



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월05일
 (11) 등록번호 10-1804832
 (24) 등록일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 77/42 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)
 C08G 65/336 (2006.01) C08G 77/00 (2006.01)
 C08G 77/445 (2006.01) C08G 77/458 (2006.01)
 C08L 83/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7019557
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월07일
 심사청구일자 2014년08월19일
 (85) 번역문제출일자 2014년07월14일
 (65) 공개번호 10-2014-0106697
 (43) 공개일자 2014년09월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/068344
 (87) 국제공개번호 WO 2013/090127
 국제공개일자 2013년06월20일
 (30) 우선권주장
 61/570,989 2011년12월15일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008201864 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.
 미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로
 드 260
 (72) 발명자
당카르, 수미
 인도, 방갈로르 560 0066, 화이트필드 로드, 이피
 아이피, 122
다나발란, 아난사라만
 인도, 방갈로르 560 075, 뉴 티파산드라 포스트,
 말레쉬파라야 익스텐션, 비그난 나가르, 5티에이
 치 크로스, 넘버 7
 (74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **수분 경화성 오가노폴리실록산 조성물**

(57) 요약

본 발명은 주석 및 비-주석 금속 촉매 모두를 포함하는 금속촉매를 실질적으로 함유하지 않는 경화성 조성물을 제공한다. 본 경화성 조성물은 카복실산, 아미노-함유 접착촉진제 또는 아민-함유 접착촉진제들의 혼합물 및 아미노-함유 실록산의 조합을 포함하여 구성되는 촉매 시스템을 사용한다. 이러한 물질들의 조합은 금속-계 촉매의 부재에서도 수분 경화성 실리콘/비-실리콘의 촉합 경화를 촉진한다.

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030036887 A

KR1020070100418 A

KR1020080094841 A

KR1019920004197 B1

KR1020070093086 A

JP소화61225250 A

WO2006070637 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

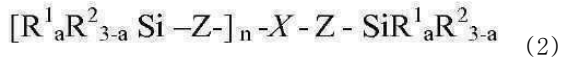
명세서

청구범위

청구항 1

(A) 다음의 폴리머 (i)~(iii)로부터 선택되는, 적어도 하나의 반응성 실릴 기를 가지는 폴리머

(i) 하기 식 (2)를 가지는 폴리머



{여기서, X는 폴리우레탄; 폴리에스테르; 폴리에테르; 폴리카보네이트; 폴리올레핀; 폴리에스테르에테르; 및 $R_3SiO_{1/2}$, R_2SiO , $RSiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 중의 적어도 하나의 단위를 가지는 폴리오가노실록산 으로부터 선택되고,

n은 0 내지 100이고, a는 0 내지 2이고,

R 및 R^1 은 동일한 Si-원자에서 같거나 다르며, C1-C10-알킬; 하나 이상의 Cl, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합 으로부터 선택되고,

R^2 는 OH, C1-C8-알콕시, C2-C18-알콕시알킬, 옥시모알킬, 에녹시알킬, 아미노알킬, 카복시알킬, 아미도알킬, 아미도아릴, 카바메이트알킬, 또는 이들 중 2 이상의 조합 으로부터 선택되고,

Z는 결합(bond), C1-C8 알킬렌의 군에서 선택되는 2가의 단위, 또는 -O-임},

(ii) 백본에 식 $[R_2SiO]$ 의 2가의 단위를 포함하고 있는 폴리오가노실록산

{여기서 R은 C1-C10-알킬; 하나 이상의 Cl, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합 으로부터 선택되는 기임}, 또는

(iii) 하기 식 (3)을 가지는 폴리머



{여기서, x는 0 내지 10000이고; y는 0 내지 1000이고; a는 0 내지 2이고;

R은 메틸이고;

R^1 은 C1-C10-알킬; 하나 이상의 Cl, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합 으로부터 선택되고, R_2SiO 및 R^1_2SiO 와 다른 실록산 단위들이 10 몰%보다 적은 양으로 존재하며,

R^2 는 OH, C1-C8-알콕시, C2-C18-알콕시알킬, 옥시모알킬, 에녹시알킬, 아미노알킬, 카복시알킬, 아미도알킬, 아미도아릴, 카바메이트알킬, 또는 이들 중 2 이상의 조합 으로부터 선택되며,

Z는 -O-, 결합(bond), 또는 $-C_2H_4-$ 임};

(B) 알콕시실란, 알콕시실록산, 옥시모실란, 옥시모실록산, 에녹시실란, 에녹시실록산, 아미노실란, 카복시실란, 카복시실록산, 알킬아미도실란, 알킬아미도실록산, 아릴아미도실란, 아릴아미도실록산, 알콕시아미노실란, 알크아릴아미노실록산, 알콕시카바메이트실란, 알콕시카바메이트실록산, 및 이들 중 2종 이상의 조합 들로부터 선택되는 크로스링커 또는 사슬연장제;

(C) 카복실산 성분;

(D) 상기 성분 (B)에 속하는 화합물들 이외의 실란에서 선택되는 적어도 1종의 아미노-함유 접착촉진제; 및

(E) 상기 성분 (B)에 속하는 화합물들 이외의 아미노-관능성 실록산 성분을 포함하여 구성되며, 금속 촉매 또는 금속-함유(metal-containing) 촉매, 또는 두 가지 모두를 0.001 중량부 이하로 함유하는, 경화된 폴리머 조성물 형성용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (F) 필러 성분을 더 포함하여 구성되는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카복실산 성분 (C)은 지방족 카복실산을 포함하여 구성되는, 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카복실산 성분은 가지형 알킬 C4-C30-알킬 카복실산을 포함하여 구성되는, 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카복실산 성분은 알파 3차 탄소를 갖는 C5-C30 카복실산을 포함하여 구성되는, 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카복실산은 프로파노산, 2-메틸 프로파노산, 부타노산, 펜타노산 (발레르산), 헥사노산 (카프로산), 2-에틸헥사노산, 헵타노산 (에난트산), 옥타노산, 옥타노산 (카프틸산), 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 사이클로헥산카복실산, 사이클로헥실아세트산, 사이클로헥센카복실산, 벤조산, 벤젠아세트산, 프로판디오산 (말론산), 부탄디오산 (석신산), 헥산디오산 (아디프산), 2-부텐디오산 (말레산), 라우르산, 스테아르산, 미리스트산, 팔미트산, 이사노산, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (C)를 성분 (A) 100 중량부 당 0.01 내지 7 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 성분 (C)를 성분 (A) 100 중량부 당 1.0 내지 7 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 성분 (C)를 성분 (A) 100 중량부 당 0.2 내지 0.4 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (D)가, N-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(감마-트리메톡시실릴프로필)아민, N-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 트리아미노관능성트리메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디에톡시실란, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-폴리디메틸실록산 [Pn(평균 중합도) =1-7], 알파, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-옥타-메틸테트라실록산, 4-아미노-3,3-디메틸-부틸-트리-메톡시실란, N-에틸-3-트리-메톡시-실릴-2-메틸프로판아민, 3-(디에틸-아미노프로필)-트리메톡시실란 또는 이들 중 2 이상의 조합으로 선택되는 것인, 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (D)를 성분 (A) 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아미노-함유 접착촉진제(D)가, 감마-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(감마-트리메톡시실릴프로필)아민, N-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 트리아미노관능성트리메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디에톡시실란, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-폴리디메틸실록산 [Pn(평균 중합도) =1-7], 알파, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-옥타-메틸테트라실록산, 4-아미노-3,3-디메틸-부틸-트리-메톡시실란, N-에틸-3-트리-메톡시-실릴-2-메틸프로판아민, 3-(디에틸-아미노프로필)-트리메톡시실란, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 아미노-함유 접착촉진제 (D)를 성분 (A) 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 아미노-관능성 실록산(E)이, (2-아미노에틸)메틸폴리실록산, (3-아미노프로필)메틸폴리실록산, (2-아미노에틸-3-아미노프로필)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에톡시)프로필)메틸폴리실록산, (6-아미노헥실)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에톡시)프로필)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에틸아미노)프로필)메틸실록산, 이들의 디메틸실록산 코폴리머, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 성분 (A) 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부의 양으로 함유하는, 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 크로스링커 성분 (B)이, 테트라에틸오르쏘실리케이트 (TEOS); TEOS의 축중합물; 메틸트리메톡시실란 (MTMS); 비닐-트리메톡시실란; 메틸비닐디메톡시실란; 디메틸디에톡시실란; 비닐트리에톡시실란; 테트라-n-프로필오르쏘실리케이트; 비닐트리스(메틸에틸케토옥시)실란; 메틸트리스(메틸에틸케토옥시)실란; 트리스아세트아미도메틸실란; 비스아세트아미도디메틸실란; 트리스(N-메틸-아세트아미도)메틸실란; 비스(N-메틸아세트아미도)디메틸실란; (N-메틸-아세트아미도)메틸디알콕시실란; 트리스벤즈아미도메틸실란; 트리스프로페녹시메틸실란; 알킬디알콕시아미도실란; 알킬알콕시비스아미도실란; $CH_3Si(OC_2H_5)(NHCOR)_2$, $CH_3Si(OC_2H_5)_2(NHCOR)$, (여기서 R은 메틸임),

$(CH_3Si(OC_2H_5)(NCH_2COC_6H_5))_2$, $CH_3Si(OC_2H_5)(NHCOC_6H_5)_2$; 메틸디메톡시(에틸메틸케토옥시모)실란; 메틸메톡시비스-(에틸메틸케토옥시모)실란; 메틸디메톡시(아세트알독시모)실란; 메틸디메톡시(N-메틸카바메이토)실란; 에틸디메톡시(N-메틸카바메이토)실란; 메틸디메톡시이소프로페녹시실란; 트리메톡시이소프로페녹시실란; 메틸트리-이소-프로페녹시실란; 메틸디메톡시(but-2-ene-2-옥시)실란; 메틸디메톡시(1-페닐에테녹시)실란; 메틸 디메톡시-2(1-카보에톡시프로페녹시)실란; 메틸메톡시디-N-메틸아미노실란; 비닐디메톡시메틸아미노실란; 테트라-N,N-디에틸아미노실란; 메틸디메톡시메틸아미노실란; 메틸트리아이클로헥실아미노실란; 메틸디메톡시에틸아미노실란; 디메틸디-N,N-디메틸아미노실란; 메틸디메톡시이소프로필아미노실란 디메틸디-N,N-디에틸아미노실란. 에틸디메톡시(N-에틸프로피온아미도)실란; 메틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸아세트아미도)실란; 에틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸벤즈아미도)실란; 메틸메톡시비스(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시(카프로락타모)실란; 트리메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시에틸아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시프로필아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시(N,N',N'-트리메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-알릴-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-페닐-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시이소시아네이트실란; 디메톡시디이소시아네이트실란; 메틸디메톡시티오이소시아네이트실란; 메틸메톡시디티오이소시아네이트실란, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리머 성분 (A) 100중량% 기준으로 1 내지 10 중량%의 크로스링커 성분 (B)을 함유하는, 조성물.

청구항 19

제2항에 있어서, 상기 크로스링커 성분 (B)이 실란 또는 실록산에서 선택되고, 상기 실란 또는 실록산은 물 및 성분 (F)의 존재하에 폴리머 (A)와 또는 그 자체에서 가수분해 및/또는 축합 반응할 수 있는 2개 이상의 반응성기를 가지는 것인, 조성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 폴리머(A)가 폴리머(iii)이고, 상기 R¹은 메틸, 비닐, 또는 페닐 중에서 선택되는 조성물.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 파트 조성물로 제공되는, 조성물.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 부분 (P1) 및 제2 부분 (P2)을 포함하여 구성되는 2 파트 조성물로 제공되는, 조성물.

청구항 25

제2항에 있어서,

100 중량부의 성분 (A),

0.1 내지 10 중량부의 적어도 1종의 크로스링커 (B),

0.01 내지 7 중량부의 카복실산 (C),

0.1 내지 5 중량부의 아미노-함유 접착촉진제 (D),

0 내지 5 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E), 및

0 내지 300 중량부의 성분 (F)를 포함하여 구성되며;

습기의 부재하에 저장될 수 있고, 주위 공기에 노출시 습기의 존재하에 경화할 수 있는, 조성물.

청구항 26

제1항 또는 제2항의 조성물을 주위 공기에 노출시키는 단계를 포함하여 구성되는, 경화물의 제조방법.

청구항 27

제24항 조성물의 제1 부분과 제2 부분을 혼합하는 단계, 및 얻어진 혼합물을 경화하는 단계를 포함하여 구성되는, 경화물의 제조방법.

청구항 28

제1항 또는 제2항의 조성물로 형성된, 경화된 폴리머 물질.

청구항 29

제28항에 있어서, 엘라스토머 또는 듀로머 씨일, 접착제, 코팅, 인캡슐런트, 웨이핑된 물품, 몰드, 및 인산재로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 형태를 갖는, 경화된 폴리머 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련출원의 상호참조

[0002] 본 출원은 2011년 12월 15일자로 출원된 "수분 경화성 오가노폴리실록산 조성물"이라는 제명하의 미국 가특허출원 제61/570,989호를 우선권으로 주장하며, 상기 출원은 그 전체내용이 본 명세서의 참조문헌으로 통합된다.

[0003] 본 발명은 반응성 말단 실릴 기를 가지는 경화성 폴리머를 포함하여 구성되는 경화성 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유기주석 또는 기타 금속 촉매의 대체제로서 금속-비함유(metal-free) 촉매 시스템을 포함하여 구성되는 경화성 조성물을 제공한다.

배경 기술

[0004] 반응성 말단 실릴 기를 가지는 폴리머 또는 이러한 폴리머를 포함하여 구성되는 조성물은 물 및 유기금속 촉매의 존재하에 가수분해되고 축합될 수 있다. 경화성 조성물에 적합한 공지의 촉매는 Sn, Ti, Zn 또는 Ca와 같은 금속을 사용하는 유기금속 화합물을 포함한다. 예를 들어 디부틸주석 디라우레이트 (DBTDL)와 같은 유기주석 화합물이 RTV-1 및 RTV-2 제제를 포함하는 실온 가황 (room temperature vulcanizing: RTV) 제제와 같은, 반응성 말단 실릴 기를 가지는 수 많은 다양한 폴리오가노실록산 및 비-실리콘 폴리머의 수분지원 경화를 촉진시키는 축합경화촉매로서 널리 사용되고 있다. 그러나 환경규제기관들 및 시행령은 조제 제품들에 유기주석 화합물의 사용에 대한 규제를 강화하고 있거나, 강화할 것으로 예상된다. 예를 들어, 최근에 디부틸주석이 0.5 중량% 이상이 제제들은 생식 IB 분류(reproductive IB classification)의 독성으로 표시할 것을 요구하고 있는 한편, 디부틸주석-함유 제제들 차후 4-6 년 안에 소비자 용품에서 완전히 추방하는 것을 제안하고 있다.

[0005] 디옥틸주석 화합물 및 디메틸주석 화합물과 같은 대체 유기주석 화합물이 단기 대안으로 고려될 수 있지만, 이러한 유기주석 화합물들도 장차 규제될 것이다. 수분 경화성 실리콘 및 비-실리콘 물질의 축합 경화를 가속하는 비-Sn 금속 촉매를 찾아내는 것이 유리할 것이다. 바람직하게, 유기주석 촉매의 대체제는 경화, 저장 및 외관의 관점에서 유기주석 화합물과 대등한 특성들을 나타내어야 한다. 비-주석 촉매들은 또한 선정된 폴리머의 축합반응을 개시하고, 이 반응을 그 표면에서 그리고 그 전체 부피(bulk)에서 원하는 시간 계획으로 완료하는 것이 바람직할 것이다.

[0006] 유기 금속 주석 화합물을 다른 유기금속 화합물로 대체하기 위하여 많이 제안되고 있다. 이러한 화합물들은 Ca, Ce, Bi, Fe, Mo, Mn, Pb, Ti, V, Zn 및 Y와 같은 금속을 포함하는 것들이다. 이러한 금속들은 주석 화합물의 완전한 대체의 관점에서 특별한 장점들과 단점들이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 축합 경화 반응과 미경화 및 경화 조성물의 거동에 적합한 촉매로 가능한 금속 화합물의 일부 약점들을 극복하는 것을 아직 필요로 하고 있다. 특히 몇몇 기질들의 표면에 접착하는 능력을 유지하는 것을 필요로 하고 있다. 유기 주석 화합물의 대체물에서 해결하는 것이 필요한 또 하나의 과제는 반응성 조성물이 밀봉된 카트리지에 저장 후 (습기 또는 주위 공기에 노출될 때) 경화능력을 유지하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 실릴-말단 폴리머와 비-독성 축합 촉매를 포함하여 구성되는, 주석-없는 경화성 조성물을 제공한다. 특히, 본 발명은 금속 또는 유기금속 촉매 착체가 실질적으로 없는 촉매 시스템을 사용하는 경화성 조성물을 제공한다.

[0009] 하나의 측면에서, 본 발명은 상대적으로 짧은 택-프리 시간(tack-free time), 벌크에 걸친 경화, 뿐만 아니라 카

트리지 내에서, 즉 습기의 부재하에 저장안정성을 나타내는 경화성 조성물을 제공한다. 본 발명자들은 특정 접착촉진제 성분과 조합한 카복실산 화합물이 유기주석 화합물과 대등한 또는 그보다 우수한 경화 거동을 나타내며, 따라서 RTV-1 실란트 RTV-2 제제와 같은, 촉합반응할 수 있는 반응성, 실릴-말단 폴리머를 가지는 조성물에서 유기주석 또는 기타 금속-함유 촉매를 대체하는데 적합하다는 예상외의 사실을 발견하였다. 특히, 본 발명자는 아미노-함유 실란 화합물 (이 화합물은 접착촉진제로 사용될 수도 있음)과 조합한 카복실산 화합물이 오가노폴리실록산 조성물의 경화를 촉진하는 작용을 한다는 사실을 발견하였다.

[0010] 하나의 측면에서, 본 발명은 반응성 말단 실릴 기를 포함하고 있는 폴리머 성분 (A); 크로스링커 성분 (B); 카복실산 성분 (C); 아미노-함유 실란 접착촉진제 또는 아미노-함유 실란 접착촉진제들의 혼합물 (D), 및 선택적으로 아미노-함유 실록산 (E)을 포함하여 구성되는 수분 경화성 조성물을 포함하는 경화성 조성물을 제공한다. 하나의 구체예에서, 상기 조성물은 금속 또는 금속-함유 촉매 성분을 함유하지 않는다.

[0011] 하나의 측면에서, 본 발명은 (A) 적어도 하나의 반응성 실릴기를 가지는 폴리머; (B) 알콕시실란, 알콕시실록산, 옥시모실란, 옥시모실록산, 에녹시실란, 에녹시실록산, 아미노실란, 카복시실란, 카복시실록산, 알킬아미도실란, 알킬아미도실록산, 아릴아미도실란, 아릴아미도실록산, 알콕시아미노실란, 알크아릴 아미노실록산, 알콕시카바메이트실란, 알콕시카바메이트실록산, 및 이들 중 2 이상의 조합들에서 선택된 크로스링커 또는 사슬연장제; (C) 상기 폴리머 (A) 100중량부 당 약 0.01-7 중량부의 카복실산; (D) 상기 (B)의 화합물 이외의 아미노-함유 실란 또는 실록산에서 선택된 적어도 1종의 접착촉진제; 및 (E) 아미노-관능성 실록산을 포함하여 구성되는, 경화된 폴리머 조성물을 형성하기 위한 조성물을 제공한다.

[0012] 또 하나의 측면에서, 상기 폴리머 (A)는 식: $[R^1_a R^2_{3-a} Si-Z]_n-X-Z-SiR^1_a R^2_{3-a}$ 을 갖는다. 또 하나의 구체예에서, X는 폴리우레탄; 폴리에스테르; 폴리에테르; 폴리카보네이트; 폴리올레핀; 폴리프로필렌; 폴리에스테르에테르; 및 $R_3SiO_{1/2}$, R^2SiO , $RSiO_{3/2}$, 및/또는 $SiO_{4/2}$ 의 단위를 가지는 폴리오가노실록산으로부터 선택되고, n은 0 내지 100이고, a는 0 내지 2이고, R 및 R1은 동일한 Si-원자에서 같거나 다르며 C1-C10-알킬; 하나 이상의 C1, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다. 다른 또 하나의 측면에서, R^2 는 OH, C1-C8-알콕시, C2-C18-알콕시알킬, 옥시모알킬, 에녹시알킬, 아미노알킬, 카복시알킬, 아미도알킬, 아미도아릴, 카바메이트알킬, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되고, Z는 결합(bond), C1-C8 알킬렌의 군에서 선택된 2개의 단위, 또는 O이다.

[0013] 하나의 구체예에 의하면, 상기 크로스링커 성분 (B)은 테트라에틸오르쏘실리케이트 (TEOS), TEOS의 축중합체, 메틸트리메톡시실란 (MTMS), 비닐-트리메톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 테트라-n-프로필오르쏘실리케이트, 비닐트리스(메틸에틸케토옥심)실란, 메틸트리스(메틸에틸케토옥심)실란, 트리스아세트아미도메틸실란, 비스아세트아미도디메틸실란, 트리스(N-메틸-아세트아미도)메틸실란, 비스(N-메틸아세트아미도)디메틸실란, (N-메틸-아세트아미도)메틸디알콕시실란, 트리스벤즈아미도메틸실란, 트리스프로페녹시메틸실란, 알킬디알콕시아미도실란, 알킬알콕시비스아미도실란, $CH_3Si(OC_2H_5)_{1-2}(NHCOR)_{2-1}$, $(CH_3Si(OC_2H_5)(NHCOC_6H_5)_2)$, $CH_3Si(OC_2H_5)-(NHCOC_6H_5)_2$, 메틸디메톡시(에틸메틸-케토옥시모)실란; 메틸메톡시비스-(에틸메틸케토옥시모)실란; 메틸디메톡시(아세트알-독시모)실란; 메틸디메톡시(N-메틸카바메이트)실란; 에틸디메톡시(N-메틸-카바메이트)실란; 메틸디메톡시이소프로페녹시실란; 트리메톡시이소프로페녹시실란; 메틸트리-이소-프로페녹시실란; 메틸디메톡시(but-2-ene-2-옥시)실란; 메틸디메톡시(1-페닐에테녹시)실란; 메틸디메톡시-2(1-카보에톡시프로페녹시)실란; 메틸메톡시디-N-메틸아미노실란; 비닐디메톡시메틸아미노실란; 테트라-N,N-디에틸아미노실란; 메틸디메톡시메틸아미노실란; 메틸트리사이클로헥실아미노실란; 메틸디메톡시-에틸아미노실란; 디메틸디-N,N-디메틸아미노실란; 메틸디메톡시이소프로필아미노실란 디메틸디-N,N-디에틸아미노실란; 에틸디메톡시(N-에틸프로피온아미도)실란; 메틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸아세트아미도)실란; 에틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸벤즈아미도)실란; 메틸메톡시비스(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시(카프로락타모)실란; 트리메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시에틸아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시-프로필아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시(N,N',N'-트리메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-알릴-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-페닐-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시이소시아네이트실란; 디메톡시디이소시아네이트실란; 메틸디메톡시-티오이소시아네이트실란; 메틸메톡시디티오이소시아네이트실란, 또는 이들 중 2 이상의 조합에서 선택된다.

[0014] 하나의 구체예에 의하면, 상기 아미노-함유 접착촉진제 성분 (D)은 아미노알킬트리알콕시실란, 아미노알킬알

킬디알콕시실란, 비스(알킬트리알콕시실릴)아민, 트리스(알킬트리알콕시실릴)아민, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다.

- [0015] 하나의 구체예에 의하면, 상기 조성물은 상기 폴리머 성분 (A) 100중량% 기준으로 약 1 내지 약 10 중량%의 크로스링커 성분 (B)를 함유한다.
- [0016] 하나의 구체예에 의하면, 상기 크로스링커 성분 (B)은 실란 또는 실록산에서 선택되고, 상기 실란 또는 실록산은 물 및 성분 (F)의 존재하에 폴리머 (A)와 또는 그 자체에서 가수분해 및/또는 축합 반응할 수 있는 2 이상의 반응성 기를 갖는다.
- [0017] 하나의 구체예에 의하면, 상기 폴리머 성분 (A)은 그 백본에 식 $[R_2SiO]$ 의 2개의 단위를 포함하고 있는 폴리오가노실록산에서 선택되고, 여기서 R은 C1-C10-알킬; 하나 이상의 C1, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다.
- [0018] 하나의 구체예에 의하면, 상기 폴리머 성분 (A)은 식: $R^2_{3-a}R^1_aSi-Z-[R_2SiO]_x[R^1_2SiO]_y-Z-SiR^1_aR^2_{3-a}$ 을 가지며, 상기 식에서 x는 0 내지 10000이고; y는 0 내지 1000이고; a는 0 내지 2이고; R은 메틸이다. 또 하나의 측면에서, R^1 은 C1-C10-알킬; 하나 이상의 C1, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되고, 다른 실록산 단위들이 10 몰%보다 적은 양으로 존재할 수 있고, 바람직하게는 메틸, 비닐, 페닐이다. 다른 또 하나의 구체예에서, R^2 는 OH, C1-C8-알콕시, C2-C18-알콕시알킬, 옥시모알킬, 엔옥시알킬, 아미노알킬, 카복시알킬, 아미도알킬, 아미도아릴, 카바메이트알킬, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되고, Z는 -O-, 결합(bond), 또는 $-C_2H_4-$ 이다.
- [0019] 하나의 구체예에 의하면, 본 조성물은 1 파트 조성물로 제공된다.
- [0020] 하나의 구체예에 의하면, 본 조성물은 100 중량부의 성분 (A), 0.1 내지 약 10 중량부의 적어도 1종의 크로스링커 (B), 0.01 내지 약 7 중량부의 카복실산 성분 (C), 0.1 내지 약 5 중량부의 아미노-함유 접착촉진제 또는 아미노-함유 접착촉진제들의 혼합물 (D), 0 내지 5 중량부의 아미노-관능성 실록산 (E), 및 0 내지 약 300 중량부의 성분 (F)을 포함하여 구성되며, 이 조성물은 습기의 부재하에 저장경화할 수 있는하면, 본 조성물은 (i) 폴리머 성분 (A), 및 선택적으로 필러 성분 (G)을 포함하는 제1 부분; 및 (ii) 크로스링커 (B), 카복실산 성분 (C), 아미노-함유 접착촉진제 또는 아미노-함유 접착촉진제들의 혼합물 (D) 및 아미노-관능성 실록산 (E)을 포함하는 제2 부분;을 포함하여 구성되는 2-파트 조성물이고, 여기서 부분 (i) 및 (ii)는 개별적으로 저장되며, 경화에 적용할 때 부분 (i) 및 (ii)를 혼합한다.
- [0021] 하나의 구체예에 의하면, 부분 (i)은 100 중량%의 성분 (A), 및 0 내지 70 중량부의 성분 (F)를 함유하고; 부분 (ii)는 0.1 내지 10 중량부의 적어도 1종의 크로스링커 (B), 0.01 내지 7 중량부의 카복실산 성분 (C), 0 내지 5 중량부의 아미노-함유 접착촉진제 또는 아미노-함유 접착촉진제들의 혼합물 (D) 및 아미노-관능성 실록산 (E)를 함유한다.
- [0022] 또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기 조성물을 주위공기에 노출시키는 단계를 포함하여 구성되는 경화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 하나의 구체예에 의하면, 상기 제1 부분과 제2 부분을 혼합하는 단계와, 얻어진 혼합물을 경화하는 단계를 포함하여 구성되는 경화물의 제조방법이 제공된다.
- [0024] 하나의 구체예에 의하면, 본 조성물은 경화전에 미경화 조성물의 압출을 위한 유출구 노즐 및/또는 셰이핑 (shaping)을 위한 유출구 노즐를 가지는 밀봉된 카트리지 또는 유연성 백에 저장된다.
- [0025] 다른 또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기 조성물로 형성된 경화된 폴리머 물질을 제공한다.
- [0026] 하나의 구체예에 의하면, 상기 경화된 폴리머 물질은 엘라스토머 또는 듀로머 시일, 접착제, 코팅, 인캡슐런트, 셰이핑된 물품, 몰드(mold), 및 인상재(impression material)의 형태이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 조성물들은 양호한 저장안정성과 각종 표면들에 대한 접착성을 나타낸 것으로 판명되었다. 하나의

구체예에서, 본 발명의 경화성 조성물들은 열가소성 수지 표면에 대하여 우수한 접착성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은 비-금속계 촉매 시스템을 사용하는 경화성 조성물을 제공한다. 본 경화성 조성물은 카복실산 성분, 아미노-함유 실란 (이 물질은 접착촉진제로 사용될 수도 있음) 또는 아미노-함유 실란들의 혼합물, 및 아미노-함유 실록산을 포함하여 구성되는 촉매 시스템을 사용한다.
- [0029] 본 발명에서 확인한 바에 의하면 상기 카복실산 성분과 상기 아미노-함유 실란의 조합은 실란트 및 RTV (실온-가황 러버)로 사용될 수 있는 가교형 실리콘들을 산출하기 위한 실리콘의 습기지원 촉합 경화 촉진의 관점에서 DBTDL과 같은 유기주석 화합물들을 사용하는 조성물과 대등하거나 그보다 우수한 경화특성을 나타낸다. 이러한 물질들은 비-독성이어서, 장차 엄격한 규제가 따를 유기주석 촉매에 비해 보다 매력적이고 보다 실용적이다.
- [0030] 본 발명은 반응성 말단 실릴 기를 포함하고 있는 폴리머 성분 (A), 크로스링커 성분 (B), 카복실산 성분 (C), 및 아미노-함유 실란 접착촉진제 성분 또는 아민-함유 실란들의 혼합물 (D) 및 아미노-함유 실록산 (E)을 포함하여 구성되는 경화성 조성물을 제공한다. 상기 카복실산 성분과 상기 아미노-함유 실란/실록산의 조합은 주위 공기 조건에 노출시 상기 조성물의 경화에 영향을 미치는 촉매 시스템으로 작용한다. 이 성분들은 이러한 종류의 조성물에 전형적으로 사용되는 유기주석 또는 기타 금속 착체와 같은 금속-함유 촉매의 부재에서 촉매로 작용하는 것으로 판명되었다. 따라서, 하나의 측면에서, 본 발명의 조성물은 수분 경화성 조성물에 사용되고 있는 금속 또는 금속-함유 촉매 성분을 실질적으로 함유하지 않는다. 본 발명의 조성물에서 금속 촉매 또는 금속-함유 촉매를 0.001 중량부 이하로 함유하는 경우에 금속 촉매 또는 금속계-촉매를 실질적으로 함유하지 않는 것으로 간주한다. 본 조성물은 경화성 조성물에 사용될 수 있는 기타 임의선택적 성분들, 예를 들어 아미노-관능성 실록산 (E), 필러 성분 (F), 및/또는 보조 성분 (G)을 더 포함할 수도 있다. 상기 아미노-관능성 실록산 성분 (E)은 조성물의 경화를 조절하기 위하여 상기 카복실산 성분 (C) 및 상기 아미노-함유 실란 성분 (D)과 함께 사용될 수 있다. 특정 원리와 관계없이, 상기 아미노-관능성 실록산 성분 (E)은 상기 카복실산 성분 (C)과 상기 아미노-함유 실란의 조합물의 촉매 활성을 향상시킬 수도 있다.
- [0031] 상기 폴리머 성분 (A)은 반응성 말단 실릴 기를 가지는 액체 또는 고체-계 폴리머일 수 있다. 상기 폴리머 성분 (A)은 특별히 제한되지 않으며, 특별한 목적 또는 의도된 용도에 바람직할 수도 있는 임의의 가교성(cross-linkable) 폴리머에서 선택될 수 있다. 상기 폴리머 성분 (A)에 적합한 폴리머의 비한정적인 예는
- [0032] 폴리오가노실록산 (A1) 또는 실록산 결합 없는 유기 폴리머(A2)를 포함하며, 여기서 상기 폴리머 (A1) 및 (A2)는 반응성 말단 실릴 기를 포함하고 있는 것이다. 하나의 구체예에서, 상기 폴리머 성분 (A)은 본 경화성 조성물의 약 10 내지 약 90 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 하나의 구체예에서, 본 경화성 조성물은 약 100 중량부의 폴리머 성분 (A)을 함유한다. .
- [0033] 전술한 바와 같이, 상기 폴리머 성분 (A)은 광범위의 폴리오가노실록산들을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 폴리머 성분은 하나 이상의 폴리실록산 및 식 (2)의 코폴리머를 포함하여 구성될 수 있다:
- [0034]
$$[R^1_a R^2_{3-a} Si - Z]_n - X - Z - Si R^1_a R^2_{3-a} \quad (2)$$
- [0035] 여기서 R¹은 포화된 C1- C12 알킬 [하나 이상의 할로겐 (예를 들어 Cl, F), O, S 또는 N 원자로 치환된 것일 수 있음), C5-C16 사이클로알킬, C2-C12 알케닐, C7-C16 아릴알킬, C7-C16 알킬아릴, 페닐, C2-C4 폴리알킬렌 에테르, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. 그 대표적인 바람직한 기는 메틸, 트리플루오로프로필 및/또는 페닐 기이다.
- [0036] R²는 물과 같은 프로톤화 작용제(protonated agents)에 대해 반응성이 있는 기일 수 있으며, OH, C1-C8-알콕시, C2-C18-알콕시알킬, 아미노, 알케닐옥시, 옥시모알킬, 에녹시알킬, 아미노알킬, 카복시알킬, 아미도알킬, 아미도아릴, 카바메이토알킬 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. R²기의 대표적인 예는 OH, 알콕시, 알케닐옥시, 알킬옥시모, 알킬카복시, 알킬아미도, 아릴아미도, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한다.
- [0037] Z는 결합, O_{1/2}, 하나 이상의 O, S 또는 N 원자를 함유할 수 있는 탄화수소, 아미드, 우레탄, 에테르, 에스테르, 우레아 단위 또는 이들 중 2 이상의 조합의 군에서 선택되는 2가의 연결결합(linking) 단위일 수 있다. 연결결합 기 Z가 탄화수소 기이면, Z는 SiC 결합을 통해 규소원자에 연결된다. 하나의 구체예에서 Z는C1-

C14 알킬렌에서 선택된다.

[0038] X는 폴리우레탄; 폴리에스테르; 폴리에테르; 폴리카보네이트; 폴리올레핀; 폴리프로필렌; 폴리에스테르 에테르; 및 $R_3SiO_{1/2}$, R^2SiO , $RSiO_{3/2}$, 및/또는 $SiO_{4/2}$ 의 단위를 가지는 폴리오가노실록산으로부터 선택되고, 여기서 R은 C1-C10-알킬; 하나 이상의 Cl, F, N, O 또는 S로 치환된 C1-C10 알킬; 페닐; C7-C16 알킬아릴; C7-C16 아릴알킬; C2-C4 폴리알킬렌 에테르; 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다. X는 전술한 반응 기 R^2 를 포함하고 있는, 상기 말단 실릴 기에 산소 또는 탄화수소 기를 통해 연결결합된 실록시 단위들, 전술한 하나 이상의 반응성 기 R^2 를 포함하고 있는, 상기 규소 원자에 탄화수소 기를 통해 연결결합된 폴리에테르, 알킬렌, 이소알킬렌, 폴리에스테르 또는 폴리우레탄 단위들의 군에서 선택되는 2개의 또는 다개의 폴리머 단위일 수 있다. 상기 탄화수소 기 X는 아미드, 에스테르, 에테르 우레탄, 에스테르, 우레아를 형성하는 N, S, O 또는 P와 같은 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 하나의 구체예에서, X의 평균 중합도 (P_n)는 6 (예를 들어 $R_3SiO_{1/2}$, R^2SiO , $RSiO_{3/2}$, 및/또는 $SiO_{4/2}$ 의 폴리오가노실록산 단위) 이상이어야 한다. 식 (2)에서, n은 0-100; 바람직하게 1이고, a는 0-2, 바람직하게 0-1이다.

[0039] 단위 X를 위한 성분의 비한정적인 예는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 코폴리머, 폴리옥시테트라메틸렌, 또는 폴리옥시프로필렌-폴리옥시부틸렌 코폴리머와 같은 폴리옥시알킬렌 폴리머; 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 이소부틸렌과 이소프렌의 코폴리머, 이소프렌 또는 부타디엔과 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌의 코폴리머, 또는 폴리올레핀 폴리머를 수소화에 의해 제조된 수소화 폴리올레핀 폴리머와 같은 탄화수소 폴리머; 아디프산 또는 프탈산과 같은 이염기 산과 글리콜의 축합에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리머, 폴리카보네이트, 또는 락톤의 개환 중합체; C2-C8-알킬 아크릴레이트와 같은 모노머의 라디칼 중합에 의해 제조된 폴리알킬산 에스테르, 예를 들어 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트와 같은 아크릴산 에스테르와 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴아미드 또는 스티렌의 아크릴산 에스테르 코폴리머와 같은 비닐 폴리머; 상기한 유기 폴리머와 비닐 모노머의 중합에 의해 제조된 그래프트 폴리머; 폴리실과이드 폴리머; ϵ -카프로락탐의 개환중합으로 제조된 나일론 6, 헥사메틸렌디아민과 아디프산 등의 축중합으로 제조된 나일론 6.6, ϵ -아미노라우로-락탐의 개환 중합으로 제조된 나일론 12과 같은 폴리아미드 폴리머, 코폴리머성 폴리아미드, 폴리우레탄, 또는 폴리우레아를 포함한다.

[0040] 특히 적합한 폴리머의 비한정적인 예는 폴리실록산, 폴리옥시알킬렌, 폴리이소부틸렌, 수소화 폴리부타디엔 및 수소화 폴리이소프렌과 같은 포화 탄화수소 폴리머, 또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리우레아 폴리머 및 그 유사물을 포함한다. 또한, 포화 탄화수소 폴리머, 폴리옥시알킬렌 폴리머 및 비닐 코폴리머는 유리전이온도가 낮아서 저온, 예를 들어 0°C 이하에서 높은 유연성(flexibility)을 제공하기 때문에 특히 적합하다.

[0041] 식(2)의 상기 반응성 실릴 기는 하이드로실릴화를 통해, 또는 축합 또는 개환 반응을 통해 반응성 실릴 기에 연결결합될 프리폴리머에서 SiOH, 아미노알킬, HOOC-알킬, HO-알킬 또는 HO-아릴, HS-알킬 또는 HS-아릴, Cl(O)C-알킬 또는 Cl(O)C-아릴, 에폭시알킬 또는 에폭시사이클로알킬 기의 반응을 통해 불포화 탄화수소와 공지의 방법으로 반응할 능력을 가지는 관능기를 함유하는 실란을 사용하는 것에 의해 도입될 수 있다. 주요 구체예들은 (i) 이탈기 (leaving group: L-기) 와 수소의 부가 생성물(L-기 +H)이 방출되면서 실록시 결합 $\equiv Si-O-SiR^1_aR^2_{3-a}$

이 형성되는, 실란 (L-기)SiR¹_aR²_{3-a}과 축합반응할 수 있는 SiOH기를 가지는 실록산 프리폴리머를 사용하는 방법; (ii) 하이드로실릴화 또는 라디칼 반응을 통해, SiH 기 또는 SiH와 같은 실란 또는 불포화 기의 라디칼 활성화된 기와 반응할 수 있는 불포화기를 가지는 실란을 사용하는 방법; 및 (iii) 에폭시, 이소시아네이트, OH, SH, 시아네이트, 카복실 할로게나이드, 반응성 알킬할로게나이드, 락톤, 락탐, 또는 아민과 보충적으로 반응할 수 있는 OH, SH, 아미노, 에폭시, -COCl, -COOH 기를 가지는 유기 또는 무기 프리폴리머를 포함하는 실란, 즉 상기 반응성 프리폴리머가 유기관능성 실란과 링크결합하여 실릴 관능성 폴리머를 산출할 수 있는, 실란을 사용하는 방법;을 포함한다.

[0042] 방법 (i)에 적합한 실란은 알콕시실란, 특히 테트라알콕시실란, 디- 및 트리-알콕시실란, 디- 및 트리-아세톡시실란, 디- 및 트리-케톡시메이트- 실란, 디- 및 트리-알케닐옥시실란, 실란의 규소원자에서 나머지 기들이 치환 또는 비치환 탄화수소인 디- 및 트리-카본아미도실란을 포함한다. 방법 (i)을 위한 비한정적인 기타 실란은

알킬트리알콕시실란, 예컨대 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 아미노알킬트리메톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 메틸- 또는 프로필-트리아세톡시실란, 메틸트리부타녹시모실란, 메틸트리프로페닐옥시실란, 메틸트리벤즈아미도실란, 또는 메틸트리아세트아미도실란을 포함한다. 방법 (i)에서 반응에 적합한 프리폴리머는 규소원자에 부착된 가수분해성 기를 가지는 실란과 축합 반응을 수행할 수 있는 SiOH-말단 폴리알킬실록산이다. SiOH-말단 폴리알킬디실록산의 대표적인 예는 폴리디메틸실록산을 포함한다.

[0043] 방법 (ii)에 적합한 실란은 알콕시실란을 포함하며, 특히 트리메톡시실란, 트리에톡시실란과 같은 트리알콕시실란 (HSi(OR)₃); 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 페닐디메톡시실란, 메틸디아세톡시실란 및 페닐디아세톡시실란을 포함한다. 수소클로로실란은 원리상으로 가능하나 알콕시, 아세톡시 기 등을 통한 할로겐의 추가 치환으로 인해 덜 바람직하다. 기타 적합한 실란은 비닐, 알릴, 머캡토알킬 또는 아크릴 기와 같은 라디칼에 의해 활성화될 수 있는 불포화기를 가지는 유기관능성 실란을 포함한다. 비한정적인 예는 비닐트리메톡시실란, 머캡토프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 포함한다. 반응 (ii)에서 반응에 적합한 프리폴리머는 비닐 말단 폴리알킬실록산, 바람직하게 폴리디메틸실록산, 예를 들어 불포화 탄화수소 또는 -SiH 기를 포함하는 실란의 대응하는 유기 관능기와 하이드로실릴화 반응할 수 있는 또는 라디칼 유도 그래프팅 반응할 수 있는 불포화기를 갖는 탄화수소를 포함한다.

[0044] 탄화수소 폴리머에 실릴 기를 도입하기 위한 또 하나의 방법으로 실란의 불포화기와 불포화 탄화수소 모노머의 공중합이 있다. 탄화수소 프리폴리머로 불포화 기의 도입은 예를 들어 실리콘 없는 탄화수소 모이머티의 중합 후에 연쇄정지제로서 알케닐 할로게나이드의 사용을 포함할 수 있다.

[0045] 실란과 프리폴리머 사이의 바람직한 반응 생성물은 -SiR₂O-SiR₂-CH₂-CH₂-SiR¹_aR²_{3-a} 또는 (탄화수소)-[Z-SiR¹_aR²_{3-a}]₁₋₅₀ 구조의 화합물을 포함한다. 방법 (iii)에 적합한, 그러나 비한정적인, 실란은 알콕시실란, 특히 -OH, -SH, 아미노, 에폭시, -COCl, 또는 -COOH에 대해 반응성이 있는 유기 관능기를 가지는 실란을 포함한다.

[0046] 하나의 구체예에서, 상기 실란은 감마-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 감마-이소시아네이트프로필트리에톡시실란과 같이 이소시아네이트알킬 기를 가지는 실란; 감마-글리시독시프로필에틸디메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 에폭시리모닐트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디에톡시실란 및 그 유사물을 포함한다.

[0047] 하나의 구체예에서, 먼저 완전 혼합을 수행하고 나서 커플링 반응을 수행하기 위하여 블록킹된 아민이나 이소시아네이트 (Z'-X)_n-Z'를 선정하는 것이 바람직하다. 블록킹제들의 예들이 EP 0947531에 제시되어 있으며, 카프로락탐 또는 부타는 옥심과 같은 헤테로사이클릭 질소 화합물, 또는 사이클릭 케톤을 사용하는 기타 블록킹 방법들은 미국특허 6,827,875를 참조할 수 있다. 상기 두 특허문헌은 그 전체 내용이 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다.

[0048] 방법 (iii)의 반응에 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 OH 기를 가지며, 바람직하게 고 분자량 (Mw) (중량평균 분자량 > 6000 g/mol)과 1.6 보다 적은 다분산도 Mw/Mn를 가지는 폴리알킬렌 옥사이드; NCO 관능화된 폴리알킬렌 옥사이드와 같은 잔류 NCO 기를 가지며, 특히 블록킹된 이소시아네이트를 가지는 우레탄을 포함한다. 프리폴리머들은 최종 경화에 유용한 추가의 반응기를 가지는 대응하는 실란의 에폭시, 이소시아네이트, 아미노, 카복시할로게나이드 또는 할로젠알킬 기와 보충적으로 반응할 수 있는 -OH, -COOH, 아미노, 에폭시 기를 가지는 탄화수소들의 군에서 선택된다.

[0049] 폴리에테르에 NCO 기의 도입에 적합한 이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 또는 자일렌 디이소시아네이트, 또는 이소포로 디이소시아네이트, 또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 지방족 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다.

[0050] 단위 X의 중합도는 경화된 생성물의 점도 및 기계적 성질의 요건에 따른다. X가 폴리디메틸실록산 단위이면, 수평균 분자량(Mn)에 기초한 평균 중합도는 바람직하게 7 내지 5000 실록시 단위, 더 바람직하게 200-2000 단위이다. > 5 MPa의 충분한 인장강도를 달성하기 위하여, > 250의 평균 중합도(Pn)가 적합하며, 이에 의해 폴리디메틸실록산은 25 °C에서 1000 mPa.s 보다 높은 점도를 갖는다. X가 폴리실록산 단위 이외의 탄화수소 단위이면, 중합도에 관한 점도는 훨씬 더 높다.

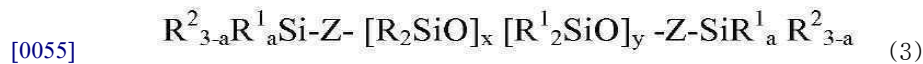
[0051] 폴리옥시알킬렌 폴리머를 합성하는 방법의 비한정적인 예는 KOH와 같은 알칼리 촉매를 사용하는 중합 방법, 유

기알루미늄 화합물을 반응시키는 것에 의해 얻어진 착체와 같은 전이금속 화합물 피리딘 착체 촉매를 사용하는 중합방법, 복합 금속 사아나이드 착체 촉매를 사용하는 중합방법을 포함하며, 이러한 중합방법은 예를 들어 미국특허 제3,427,256호; 미국특허 제3,427,334호; 미국특허 제3,278,457호; 미국특허 제3,278,458호; 미국특허 제3,278,459호; 미국특허 제3,427,335호; 미국특허 제6,696,383호; 및 미국특허 제6,919,293호에 기술되어 있다.

[0052] 상기 기 X가 탄화수소 폴리머들로부터 선택되면, 이소부틸렌 단위를 가지는 폴리머 또는 코폴리머가 우수한 내후성, 우수한 내열성, 및 낮은 기체 및 습기 투과성과 같은 물성으로 인해 특히 바람직하다.

[0053] 상기 모노머들의 예는 4 내지 12 탄소 원자를 가지는 올레핀, 비닐 에테르, 방향족 비닐 화합물, 비닐실란, 및 알릴실란을 포함한다. 상기 코폴리머 성분의 예는 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 헥센, 비닐사이클로헥센, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, α-메틸스티렌, 디메틸스티렌, β-피넨, 인텐, 그리고 예를 들어 비닐트리메톡시실란과 같은 비닐트리알콕시실란, 비닐메틸디클로로실란, 비닐디메틸메톡시실란, 디비닐디클로로실란, 디비닐디메톡시실란, 알릴트리클로로실란, 알릴메틸디클로로실란, 알릴디메틸메톡시실란, 디알릴디클로로실란, 디알릴디메톡시실란, 감마-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 및 감마-메타크릴로일옥시-프로필-메틸디메톡시실란을 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 하나의 구체예에서, 폴리머 성분 (A)은 식(3)의 폴리머일 수 있다:



[0056] 여기서 R^1 , R^2 , 및 Z는 식 (2)와 관련하여 위에서 정의한 바와 같고; R은 C1-C6-알킬 (대표적인 알킬은 메틸임)이고; a는 0-2이고; x는 0 내지 약 10,000, 바람직하게 11 내지 약 2500이고; y는 0 내지 약 1,000, 바람직하게 0 내지 500이다. 하나의 구체예에서, 식 (3)의 화합물에서 Z는 결합 또는 2가의 C2 내지 C14-알킬렌 기이고, 특히 바람직한 것은 $-C_2H_4-$ 이다.

[0057] 폴리실록산-함유 폴리머 (A1)의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 실란올-중지된(stopped) 폴리디메틸실록산, 실란올 또는 알콕시-중지된 폴리오가노실록산 (예를 들어, 메톡시-중지된 폴리디메틸실록산, 알콕시-중지된 폴리디메틸실록산-폴리디페닐실록산 코폴리머), 및 폴리(메틸 3,3,3-트리플루오로프로필)실록산 및 폴리(메틸 3,3,3-트리플루오로프로필)실록산-폴리디메틸 실록산 코폴리머와 같은 실란올 또는 알콕시-중지된 플루오로알킬-치환 실록산을 포함한다. 폴리오가노실록산 성분 (A1)은 본 조성물의 약 10 내지 약 90 중량% 또는 100 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 하나의 바람직한 구체예에서, 상기 폴리오가노실록산 성분은 약 10 내지 약 2500 실록시 단위 범위의 평균 사슬 길이를 가지며, 점도가 25 °C에서 약 1 내지 약 500,000 mPa.s 범위 내이다.

[0058] 그 대신에, 본 조성물은 실록산 단위가 없고, 실록산 함유 폴리머 (A1)와 비슷한 축합반응에 의한 경화를 수행하는, 실릴-말단 유기 폴리머(A2)를 포함할 수 있다. 폴리오가노실록산 폴리머 (A1)과 유사하게, 폴리머 성분 (A)으로 적합한 유기 폴리머 (A2)는 말단 실릴 기를 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 말단 실릴 기는 식 (4)일 수 있다:



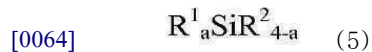
[0060] 여기서 R^1 , R^2 , 및 a는 위에서 정의한 바와 같다.

[0061] 실록산 없는 유기 폴리머의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 실릴화된 폴리우레탄 (SPUR), 실릴화된 폴리에스테르, 실릴화된 폴리에테르, 실릴화된 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀의 실릴화 폴리올레핀, 실릴화된 폴리에스테르에테르 또는 이들 중 2 이상의 조합들을 포함한다. 상기 실록산-없는 유기 폴리머는 본 조성물의 약 10 내지 약 90 중량% 또는 약 100 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

[0062] 하나의 구체예에서, 상기 폴리머 성분 (A)은 실릴화된 폴리우레탄 (SPUR)일 수 있다. 이러한 수분 경화성 화합물은 당 분야에 잘 알려져 있으며, 일반적으로 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 (PUR) 프리폴리머를 적합한 실란과, 예를 들어 규소원자에서 가수분해 관능기 및 머캡탄, 일차 또는 이차 아민, 바람직하게 2차 아민과 같은 활성 수소-함유 관능기를 모두 가지는 실란과 반응시키는 단계(i); 또는 하이드록실-말단 PUR (폴리우레탄) 프리폴리머를, 적합한 이소시아네이트-말단 실란, 예를 들어 알콕시기 세계에 대하여 하나를 가지는 것과 반응시키는 단계(ii)를 포함하는 다양한 방법으로 얻을 수 있다. 이러한 반응들의 구체적인 설명, 여기에 사용되는 이

소시아네이트-말단 및 하이드록실-말단 PUR 프리폴리머에 대한 구체적인 설명은 미국특허 제4,985,491호, 제 5,919,888호, 제6,207,794호, 제6,303,731호, 제 6,359,101호 및 제6,515,164호, 미국특허 출원 공개 제 2004/0122253호 및 제 2005/0020706호 (이소시아네이트-말단 PUR 프리폴리머); 미국특허 제 3,786,081호 및 제 4,481,367호 (하이드록실-말단 PUR 프리폴리머); 미국특허 제3,627,722호, 제3,632,557호, 제3,971,751호, 제 5,623,044호, 제 5,852,137호, 제 6,197,912호 및 제 6,310, 170호 [이소시아네이트-말단 PUR 프리폴리머와 반응성 실란, 예를 들어 아미노알콕시실란의 반응에서 제조된 수분-경화성 SPUR (실란 개질/말단 폴리우레탄)]; 그리고 미국특허 제 4,345,053호 제4,625,012호, 제6,833,423호 및 미국특허출원 공개 제 2002/0198352호 (하이드록실-말단 PUR 프리폴리머와 이소시아네이트실란의 반응에서 제조된 수분-경화성 SPUR) 중에서 찾아볼 수 있다. 상기한 미국 특허문헌들의 전체 내용은 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다. 수분 경화성 SPUR 물질의 다른 예로 미국특허 제 7,569,653호에 제시된 것들을 포함하며, 상기 특허문헌은 그 전체 내용이 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다.

[0063] 본 발명의 폴리실록산 조성물은 성분 (B)로서 크로스링커 또는 사슬연장제를 더 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 크로스링커는 식 (5)를 가질 수 있다:



[0065] 여기서, R^2 는 위에서 정의한 바와 같을 수 있고, R^1 은 위에서 정의한 바와 같을 수 있으며, a는 0-3이다. 그 대신에, 상기 크로스링커 성분은 하나 이상이되 전부는 아닌 R^2 기가 물의 존재하에 가수분해되어 킬리즈된 다음, 중간체 실란올이 축합 반응하여 Si-O-Si 결합과 물을 생성하는 식 (5)의 축합 생성물일 수도 있다. 그 평균 중합도는 2-10 Si 단위를 가지는 화합물을 산출하는 정도일 수 있다.

[0066] 여기서 사용된 용어 "크로스링커"는 (A)에서 한정되지 않은 분자당 적어도 2개의 가수분해성 기와 3개보다 적은 규소원자규소원자규소원자 성분을 포함하는 화합물을 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 크로스링커 혹은 사슬연장제는 알콕시실란, 알콕시실록산, 옥시모실란, 옥시모실록산, 엔옥시실란, 엔옥시실록산, 아미노실란, 카복시실란, 카복시실록산, 알킬아미도실란, 알킬아미도실록산, 아릴아미도실란, 아릴아미도실록산, 알콕시 아미노실란, 알킬아릴아미도실록산, 알콕시카바메이토실란, 알콕시카바메이토실록산, 이미데이토실란, 우레이도실란, 이소시아네이트실란, 티오이소시아네이트실란, 또는 이들 중 2 이상의 조합들에 선택될 수 있다. 크로스링커의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 테트라에틸오르쏘실리케이트 (TEOS); 메틸트리메톡시실란 (MTMS); 메틸트리에톡시실란; 비닐트리메톡시실란; 비닐트리에톡시실란; 메틸페닐디메톡시실란; 3,3,3-트리플루오로-프로필트리메톡시실란; 메틸트리아세톡시실란; 비닐트리아세톡시실란; 에틸트리아세톡시실란; 디-부톡시디아세톡시실란; 페닐트리프로피온옥시실란; 메틸트리스(메틸에틸케톡심)실란; 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란; 3,3,3-트리플루오로프로필트리스(메틸에틸케톡심)실란; 메틸트리스(이소프로펜옥시)실란; 비닐트리스(이소프로펜옥시)실란; 에틸폴리실리케이트; 디메틸테트라아세톡시디실록산; 테트라-n-프로필오르쏘실리케이트; 메틸디메톡시(에틸메틸케톡시모)실란; 메틸메톡시비스-(에틸메틸케톡시모)실란; 메틸디메톡시(아세탈톡시모)실란; 메틸디메톡시(N-메틸카바메이토)실란; 에틸디메톡시(N-메틸카바메이토)실란; 메틸디메톡시이소프로펜옥시실란; 트리메톡시이소프로펜옥시실란; 메틸트리-이소-프로펜옥시실란; 메틸디메톡시(but-2-ene-2-옥시)실란; 메틸디메톡시(1-페닐에텐옥시)실란; 메틸 디메톡시-2(1-카보에톡시프로펜옥시)실란; 메틸메톡시디-N-메틸아미노실란; 비닐디메톡시메틸아미노실란; 테트라-N,N-디에틸아미노실란; 메틸디메톡시메틸아미노실란; 메틸트리사이클로헥실아미노실란; 메틸디메톡시에틸아미노실란; 디메틸디-N,N-디메틸아미노실란; 메틸디메톡시이소프로필아미노실란 디메틸디-N,N-디에틸아미노실란. 에틸디메톡시(N-에틸프로피온아미도)실란; 메틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸아세트아미도)실란; 에틸디메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸트리스(N-메틸벤즈아미도)실란; 메틸메톡시비스(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시(카프로락타모)실란; 트리메톡시(N-메틸아세트아미도)실란; 메틸디메톡시에틸아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시프로필아세트이미데이토실란; 메틸디메톡시(,N',N'-트리메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-알릴-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시(N-페닐-N',N'-디메틸우레이도)실란; 메틸디메톡시이소시아네이트실란; 디메톡시디이소시아네이트실란; 메틸디메톡시티오이소시아네이트실란; 메틸메톡시디티오이소시아네이트실란, 또는 이들 중 2 이상의 조합들을 포함한다. 상기 크로스링커는 본 조성물의 약 1 내지 약 10 중량%, 또는 폴리머 성분 (A)의 100중량부 당 약 0.1 내지 약 10 중량부으로 존재할 수 있다.

[0067] 프리폴리머 Z'-X-Z'와 R⁴에서 선택되는 추가적인 관능기를 포함하는 것 사이의 반응에 의해 소모되지 않은 성분 (A)의 0.1 중량% 보다 많은 양의 추가적인 알콕시실란은 접착 촉진제로 작용할 수 있으며, 이는 성분 (D)에

한정하여 포함시킨다.

[0068] 본 조성물은 카복실산 성분 (C), 아미노-함유 실란 또는 아미노-함유 실란들의 혼합물 (D), 그리고 선택적으로 아미노-함유 실록산 성분 (E)을 사용한다. 이러한 성분들의 조합은 주위 공기 조건에 노출시에 본 조성물의 경화를 촉진시키는 촉매로 작용하는 것이 판명되었다. 따라서, 상기 성분 (C), (D), 및 (E)는 집합적으로 촉매 시스템의 일부라고 본다.

[0069] 상기 카복실산 성분은 임의의 적합한 카복실산 성분으로부터 선택될 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 카복실산 성분은 지방족 카복실산에서 선택될 수 있다. 카복실산 성분 (C)을 위한 카복실산의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 가지형 알킬 C4-C30-알킬 카복실산 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함하며, 이 카복실산은 알파 3 차 탄소를 가지는 C5-C30, 심지어 C5-C19 산을 포함한다. 본 발명에 유용한 카복실산의 일부 비한정적인 예는 프로파노산, 2-메틸 프로파노산, 부타노산, 펜타노산 (발레르산), 헥사노산 (카프로산), 2-에틸헥사노산, 헵타노산 (에난트산), 헥사노산, 옥타노산 (카프릴산), 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 사이클로헥산카복실산, 사이클로헥실아세트산, 사이클로헥센카복실산, 벤조산, 벤젠아세트산, 프로판디오산 (말론산), 부탄디오산 (석신산), 헥산디오산 (아디프산), 2-부텐디오산 (말레산), 라우르산, 스테아르산, 미리스트산, 팔미트산, 이사노산, 버세틱 산 [Versatic(상표명) Acid] (Momentive 제품) 등, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 산성 화합물은 가지형 알킬 카복실산들을 함유하는 혼합물일 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 산성 화합물은 주로 3차 지방족 C10 카복실산들의 혼합물이다.

[0070] 하나의 구체예에서, 상기 카복실산 성분 (C)은 성분 (A) 100 중량부에 대하여 약 0.01 내지 약 7.0 중량부, 약 0.1 내지 약 5.0 중량부; 심지어 약 0.5 내지 약 2.0 중량부의 양으로 본 조성물에 첨가될 수 있다. 또 하나의 구체예에서 상기 카복실산 성분 (C)은 약 0.1 내지 약 1.0 중량부의 양으로 첨가될 수 있다. 다른 또 하나의 구체예에서, 상기 카복실산 성분 (C)은 약 0.2 내지 약 0.4 중량부의 양으로 첨가될 수 있다.

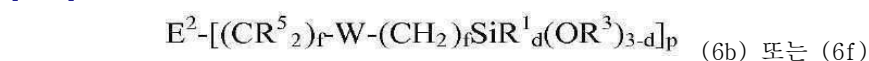
[0071] 촉매로서 카복실산 성분의 함량 증가는 본 조성물의 표면경화시간과 벌크 또는 완전 경화시간의 속도를 증가시킬 수 있다. 또한, 본 조성물에 첨가된 상기 카복실산 성분의 양은 본 조성물의 점도에 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로, 카복실산 성분의 함량 증가는 본 조성물의 점도를 증가시킬 수 있다.

[0072] 본 조성물은 성분 (A) 또는 (B)와 상이한 아미노-함유 접착촉진제 성분 (D)을 더 포함한다. 상기 아미노 기-함유 실란 접착촉진제 (D)는 가수분해성 기에 결합된 규소원자를 함유하는 기(이후로는 규소원자에 부착된 가수분해성기라 칭함)와 아미노 기를 가지는 화합물이다. 그 특별한 예로 전술한 것과 동일한 가수분해성기를 갖는 실릴기를 포함한다. 이러한 기들 중에서, 메톡시 기와 에톡시 기가 특히 적합하다. 가수분해성 기들의 수는 2 이상 일 수 있으며, 특히 적합한 것은 3 이상의 가수분해성 기를 갖는 화합물이다. 하나의 구체예에서, 상기 접착촉진제 (D)는 기 R⁴, 예를 들어 아미노실란과, 성분 (B)의 실란과 동일하지 않은 기타 실란을 포함하고 있는 유기 관능성 실란일 수 있으며, 또한 폴리머 (A)의 말단캡핑에 필요한 실란의 양을 초과하는 양으로 존재할 수 있다. 성분 (A)를 제조하기 위한 반응에서 미반응 실란 (B) 또는 (D)의 양은 말단캡핑 반응후에 유리 실란이 200 °C까지의 고온 및 1 mbar까지의 진공에서 성분 (A)의 0.1 중량% 보다 많이 증발되는 양으로 정의할 수 있다.

[0073] 하나의 구체예에서, 본 조성물은 일반식 (6)으로 설명되는 바와 같은, R⁴기-함유 접착 촉진제 (D)를 포함하여 구성된다:



[0075] 여기서 R⁴는 E-(CR⁵₂)_f-W-(CH₂)_f 이고; R¹은 위에서 설명한 바와 같고; d는 0, 1 또는 2이고; e = 1, 2 또는 3 이고; d + e = 1 내지 2이고; f는 0 내지 8이며, 서로 같거나 다를 수 있다. 상기 화합물의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 하기 식들의 화합물을 포함한다:

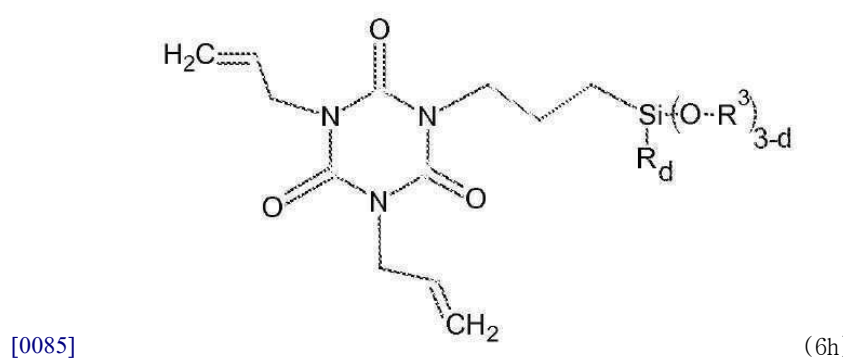
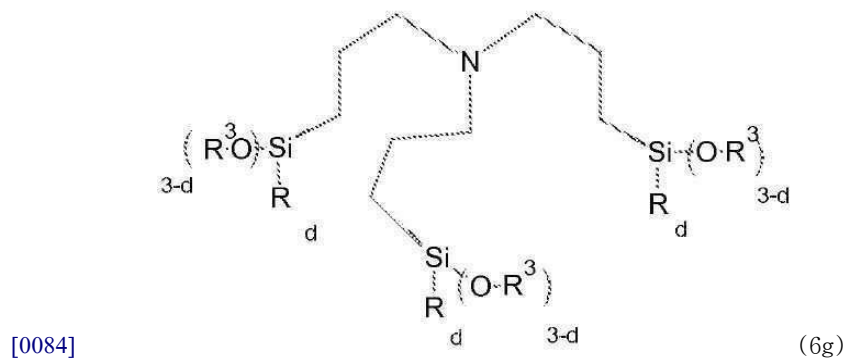
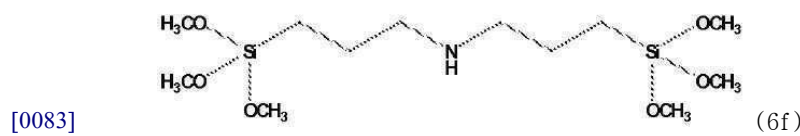
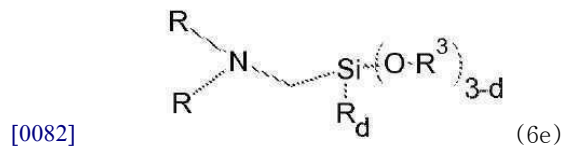
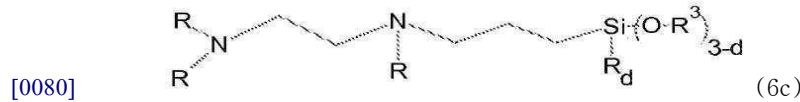


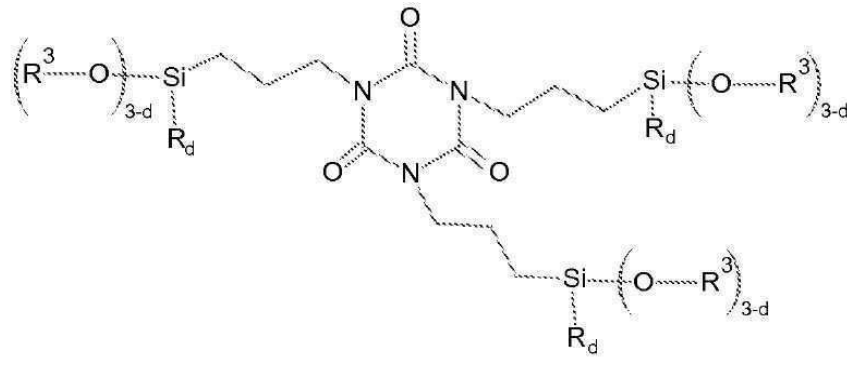
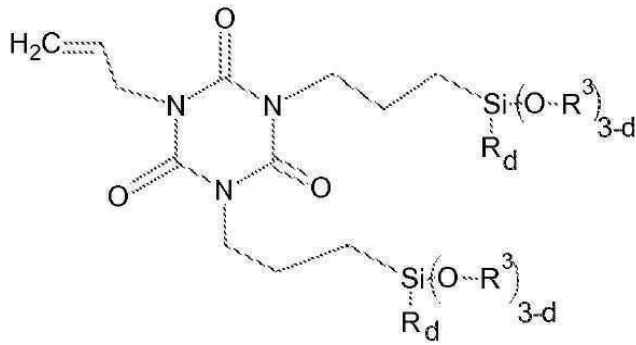
[0077] 여기서, p = 2-3이다.

[0078] 상기 기 E는 기 E¹ 또는 E²에서 선택될 수 있다. E¹는 아민, -NH₂, -NHR, -(NHC₂H₅)₁₋₁₀NHR, NHC₆H₅, 할로젠, 슈

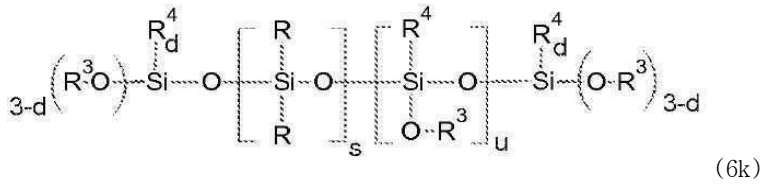
도할로겐, 14 탄소 원자까지의 불포화 지방족 기, 14 탄소 원자까지의 에폭시기-함유 지방족 기, 시아누레이트-함유 기, 및 이소시아누레이트-함유 기를 포함하는 1가의 기로부터 선택될 수 있다. E²는 아민, 폴리아민, 이소시아누레이트 및 이소시아누레이트-함유 기, 설페이드, 설페이트, 포스페이트, 포스파이트, 그리고 R⁴ 및 OR³ 기를 함유할 수 있는 폴리오가노실록산 기로 이루어진 2가 또는 다가의 기를 포함하여 구성되는 기로부터 선택될 수 있고; W는 단일 결합, -COO-, -O-, 에폭시, -S-, -CONH-, -HN-CO-NH- 단위로부터 선택되는 헤테로원자성 기로 이루어진 군에서 선택되고; R⁵는 수소 및 위에서 정의한 바와 같은 R로부터 선택되고, R¹은 위에서 정의한 것과 같거나 다를 수 있고, R³는 메톡시, 에톡시와 같은 C1-C8-알콕시, C3-C12-알콕시알킬, C2-C22-알킬카복시 및 C4-C100-폴리알킬렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되고 서로 같거나 다를 수 있다.

[0079] 성분 (D)의 비한정적인 예로 다음과 같은 것이 있다:

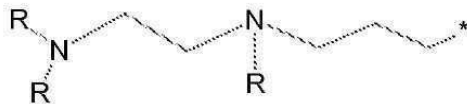
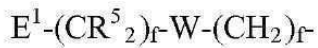




[0088] 여기서, R 및 d는 위에서 정의한 바와 같다. 성분 (D)의 예는 식 (6a)~(6k)의 화합물을 포함한다. 또한 식 (6b)의 화합물 (D)는 식 (6k)의 화합물을 포함하여 구성될 수 있다:



[0090] 여기서: R, R¹, R³, 및 R⁴는 R⁴가 있는 아미노-함유 화합물과 관련하여 위에서 정의한 바와 같고; R⁶는 수소, R, 선형 및 가지형 C3-C16 알킬, C5-C14 사이클로알킬, 페닐, 및 C1-C8 알킬로 치환된 페닐이고; s는 0-6 (하나의 구체에 있어서 바람직하게 0)이고; u는 0-10 (하나의 구체에 있어서 바람직하게 0-5)이고; s + u은 10이하이다. 하나의 구체에 있어서, R⁴는 다음으로부터 선택된다:



[0095] 기타 접착 촉진제 (D)의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 N-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(감마-트리메톡시실틸프로필)아민, N-페닐

-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 트리아미노관능성트리메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메틸아미노프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필에틸디메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시에틸트리메톡시실란, 감마-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸메틸-디메톡시실란, 에폭시리노닐트리메톡시실란, 이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 베타-시아노-에틸-트리메톡시실란, 감마-아크릴옥시프로필-트리메톡시-실란, 감마-메타크릴옥시프로필-메틸디메톡시실란, 알파, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-폴리디메틸실록산 (Pn = 1-7), 알파, 오메가-비스-(아미노알킬-디에톡시실릴)-옥타-메틸테트라실록산, 4-아미노-3,3,-디메틸-부틸-트리-메톡시실란, N-에틸-3-트리-메톡시-실릴-2-메틸프로판아민, 3-(디에틸-아미노프로필)-트리메톡시실란, 이들중 2이상의 조합, 및 이들의 유사물을 포함한다. 특히 적합한 접착 촉진제는 비스(알킬트리알콕시실릴)아민 및 트리스(알킬트리알콕시실릴)아민을 포함하고, 이의 구체적인, 그러나 비한정적인, 예로 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민 및 트리스(3-프로필트리메톡시실릴)아민이 있다.

[0096] 또한 변성에 의해 얻어진 유도체들, 예를 들어 아미노-변성 실릴 폴리머, 실릴화된 아미노 폴리머, 불포화 아미노실란 착체, 페닐아미노 장쇄 알킬 실란 및 아미노실릴화된 실리콘 등을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 아미노 기-함유 실란 커플링 제는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0097] 상기 아미노-함유 접착촉진제 (D)는 폴리머 성분 (A) 100 중량부 기준 약 0.1 내지 약 5.0 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 아미노-함유 접착촉진제는 약 0.15 내지 약 2.0 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 또 하나의 구체예에서, 상기 아미노-함유 접착촉진제는 상기 폴리머 성분 (A)의 약 0.5 내지 약 1.5 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 이는 (A)의 조성에서 (D)의 양을 한정하며, 여기서 폴리머 (A)의 말단캡핑에서 유래한 유리 실란의 함량은 0.1 중량% 보다 적다.

[0098] 하나의 구체예에서, 본 조성물은 선택적으로 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 포함하여 구성될 수 있다. 특정 원리와 관계없이, 상기 아미노-관능성 실리콘은 상기 카복실산 성분 및 상기 아미노-함유 접착촉진제 조합물의 촉매 활성을 더욱 향상시킬 수 있다. 본 조성물은 성분 (A) 100 중량부 당 약 0 내지 약 5 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E)를 포함하여 구성될 수 있다. 하나의 구체예에서, 본 조성물은 성분 (A) 100 중량부 당 약 0.1 내지 약 5 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 포함하여 구성될 수 있다. 하나의 구체예에서, 본 조성물은 성분 (A) 100중량부 당 약 0.1 내지 약 2 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 포함하여 구성될 수 있다. 또 하나의 구체예에서, 본 조성물은 성분 (A) 100 중량부 당 약 0.2 내지 약 1 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 포함하여 구성될 수 있다. 또 하나의 구체예에서, 본 조성물은 성분 (A) 100 중량부 당 약 0.3 내지 약 0.8 중량부의 아미노-관능성 실록산 성분 (E)을 포함하여 구성될 수 있다.

[0099] 본 발명에 유용한 아미노-관능성 실록산은 1차, 2차, 또는 3차 아미노 관능성 기를 함유하는 실리콘 폴리머를 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 아미노-관능성 실리콘은 디알킬실록산 코모노머와 아미노-관능성 실록산 코모노머의 코폴리머이다. 상기 아미노-관능성 실리콘은 약 1 내지 약 50 몰퍼센트의 아미노-관능성 실록산 코모노머 단위, 바람직하게 약 1 내지 약 30 몰퍼센트의 아미노-관능성 실록산 코모노머 단위를 함유할 수 있다. 이러한 실리콘 유체들은 아미노-관능성 디알킬폴리실록산에 더하여 출발물질 및 반응 부생성물을 함유할 수도 있다.

[0100] 적합한 아미노-관능성 실리콘들이 미국특허 제4,665,116에 제시되어 있으며, 그 내용은 본 출원에 참조문헌으로 통합된다. 적합한 아미노-관능성 실리콘의 예는 (2-아미노에틸)메틸폴리실록산, (3-아미노프로필)메틸폴리실록산, (2-아미노에틸-3-아미노프로필)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에톡시)프로필)메틸폴리실록산, (6-아미노헥실)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에톡시)프로필)메틸폴리실록산, (3-(2-아미노에틸아미노)프로필)메틸실록산, 이들의 디메틸실록산 코폴리머들, 및 그 유사물을 포함한다. 유용한 아미노-관능성 디알킬폴리실록산과 그 제조방법들이 미국특허 제3,890,269, 3,960,575 및 4,247,330호에 제시되어 있으며, 그 내용은 본 출원에 참조문헌으로 통합된다.

[0101] 특히 적합한 아미노-관능성 폴리디메틸실록산은 모멘티브(Momentive)에서 SF-1706라는 명칭으로 시중 구입가능하고, 그 제품에 대한 제조자의 물질안전 데이터 시트(Material Safety Data Sheet : MSDS)를 가진 아미노에틸 아미노프로필폴리실록산 폴리머와 메톡시-말단 디메틸실록산 폴리머의 혼합물이다. 기타 적합한 아미노-관능성 실리콘은 모멘티브 퍼포먼스 머터리얼즈(Momentive Performance Materials)와 코네티컷 덴버리의 오에스아이 스페셜티즈 아이엔씨(OSi Specialties, Inc. of Danbury, Conn.)에서 구입할 수 있다.

[0102] 선택적으로, 본 조성물은 전술한 아미노-함유 접착촉진제 성분 (D)과 다른 접착촉진제를 더 포함하여 구성될

수 있다. 이러한 기타 접착촉진제들은 전술한 식 (6), (6a), 및 (6b)으로 설명된 것을 포함할 수 있으며, 여기서 E는 E¹ 또는 E² 일 수 있다. 이러한 기타 접착촉진제들에서, E¹은 할로젠, 슈도할로젠, 14 탄소원자까지의 불포화 지방족 기, 14 탄소원자까지의 에폭시-기-함유 지방족 기, 시아누레이트-함유 기, 및 이소시아누레이트-함유 기에서 선택될 수 있다. E²는 이소시아누레이트-함유 및 이소시아누레이트-함유 기, 설페이드, 설페이트, 포스페이트, 포스파이트, 및 R⁴ 및 OR³ 기를 함유할 수 있는 폴리오가노실록산 기로 이루어진 2가 또는 다가의 기를 포함하는 군에서 선택될 수 있다. W는 상기 접착촉진제 성분 (D)에 대하여 전술한 바와 같을 수 있다.

[0103] 적합한 접착촉진제의 예는 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메틸아미노프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필에틸디메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시에틸트리메톡시실란, 감마-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸메틸-디메톡시실란, 에폭시리모닐트리메톡시실란, 이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 베타-시아노-에틸-트리메톡시실란, 감마-아크릴옥시프로필-트리메톡시-실란, 감마-메타크릴옥시프로필-메틸디메톡시실란, 알파, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한다.

[0104] 본 발명의 조성물은 필러 성분 (F)을 더 포함할 수 있다. 상기 필러 성분(들) (F)은 상이한 기능들을 가질 수 있다. 예를 들어, 보다 높은 인장강도를 달성하고, 이에 더하여 유사가소성(pseudoplasticity)/전단감점(shear thinning), 및 틱소트로프 거동(thixotropic behavior)을 설정하는 점도 증가 능력을 갖게 하는 강화(reinforcing) 또는 반강화(semi-reinforcing) 필러를 사용할 수 있으며, 뿐만 아니라 주로 증량제(volume extender)로 작용하는 비-강화필러도 사용할 수 있다. 상기 강화 필러는 BET-표면에 관하여 50 m²/g 보다 많은 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하고, 반-강화 필러는 10-50 m²/g 범위의 비표면적을 가지는 것으로 특징으로 한다. 소위 증량 필러는 바람직하게 BET-법에 따라 10 m²/g 보다 적은 비표면적을 가지며, 100 μm 미만의 평균 입자크기를 갖는다. 하나의 구체예에서, 반-강화 필러는 칼슘 카보네이트 필러이고, 강화 필러는 실리카 필러, 또는 이들의 혼합물이다. 강화 필러의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 폼드 실리카 또는 침강 실리카를 포함하며, 이들은 덜 친수성이고, 물 함량을 감소시키고 또는 조성물의 점도 및 저장안정성을 조절하기 위하여 오가노실란 또는 실록산으로 일부 또는 전부 처리할 수 있다. 이러한 필러를 소위 소수성 필러라고 한다. 상표명에는 에어로실(Aerosil:상표명), 에이치디케이(HDK:상표명), 카보실(Cab-O-Sil:상표명) 등이 있다.

[0105] 증량 필러의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 분쇄된 실리카 (Celite: 상표명), 침강 및 콜로이드성 칼슘 카보네이트 (이것은 선택적으로 스테아레이트 또는 스테르산과 같은 화합물로 처리될 수 있음); 폼드 실리카, 침강 실리카, 실리카 겔, 및 소수화 실리카 및 실리카 겔과 같은 강화 실리카; 조쇄 또는 분쇄된 석영, 크리스토팔라이트(cristobalite), 알루미나, 알루미늄 하이드록사이드, 이산화티탄, 산화아연, 규조토, 산화철, 카본블랙, 분말상의 아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 열가소성 수지, 그라파이트, 또는 카올린, 벤토나이트 또는 몬토릴로나이트 (처리된/비처리된)와 같은 클레이, 등을 포함한다.

[0106] 첨가되는 필러의 종류 및 양은 경화 실리콘/비실리콘 조성물에 바람직한 물성에 의존한다. 따라서, 필러는 단일 종일 수도 있고, 2종 이상의 혼합물일 수도 있다. 증량 필러는 성분 (A)의 100중량부에 대하여 조성물의 약 0 내지 약 300 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 강화 필러는 성분 (A)의 100중량부에 대하여 조성물의 약 5 내지 약 60 중량%, 바람직하게 5 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0107] 본 발명의 경화성 조성물은 가소제, 안료, 안정화제, 항미생물제(anti-microbial) 또는 항진균제(fungicides), 살생물제 및/또는 용매와 같은 보조 물질(auxiliary substances) (G)을 포함할 수 있다. 반응성 폴리오가노실록산 (A)에 바람직한 가소제는 10-300 실록시 단위의 사슬길이를 가지는 폴리오가노실록산들의 군에서 선택된다. 바람직한 것은 25 °C에서 100 - 1000 mPa.s 의 점도를 가지는 트리메틸실릴 말단 폴리디메틸실록산들이다. 물은 2-파트 조성물 RTV 2-K의 빠른 경화를 가속하는 부가 성분(G)일 수 있으며, 여기서 상기 물은 2-파트 조성물의 한 파트에 존재할 수 있다.

[0108] 하나의 구체예에서, 본 발명에 따르는 조성물은 100 중량부의 폴리머 성분 (A); 약 0.1 내지 약 10 중량부의 크로스링커 성분 (B); 약 0.01 내지 약 7 중량부의 카복실산 성분 (C); 약 0.1 내지 약 5, 하나의 구체예에서 0.15-1 중량부의 아미노-함유 접착촉진제 성분 (D); 0 내지 5 중량부의 아미노-관능성 실록산 (E); 약 0 내지 약 300 중량부의 필러 성분 (F); 선택적으로 0 내지 약 15 중량부의 성분 (G)를 포함하여 구성되며, 여기서 성분 (B) - (G)는 각각 폴리머 성분 (A) 100중량부 기준이다.

[0109] 본 경화성 조성물은 1-파트 조성물이나 2-파트 조성물로 제공될 수 있음을 이해하여야 한다. 1-파트 조성물은

전술한 각종 성분들의 혼합물을 포함하여 구성되는 조성물을 지칭한다. 2-파트 조성물은 개별적으로 저장되며 경화에 적용하기 바로 전에 함께 혼합되는 제1 부분과 제2 부분을 포함하여 구성될 수 있다. 하나의 구체예에서, 2-파트 조성물은 폴리머 성분 (A)과 필러 (F)을 포함하는 제1 부분 (P1)과, 크로스링커 성분 (B), 카복실산 성분 (C)을 포함하는 제2 부분 (P2)을 포함하여 구성된다. 제1 부분과 제2 부분은 특별한 목적 또는 의도된 용도에 바람직할 수 있는 (G)와 같은 기타 성분을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 하나의 구체예에서, 제1 부분 (P1)은 선택적으로 아미노-함유 접착촉진제 (D), 선택적으로 아미노-관능성 실리콘, 및/또는 필러 (E)를 포함하여 구성될 수 있고, 제2 부분 (P2)은 선택적으로 보조 물질 (G), 및 물을 포함하여 구성될 수 있다.

[0110] 하나의 구체예에서, 2-파트 조성물은 (i) 폴리머 성분 (A)과 선택적으로 필러 성분 (F)을 포함하는 제1 부분과; (ii) 크로스링커 (B), 카복실산 성분 (C), 아미노-함유 접착촉진제 또는 아미노-함유 접착촉진제들의 혼합물 (D), 및 선택적으로 아미노-관능성 실록산 (E)을 포함하는 제2 부분을 포함하여 구성되며, 여기서 부분 (i) 및 (ii)는 개별적으로 저장되며, 경화에 적용될 때 부분 (i) 및 (ii)가 혼합된다.

[0111] 본 경화성 조성물은 광범위한 용도에 사용될 수 있으며, 그 예는 실링용 재료, 몰드 제작용 재료, 접착제용 재료, 세너터리 룸(sanitary room)의 코팅용 재료, 글레이징(glazing) 재료, 프로토타이핑(prototyping) 재료, 서로 다른 재질들 사이의 조인트 시일(joint seal) 재료(예를 들어 세라믹 또는 무기재 표면과 열가소성 수지재 표면 사이의 실란트), 박리지용 재료, 합침용 재료 등을 포함한다. 촉매로서 카복실산과 아미노-함유 접착촉진제의 조합을 포함하고 있는 본 발명의 경화성 조성물은 광범위한 용도에 적합하며, 그 예는 일반용 및 산업용 실란트, 팟팅(potting) 화합물, 코오크(caulk), 건축용 접착제 및 코팅, 절연유리(IG), 유리시트들이 금속 프레임에 끼워져 실링되는 구조물 글레이징(SSG); 금속 판, 자동차 바디, 차량, 전자 디바이스 등을 위한 코오크, 접착제를 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 광범위한 금속재, 무기재, 세라믹재, 러버재 또는 플라스틱재 표면들에 접착할 수 있는 1-파트 RTV-1K 제제 또는 2-파트 RTV-2K 제제에 사용될 수 있다.

[0112] 카복실산과 아미노-함유 접착촉진제를 포함하는 비-금속 촉매 시스템을 포함하여 구성되는 경화성 조성물들은 하기 실시예들 참조하면 더 잘 이해될 수 있다.

[0113] **실시예들**

[0114] **카복실산 촉매를 갖는 "2-파트" 조성물에 대한 개략적인 실험절차**

[0115] 1 g의 에틸 폴리실리케이트 (EPS), 0.5 g 아미노실란, 및 카복실산 촉매 (0.04 g)의 혼합물 (파트-2)에, 99.66 g의 실란올-정지된(stopped) PDMS와 실리카 필러의 혼합물 (Part-1)을 첨가하고 하우스차일드 믹서(Hauschild mixer)를 사용하여 1.5분 동안 혼합하였다. 혼합된 제제를 폼 후드(fume hood) 내측에 배치된 테프론 몰드 (Teflon mold) (길이 x 폭 x 깊이 ~10 cm x 10 cm x 1 cm)에 주입하였다. 표면 경화(TFT) 및 벌크 경화는 시간 (최대 7일)의 함수로 모니터링하였다.

[0116] **표면 경화(TFT) 및 벌크 경화의 측정:**

[0117] 표면 경화는 택-프리 시간으로 표시하였다. 대표적인 TFT 측정에서, 스테인레스 강(SS) 추(weight) (무게 ~10 g)를 테프론 몰드에 산포된 제제의 표면에 올려놓고 어떤 물질이 SS 추의 표면에 접촉되어 있는지의 여부로 표면의 태키니스(tackiness)를 추정하였다. TFT는 비점착성 표면을 얻는데 소요되는 시간으로 정의한다. 벌크 경화는 두께 전체에 걸친(즉, 맨 위에서 맨 밑까지) 완전한 경화에 소요되는 시간이며, 시간의 함수로 모니터링하였다 (눈으로 검사함).

[0118] 표 1은 버새틱 산을 함유하는 조성물의 아미노-실란의 함유 및 비함유 조건에서 TFT 및 벌크 경화 특성을 비교한 것이다.

표 1

[0119]

제제	비교 실시예				실시예	
	C1	C2	C3	C4	1	2
구성 A						
OH-말단캡핑된 PDMS 4Pa.s	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33
실리카	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33
구성 B						
부틸 폴리실리케이트	1	1	1	1	1	1
비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민	0.5		0.5		0.5	

N-β(아미노에틸)-3-아미노프로필-트리메톡시실란		0.5				0.5
비부틸주석 디라우레이트	0.1	0.1				
버새틱 산 10				0.2	0.2	0.2
특성						
택-프리시간(분) - 구성 A와 B를 혼합후 즉시	13	11	79	>48 시간	15	35
벌크경화시간(시) - 구성 A와 B를 혼합후 즉시	6	6	24	경화없음	5	5
쇼어-A 경도(맨 위/맨 밑) - 구성 A와 B를 혼합후 즉시	58/60	50/55	55/58	경화없음	46/47	44/46

[0120] 저장안정성의 측정:

[0121] 노화 검토를 위하여, 에틸 폴리실리케이트 (EPS), 아미노실란, 카복실산 촉매, 및 경화 촉진제 또는 저장 안정화제를 함유하는, 사전에 혼합된 혼합물을 오븐에 넣어 50 °C에서 1시간 동안 유지하거나, 또는 70 °C에서 5일간 유지한 후, 상기 혼합물을 지정된 기간 후에 오븐에서 제거하고 실온으로 냉각하였다. 또한 혼합물은 하우스차일드 믹서를 사용하여 실란을-정지된 실리콘과 실리카의 혼합물과 1.5분 동안 혼합하였다. 혼합된 제제를 폼 후드 내측에 배치된 테프론 몰드 (길이 x 폭 x 깊이 ~10 cm x 10 cm x 1 cm)에 주입하였다. 표면 경화 (TFT) 및 벌크 경화를 시간(최대 7일)의 함수로 모니터링하였다. 가속된 조건에서 저장 후에 조성물의 성능이 어느 정도로 유지되는 지를 측정하기 위하여 쇼어 A 경도(Shore A hardness)를 시간(최대 7일)의 함수로 모니터링하였다. 상기 저장 시험에서 승온은 시간 경과에 한 종류로 보다 긴 시간에 걸친 실온(25 °C, 50 % 상대습도)에서 저장 효과를 시뮬레이션하기 위한 것이다. 표 2 및 3은 버새틱 산 및 아미노-실란과 아미노실록산에 기초한 촉매를 사용하는 조성물들의 특성들을 비교한 것이다.

표 2

제제	비교실시에		실시에				
	C5	C6	3	4	5	6	7
구성 A							
OH-말단캡핑된 PDMS 4Pa.s	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33
실리카	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33
구성 B							
에틸폴리실리케이트	1	1	1	1	1	1	1
비부틸주석 디라우레이트	0.1	0.1					
버새틱 산 10		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
N-β(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란		0.5		0.5		0.5	0.5
비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민	0.5		0.5		0.5		0.5
아미노-관능 실리콘					0.5	0.5	0.5
특성							
택-프리시간(분) - 구성 A와 B 혼합후 즉시	14	12	36	63	80	55	16
벌크경화시간(시) - 구성 A와 B 혼합후 즉시	6	6	6	6	10	8	6
쇼어-A 경도(맨 위/맨 밑) - 구성A와 B 혼합후 즉시	52/50	42/45	56/56	45/48	55/56	42/45	62/62
택-프리시간(분) 70°C에서 5일 동안 노화 후	20	15	62	70	65	23	21
벌크경화시간(시) 70°C에서 5일 동안 노화 후	6	6	7	7	10	8	6
폴리비닐클로라이드에 대한 접착성	x	x	x	NA	NA	+	+
유리에 대한 접착성	x	x	+	NA	NA	+	+
폴리카보네이트에 대한 접착성	x	x	x	NA	NA	+	+
알루미늄에 대한 접착성	x	x	+	NA	NA	+	+
NA - 해당 없음(Not Applicable); x - 접착 없음; + - 양호한 접착							

표 3

[0123]

제제	비교실시 예 C7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
구성 A						
OH-말단캡핑된 PDMS 4Pa.s	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33	66.33
실리카	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33
구성 B						
에틸 폴리실리케이트	1	1	1	1	1	1
디부틸주석 디라우레이트	0.1					
N-β(아미노에틸)-3-아미노프로필-트리메톡시 실란		0.5	0.5	0.5	1.5	0.5
비스(3-프로필트리메톡시실릴) 아민	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
트리스(3-트리메톡시실릴)프로필이소시아네이 트						0.5
아미노-관능 실리콘		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
버세틱 산 1532			0.03			
버세틱 산 1531				0.03		
버세틱 산 10					0.03	0.03
특성 (50℃에서 4시간후)						
목측		맑음	맑음	맑음	흐림	흐림
TFT(분)	20	21	21	22	19	22
벌크경화시간 (시)	16	16	20	20	<48	16
경도						
21시간후	30/17	39/18	40	41	10	40
2일후	NT	NT	NT	NT	NT	NT
3일후	43/40	45/42	45/28	42/40	42/3	50/42
접착성						
구리	o	o	o	o	o	o
알루미늄	o	o	o	o	o	o
유리	o	o	o	o	o	o
에폭시 글라스	o	o	o	o	o	o
폴리카보네이트	x	o	o	o	o	o
폴리비닐클로라이드	x	o	o	o	o	o
폴리부틸렌테레프탈레이트	x	x	x	x	o	x
폴리페닐렌옥사이드-스티렌 블렌드	x	x	x	x	o	x
특성 (70℃에서 5일 후)						
목측	황색	황색	황색	황색	황색	황색
TFT(분)	32	20	23	19	23	32
벌크경화시간 (시)		16	20	20	<48	24
경도						
맨위/맨밑		52/32	50	50/32	35	42
맨위/맨밑/3일		52/48	55/40	55/45	50	45
접착성						
구리	o	o	o	o	o	o
알루미늄	o	x	o	o	o	x
유리	o	o	o	o	o	o
에폭시 유리	o	o	o	o	o	o
폴리카보네이트	x	o	o	o	o	o
폴리비닐클로라이드	x	o	o	o	o	o
폴리부틸렌테레프탈레이트	x	x	x	x	o	x
폴리페닐렌옥사이드-스티렌 블렌드	x	x	x	x	o	x

[0124]

비교실시예 C1-C4 및 실시예 1-2는 주석-계 촉매를 포함하는 금속-함유 촉매를 대체하는 촉매로 카복실산 및 아미노-실란의 조합의 효과를 보여준다. 주석 촉매가 비교실시예 C1 및 C2에 나타낸 바와 같이 버세틱 산 또는 아

미노실란 단독으로 대체되면 C3 및 C4에 비해 택-프리-시간 및 벌크 경화시간이 길어진다. 카복실산 및 아미노-함유 실란의 조합이 실시예 1-2에 나타낸 바와 같이 사용되면, 택-프리-시간 및 벌크 경화시간이 보다 짧아진다. 게다가 경도의 레벨에 영향을 미친다.

[0125] 실시예 3-7 및 비교실시예 C5-C6는 본 발명에 따르는 지방족 카복실산과 아미노실란 및/또는 아미노실록산의 조합으로 된 촉매로 주석 촉매의 대체 효과를 보여준다 (표 2). 적은 투입량(표1에 제시된 제제에서 0.2 부 대신에 0.03부)의 베타틱 산과 아미노-실란의 조합에 의한 주석촉매의 단순한 치환은 TFT가 길어지게 하고 (참조 실시예 3-6), 비교실시예 7에 제시된 바와 같이 아미노-실란 및 아미노실록산과 적은 투입량의 베타틱 산과의 조합은 C5 및 C6에 비하여 대응한 TFT 및 벌크경화와 보다 우수한 경도특성을 가져온다. 그리고, 촉매로서 지방족 카복실산과 아미노실란 및 아미노실록산의 조합은 개선된 경화거동을 보일 뿐만 아니라, 접착성을 향상시킨다 (실시예 6 및 7 참조).

[0126] 이와 유사하게, 실시예 8-12는 촉매로서 다른 지방족 카복실산과 아미노실란 및/또는 아미노실록산의 효과를 보여준다. 베타틱산 1531(VA1531)은 네오노나노산(neononanoic acid)이고, 베타틱 산 1532은 C9-C13 지방산이다. 이 카복실산들은 아미노실란 및/또는 아미노실록산과 조합되어 비교실시예 C7에 대응한 또는 향상된 경화특성 및 물성을 제공한다. 게다가, 실시예 8-12는 다양한 표면에 대하여 양호한 접착성을 나타낸다.

[0127] 본 발명의 구체예들이 위에서 설명되어 있으며, 본 명세서를 읽고 이해한 사람은 이들에 수정들 및 변경들을 가할 수도 있다. 수반하는 특허청구범위는 이러한 수정들 및 변경들이 본 출원 청구항들의 범위 내에 있거나 그 균등물인 한 모두 포함하는 것을 의도한 것이다.