용하면 각종 미생물에 의한 오염을 효과적으로 방지할 수 있고, 보  
다 오랜 시간 청결한 접합 상태를 유지 할 수 있다.



### 【특허 청구범위】

#### 【청구항 1】

폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%, 가교제 4 ~ 25중량%, 충전제 15 ~ 75중량%, 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%, 아미노실란(Amino Silane) 1 ~ 2중량% 나노실버입자 0.00001 ~ 0.1중량%로 조성되는 것을 특징으로 하는 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물.

#### 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 가교제는 메틸옥시미노실란(Methyl Oximino Silane), 비닐 옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane), 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane)중 선택되는 1종 단독 또는 2종이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트 조성물.

#### 【청구항 3】

제 1항에 있어서, 충전제는 연무질 실리카, 석영분말, 탄산칼슘분말, 침강실리카, 규조토분중 선택되는 1종 또는 2종이상 혼합물인 것을 특징으로 하는 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트

조성물.

**【청구항 4】**

희석제인 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 11.99999 ~ 20중량%와 나노실버 입자 0.00001 ~ 0.1중량%를 4,000 ~ 6,000rpm으로 1 ~ 3시간동안 초음파처리하여 미세입자가 완전 분산된 혼합물 제조단계(S1);

나노실버/피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon) 혼합물과 폴리디메틸실록산 8 ~ 40중량%을 혼합한 후 15 ~ 50분간 교반함과 동시에 진공으로 기포와 수분을 제거하는 단계(S2);

여기에 충전제로 연무질 실리카, 석영분말, 탄산칼슘분말, 침강실리카, 규조토분중 선택되는 1종 또는 2종이상 혼합물 15 ~ 75중량%과 가교제는 메틸옥시미노실란(Methyl Oximino Silane), 비닐옥시미노실란(Vinyl Oximino Silane), 메틸트리메톡시실란(Methyl Tri-Methoxy Silane)중 선택되는 1종 단독 또는 2종이상의 혼합물 4 ~ 25중량% 및 아미노실란(Amino Silane) 1중량%를 첨가하고 촉매조건하에서 15 ~ 50분간 교반하는 단계(S3);를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 피트로리엄 하이드로카본(Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트의 제조방법.

**【청구항 5】**

제 4항의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 퍼트로리엄 하이드로카본 (Petroleum Hydrocarbon)을 희석제로 사용하는 나노실버 실란트.