

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07F 15/00

(45) 공고일자 1990년06월25일

(11) 공고번호 90-004403

(21) 출원번호	특1984-0007704	(65) 공개번호	특1985-0004592
(22) 출원일자	1984년12월06일	(43) 공개일자	1985년07월25일
(30) 우선권주장	558617 1983년12월06일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴패니 도날드 밀러 셸 미합중국, 미네소타, 세인트폴, 3엠센타		
(72) 발명자	티모시 조지프 드리나크 미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠센타		
(74) 대리인	나영환		

심사관 : 김영우 (책자공보 제1915호)

(54) 방사활성화 하이드로실레이션 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

방사활성화 하이드로실레이션 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학선의 존재하에서 지방족 불포화물을 함유하는 화합물과 실리콘-결합화 수소를 함유하는 화합물과의 반응에 관한 하이드로실레이션 공정과 상기의 공정에 유용한 화학선-감응촉매를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기의 공정에 의해 제조되는, 릴리즈-고딩된 기재의 제조에 유용한 폴리실록산에 관한 것이다.

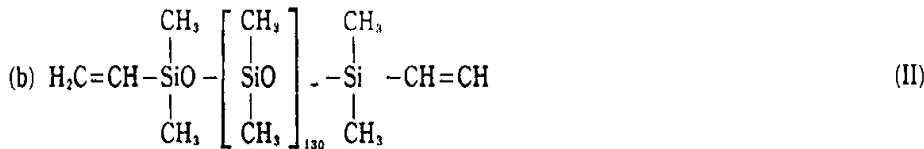
실리콘-결합수소를 함유한 화합물과 지방족 불포화물을 함유하는 화합물 사이의 열적-활성화 부가반응(하이드로실레이션)을 가속시키기 위한 촉매로서 여러가지 고발트, 로디움 또는 프라티늄을 사용하는 것에 대해 많은 특허가 제시하고 있다. 예를 들어, 미합중국 특허 제 4,288,345호(에쉬비 등)에 하이드로 실레이션 반응을 위한 촉매로서 프라티늄-실록산 착화물이 명시되어 있다. 미합중국 특허 제 3,470,225호(크로레등)에 실험식 $PtX_2(RCOCR'COR')_2$ 의 프라티늄 화합물을 사용하여 적어도 하나의 비-방향성 이중 또는삼중탄소-탄소결합을 갖는 유기 화합물에 실리콘을 부가하는 것에 의한 유기실리콘 화합물의 제조에 대해 명시하고 있는 바, 상기식에서, X는 할로겐이고, R은 알킬이며, R'은 수소 또는 알킬이며, R"는 알킬 또는 알콕시이다. 전기의 특허에서 명시한 촉매는 그것들의 높은 촉매활성에 의해 특징지워진다. 전술의 열적-활성화 부가반응을 가속화시키기 위한 다른 프라티늄 착화물은 다음의 것을 포함한다 : $(PtCl_2-C_6H_6)_2$ 의 식을 갖는 프라티늄-사이클로프로판착화물(미합중국 특허제 3,159,662호, 에쉬바이); 프라티늄염(제1백금염)과 올레핀의 착화물(미합중국 특허 제 3,178,464호, 피퍼포인트); 클로로프라티늄(제2)산과 알코올, 에테르, 알데히드 또는 그 혼합물을 반응시켜 제조하는 프라티늄-함유 착화물(미합중국 특허 제 3,220,972호, 라모레옥스); 트리메틸포프티늄요오드와 헥사메틸디프라티늄으로 부터 선택되는 프라티늄화합물(미합중국 특허 제 3,313,773호, 라모레옥스); 하이드로카르빌 또는 할로하이드로카르빌니트릴-프라티늄(II)할라이드 착화물(미합중국 특허 제 3,410,886호, 조이); 헥사메틸-디피리딘디프라티늄요오드(미합중국 특허 제 3,567,755호, 세이프리드 등); 클로로프티늄(제2)산화 15까지의 탄소원자를 갖는 케톤의 반응으로 부터 얻어진 프라티늄 경화촉매(미합중국 특허 제 3,814,731호, 니츠체등); R'이 사이클릭탄화수소 라디칼 또는 2개의 지방족탄소-탄소이중결합을 갖는 치환된 사이클릭탄화수소 라디칼이며 X는 할로겐 원자 또는 알킬라디칼인 식(R')PtX₂의 프라티늄 화합물(미합중국 특허 제 4,276,252호, 크레이스등)이다.

이러한 프라티늄 착화물과 많은 다른 것들은 실리콘-결합수소를 함유하는 화합물과 지방족 불포화물을 함유하는 화합물간의 열적-활성화 부가반응을 가속화시키기 위한 공정에서 촉매로서 유용되지만, 이러한 화합물들 사이의 자외선-활성화 부가반응을 가속화시키기 위한 공정은 드물다. 미합중국 특허 제 4,332,652호(에이트스)는 전이금속 카르보닐 배위화합물의 존재하에서 유기카르보닐 화합물을 유기 실리콘하이드라이드와 접촉시키고 혼합물을 조사시켜 실일에테르를 형성하는 공정에 대해 명시하고 있다. 프라티늄의 착화물은 이러한 공정에 유용한 촉매에 속하지 않는다. Faltynek "Inorganic Chemistry"20(5),1357-1362(1981)에 로디움착화물이 하이드로실레이션 반응에 대한 활성 광촉매전구체임을 명시하고 있다. 그러나 로디움 착화물을 프라티늄 착화물보다 매우 낮은 촉매활성

을 보인다.

따라서, 본 발명은 실리콘-결합 수소를 함유하는 화합물과 지방족 불포화물을 함유하는 화합물과의 화학선-활성화 부가반응의 개선된 공정에 관한 것으로 상기의 부가는 하이드로실레이션으로 지칭되며, (η)-사이클로펜타디에닐)트리(α -지방족)프라티늄착화물을 프라티늄하이드로실레이션 촉매로

사용한다는데 그 개선점이 있다. 본 공정은 저분자화합물의 합성과 불포화기(즉, $-\overset{|}{\underset{|}{C}} = \overset{|}{\underset{|}{C}}-$)를 함유하는 고분자화합물(즉, 중합체)의 경화에 모두 적용할 수 있다. 예를 들어 본 공정은 화학선(예, 자외선)에 하기(a), (b) 및 (c)를 포함하는 하이드로실레이션 조성물을 노출하는 것을 포함한다:



(c) 프라티늄원자에 에타-결합된 하나의 사이클로펜타디에닐과 프라티늄원자에 시그마-결합된 3개의 지방족기를 갖는 프라티늄착화물 촉매.

또한, 본 발명은 전술된 프라티늄착화물을 함유하는 하이드로 실레이션될 수 있는 신규의 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 공정 및 조성물은 고체표면에 중합체 실리콘 조성물을 경화시켜서 표면에 대해 점착성이 없거나 낮은 표면에너지 특성을 부여하는데 사용될 수 있다.

실리콘-결합 수소를 함유하는 화합물과 지방족 불포화물을 함유하는 화합물과의 방사선-활성부가 반응을 가속화시키는데 있어서 프라티늄 착화물의 잇점은 다음과 같다 :

- (1) 반응 조성물이 화학선의 부재하에서 너무 이르게 또는 쉽게 반응하지 않는다.
- (2) 열이 필요하지 않기 때문에, 부가반응이 열-감응성 기재에 역효과없이 열-감응성 기재의 표면에서 수행될 수 있다.
- (3) 방사경화가 열적경화보다 더 작은 양의 에너지를 소모한다.

본 명세서에 있어서, 특별한 언급이 없는 한 "화합물"은 특정한 분자특성을 갖는 화학기재이거나 이러한 기재의 혼합물(즉, 중합체기재)로 이루어져 있다. "하이드로실레이션"은 지방족 다중 결합을 함유하는 화합물에 실리콘-결합 화합물을 함유하는 유기 실리콘 화합물의 부가를 의미하며, 하이드로실레이션 공정을 본 명세서에서 명시하고 있으며, 프라티늄-함유 촉매가 올레핀 또는 아세틸렌성 불포화를 갖는 지방족 불포화 화합물에 실리콘-결합 수소를 갖는 유기실리콘 화합물 부가에 영향을 주기 위해 사용되는 공정을 나타낸다.

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 프라티늄착화물은 하기식(III)을 갖는 (η -사이클로펜타디에닐)트리(σ -지방족)-프라티늄착화물이다 :



상기에서,

Cp는 프라티늄원자에 에타-결합된 사이클로펜타디에닐기이며 하이드로실레이션 반응을 방해하지 않는 하나 또는 그 이상기에 의해 치환되지 않거나 치환된 사이클로펜타디에닐기이고 R^1 , R^2 , 및 R^3 각각은 지방족 바람직하게는 불포화된, 1-18탄소원자를 갖는 기이며 상기의 R^1 , R^2 , 와 R^3 기는 프라티늄원자에 시그마 결합되어 있다.

R^1 , R^2 , 및 R^3 로 표시된 기는 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카르빌기 또는 치환되거나 치환되지 않은 아실기이며, 상기의 치환체는 하이드로실레이션 반응을 방해하지 않는다.

상기 기는 직쇄, 측쇄일 수 있으며 충분히 크다면 사이클이다.

(η^5 -사이클로펜타디에닐)트리메틸 프라티늄 착화물은 하이드로 푸란에 용해된 사이클로펜타디에닐 나트륨 용액을 벤젠에 용해된 트리메틸프라티늄요오드의 동물에 첨가하고, S.D.Robinson 및 B.L.Shaw, J.Chem. Soc. 1965, 1529의 공정에 따라 여액으로부터 생성된 착화물을 분리함으로써 제조될 수 있다.

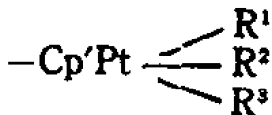
기타(η^5 -사이클로-펜타디에닐)-트리 지방족 프라티늄착화물은 사이클로펜타디에닐나트륨 대신 치

환된 사이클로펜타디에닐 나트륨의 대응하는 양과 트리메틸프라티늄 요오드 대신 여러가지 트리 지방족 프라티늄할라이드를 사용함으로써 제조될 수 있다.

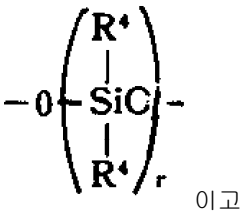
특히 바람직한 본 발명의 구체예에 있어서, 프라티늄착화물은 식(III)의 한계내에서 신규 화합물 인바, 상기식에서 사이클로 펜타디에닐기는 치환체로서 하나 또는 그 이상의 유기실린기를 갖는다. 신규의 착화물은 폴리신특산을 함유하는 조성물에서 보다 큰 용해도 및 보다 큰 안정성을 보이며 자외선을 조사하였을 때 유기실일 치환체를 갖지 않은 대응하는 착화물보다 높은 결화속도를 보인다. 보다 바람직한 착화물은 다음의 식(IV)이다 :



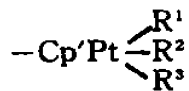
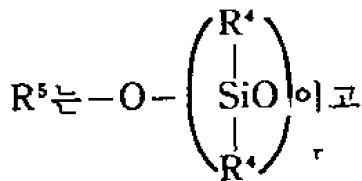
상기식에서, R¹, R² 및 R³는 식(III)에서 정의된 바와 같으며 ; Cp'는 프라티늄원자에 에타-결합되어 있으며 유기실린기의 실리콘원자에도 결합되어 있는 사이클로펜타디에닐기이며 ; 각각의 R⁴는 같거나 다르며 1-18탄소원자를 갖는 포화된 직쇄 지방족기, 3-18탄소원자를 갖는 포화된 측쇄 지방족기, 4-18탄소원자를 갖는 알리사이클리, 6-14탄소원자를 갖는 알릴기와



로 구성되는 그룹으로부터 선택된 단일기의 하이드로 카르빌기를 나타내며 : R⁵는 R⁴ 또는



여기서 r은 0 또는 1-100까지의 정수이며 ; q는 1또는 2로서, q가 1일때, R⁵는 R⁴이고, q가 2일때



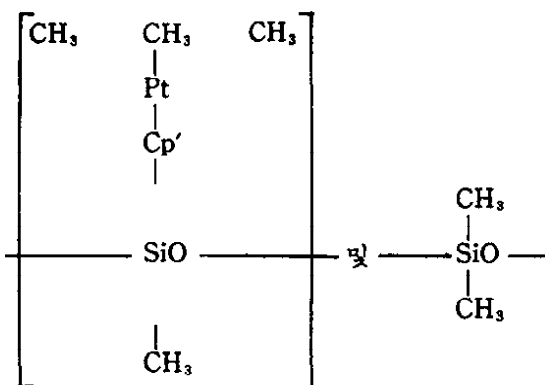
착화물에서 R⁴의 1/20이하가 을조건으로 함.

본 발명의 실시예 유용한 (η⁵-사이클로펜타디에닐)트리지방족 프라티늄 착화물의 대표적인 예는 다음과 같으며 여기의 (Cp)는 (η⁵-사이클로펜타디에닐)기를 나타낸다.

- (Cp) 트리메틸프라티늄
- (Cp) 에틸디메틸프라티늄
- (Cp) 디에틸메틸프라티늄
- (Cp) 트리에틸프라티늄
- (Cp) 트리아소프로필프라티늄
- (Cp) 트리에틸프라티늄
- (Cp) 트리(2-부틸)프라티늄
- (Cp) 트리알릴프라티늄
- (Cp) 트리렌틸프라티늄
- (Cp) 트리헥신프라티늄
- (Cp) 트리노일프라티늄
- (Cp) 트리도데실프라티늄
- (Cp) 트리아이클로펜틸프라티늄

(Cp) 트리사이클로헥실프라티늄
 (메틸 - Cp) 트리메틸프라티늄
 (클로로-Cp) 트리메틸프라티늄
 (플루오로-Cp) 트리메틸프라티늄
 (Cp) 디메틸벤질프라티늄
 (트리메틸실일 - Cp) 트리메틸프라티늄
 (트리에틸실일 - Cp) 트리메틸프라티늄
 (디메틸페닐실일 - Cp) 트리메틸프라티늄
 (메틸디페닐실일 - Cp) 트리메틸프라티늄
 (트리페닐실일 - Cp) 트리헥실프라티늄
 [1,3 - 비스(트리메틸실일) -Cp]트리메틸프라티늄(디메틸옥타데실실일 -Cp)트리메틸프라티늄
 1,3 - 비스 [(Cp) 트리메틸프라티늄]테트라메틸실록산
 1,3 - 비스 [(Cp) 트리메틸프라티늄]디메틸디페닐디실록산
 1,3 - 비스 [(Cp) 트리메틸프라티늄]테트라메틸실록산
 1,3,5 - 트리스 [(Cp) 트리메틸프라티늄]펜타메틸트리실록산
 1,3,5,7 - 테트라 [(Cp) 트리메틸프라티늄]헵타메틸테트라실록산
 (메톡시 -Cp) 트리메틸프라티늄
 (에톡시메틸 - Cp) 에틸디메틸프라티늄
 (메톡시카르보닐 -Cp) 트리메틸프라티늄
 (1,3-디메틸 -Cp) 트리메틸프라티늄
 (메틸 -Cp) 트리아소프로필프라티늄
 (1,3-디아세틸 -Cp) 디에틸메틸프라티늄
 (1,2,3,4,5 - 펜타클로로 -Cp) 트리메틸프라티늄
 (페닐-Cp)트리메틸프라티늄
 (Cp) 아세틸디메틸프라티늄
 (Cp) 프로피오닐디메틸프라티늄
 (Cp) 아크틸오일디메틸프라티늄
 (Cp) 디(메타아크닐오일)에틸프라티늄
 (Cp) 도데카노일디메틸프라티늄

임의의 단위



(상기식 Cp'는 사이클로펜타디에닐기를 나타낸다)을 갖는 트리메틸프라티늄 사이클로펜타디에닐-말단폴리실록산.

방사-활성화 부가반응에 사용되는 반응물에 있어서, 본 발명에 유용한 지방족 불포화를 함유하는 화합물은 올레핀성 또는 아세틸렌성 불포화를 갖는다. 이러한 화합물은 하이드로 실레이손 기술에서 잘 공지되어있으며 미합중국 제 3,159,662호(에쉬비) ; 미합중국 특허 제 3,220,972호(라모레옥스) ; 및 미합중국 특허 제 3,410,886호(조이)에 명시되어 있으며 상기 특허들을 본 발명에 참조했다. 이러한 화합물들이 탄소와 수소가외의 원소를 함유하는 경우, 이러한 원소들은 산소, 질소, 실리콘, 할로겐 또는 이러한 원소의 혼합물인 것이 바람직하다. 지방족 불포화 화합물은 하나 또는 그 이상

의 탄소-탄소 다중결합을 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 지방족 불포화 탄화수소의 대표적인 예는 모노-올레핀(예를 들어, 에틸렌, 포로필렌, 2-펜텐), 디올레핀(예를 들어, 디비닐벤젠 및 부타디엔), 사이클로 올레핀(예를 들어, 사이클로헥센 및 사이클로헥텐) 및 모노알킨(예를 들어, 아세틸렌, 프로핀 및 1-부텐-3-인)이다. 지방족 불포화 화합물은 20-30 또는 그 이상의 탄소원자를 포함한다.

산소-함유 지방족 불포화 화합물 역시 사용될 수 있으며, 특히 불포화물은 메틸비닐에테르, 디비닐에테르, 페닐비닐에테르, 에틸렌글리콜의 모노알릴에테르, 알릴알데히드, 메틸비닐케톤, 페닐비닐케톤, 아크릴산, 메타아크릴산, 비닐아세트산, 비닐아세테이트 및 리노레인산과 같은 에틸렌성 화합물이다.

디하이드로푸란 및 디하이드로피렌과 같이 링에 지방족 불포화물을 함유하는 헤테로사이클 화합물 역시 본 발명에 적당하다.

전술된 지방족 불포화 화합물의 할로겐화 유도체가 사용될 수 있으며 보기로서 아실클로라이드 뿐만 아니라 카르보닐 탄소원자이외에 탄소원자에 할로겐치환체를 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이러한 할로겐-함유화합물은 예를 들어 비닐 클로라이드 및 비닐 클로로페닐에스테르이다.

아크릴로니트릴, N-비열피롤리돈알킬시아나이드, 니트로 에틸렌등과 같은 질소 치환체를 함유하는 불포화된 화합물 역시 본 발명의 실시예에 유용하다.

본 발명의 실시예에 유용한 다른 불포화된 화합물은 포화 또는 불포화 다염기산과 불포화된 다가알콜로부터 제조되는 폴리에스테르수지와 같은 지방족 불포화를 함유하는 중합체인바, 상기 폴리에스테르 수지는 불포화 다염기산과 포화 다가알콜과의 반응에 의해 제조된다.

특히 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 불포화 화합물의 유용한 형태는 유기실리콘 단량체 또는 중합체로서 지칭되는 화합물과 같이 실리콘을 함유하는 화합물이다. 이러한 불포화 유기실리콘 화합물은 분자당 적어도 하나의 실리콘에 부착된 지방족 불포화된 유기라디칼을 갖는다. 지방족 불포화 유기실리콘 화합물은 실란, 폴리실란, 실록산, 실아잔뿐만 아니라 메틸렌 또는 폴리메틸렌기 또는 페닐렌기에 의해 결합된 실리콘원자를 함유하는 단량체성 또는 중합체성 물질이다.

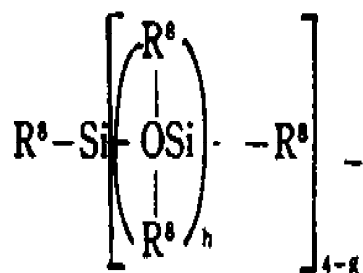
본 발명에 유용한 지방족 불포화 유기 실리콘 화합물중 바람직한것은 다음의 실험식(V)를 갖는 단량체성실란과 실험식(VI)를 갖는 사이클로폴리실록산과 실험식(VII)를 갖는 폴리유기실록산이다 :



상기식에서, R⁶는 1가의 지방족 불포화 하이드로카르빌기이며, R⁷는 1가의 포화하이드로카르빌기이며, X는 가수분해성 기이며, b는 1-4까지의 정수이며, c는 0 또는 1-3까지의 정수이며, b와 c의 합은 1-4이며, d는 3-18까지의 정수이며, e는 0.0001 내지 1까지의 수이며, f는 0 또는 e와 f의 합이 1-2인 수이다.

R⁶으로 표시된 1가의 지방족 불포화 하이드로카르빌기는 알케닐, 예를 들어 비닐, 프로페닐, 이소프로페닐, 3-부테닐 및 5-헥세닐이다. R⁷에 의해 표시된 기는 예를 들어, 메틸, 에틸과 펜틸과 같은 알킬기 ; 사이클로펜틸과 사이클로 헥실과 같은 사이클로알킬기 ; 페닐과 톨릴과 같은 아릴기 ; 벤질과 페닐에틸과 같은 아르알킬기 ; 할로알킬(예, 클로로메틸, 트리클로로메틸과 3,3,3-트리플루오로프로필) 및 할로알킬(예, 클로로페닐)과 같은 할로겐화된 하이드로카르빌기이다. X에 의해 표시되는 가수분해성 기는 예를 들어 클로로, 브로모, 요오드와 같은 할로겐기, 메톡시, 에톡시, 페녹시와 같은 아세톡시, 프로피옥시 및 벤조일옥시와 같은 아크릴옥시기이다. 가수분해성 기는 물과의 치환 반응을 일으킬 수 있는 기이다.

본 발명에 따른 특별히 바람직한 구체예에 있어서, 지방족 불포화를 포함하는 화합물은 다음식으로 표현되는 지방족 불포화 폴리유기실록산이다 :



상기식에서,

각각의 R⁸는 같거나 다르며 비열, 프로페닐, 클로로비닐과 같은 2-12탄소원자를 갖는 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 에틸렌성 불포화기, 메틸, 에틸, 프로필, 헥실, 옥틸, 도데실, 옥타데실, 트

리클로로메틸, 트리플로오로메틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필과 같은 1-18탄소원자를 갖는 할로겐화되지 않은 알킬기, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 페닐기와 같은 3-12탄소원자를 갖는 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 사이클로 알킬기이며, 전체 R⁸ 기중 적어도 90%가 메틸기이며, 그러나 전체 R⁸ 기의 10%이하가 비닐 또는 프로페닐이고, R⁸ 기중 적어도 둘은 비닐 또는 프로페닐이며 ; h는 폴리유기비닐실록산이 25°C에서 0.3-3파스칼-초(300-3000센티포이스)의 점성을 갖게 하기위해 75-250의 값을 갖는 수이며 ; g는 0,1,2, 또는 3이다.

실리콘-수소결합을 함유하는 반응물은 중합체 화합물이거나 중합성이 아닌 화합물이다. 이러한 화합물은 기술적으로 잘 알려져 있으며 지방족 불포화 반응물에 대해 기술하고 있는 여러 특허들, 즉 미합중국 특허 제 3,159,662호(에쉬비), 미합중국 특허 제 3,220,972호(라모레옥스), 미합중국 특허 제 3,410,886호(조이)에 명시되어 있다.

실리콘-수소 결합을 함유하는 반응물은 분자량 적어도 한개의 실리콘-결합 수소 원자를 함유하는 바 2개 이상의 수소원자는 어느 실리콘 원자에도 부착되지 않는다.

본 발명에 사용되는 실리콘-결합 수소원자를 갖는 화합물의 일부의 부류는 다음 실험식(VIII)를 갖는 유기실란, 실험식(IX)를 갖는 유기사이클로 폴리실록산 및 실험식(X)를 갖는 유기하이드로실란 중합체 또는공중합체이다 :

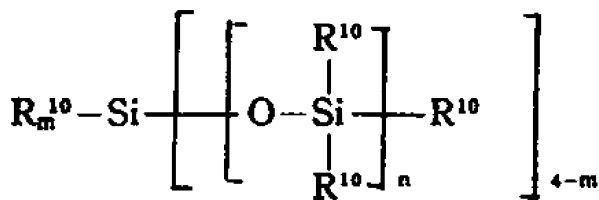


상기식에서, R⁹ 는 1개의 하이드로카르빌기, 할로겐화된 1개의 하이드로 카르빌기 및 시아노알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기기이며, j는 1또는 2의 정수이며, k는 0 또는 1-3정수인바, j와 k의 합은 1-4이며, x, d, e와 f는 식(IV),(V)와 (VI)에서 언급한 바와 같다.

R⁹ 으로 표시된 기의 보기로서 에틸, 메틸, 프로필, 옥타데실 옥틸과 같은 1-18탄소원자를 갖는 알킬기, 사이클로헥실, 사이클로헵틸과 같은 5-7링 탄소원자를 갖는 사이클로알킬기, 페닐, 나프틸, 톨릴, 크실일과 같은 6-18탄소원자를 갖는 아릴기, 벤질 및 페닐에틸과 같은 알킬 및 아릴기의 조합체(즉, 아르알킬기) 및 클로로 메틸, 클로로 페닐, 디브로모페닐과 같은 할로-치환된 기를 들 수 있다. 바람직한 R⁹ 기는 에틸 또는 에틸과 페닐 모두이다. R⁹ 기는 지방족 알케닐, 또는 사이클로알케닐(예, 비닐, 아릴 및 사이클로헥세닐)과 같은 1-20탄소원자를 갖는 불포화 지방족기일 수 있다. R⁹ 기가 불포화기이면, 실리콘-수소결합을 함유하는 실리콘 화합물은 그 자체가 반응하여 중합체를 형성할 수 있다.

실리콘-결합 수소원자를 함유하며, 본 발명의 공정에서 반응물로서 유용한 무기 화합물은 트리클로로실란, 디브로모실란, 펜타클로로디실란, 펜타클로로디실록산, 헵타클로로트리실란이다.

본 발명에 유용한 실리콘-결합 수소를 지닌 바람직한 화합물은 다음식을 갖는 폴리유기하이드로실록산이다 :



상기식에서, 각 R¹⁰ 는 같거나 다르며, 수소, 1-12탄소원자를 갖는 알킬기, 3-12탄소원자를 갖는 사이클로알킬기, 페닐기, 2-6탄소원자를 갖는 하이드록시알킬이거나, 또는 1-3알콕시라디칼을 갖는 (폴리알콕시)알킬기인바 여기서 각각의 알킬라디칼은 1-3탄소원자를 갖고 실록산에서 모든 R¹⁰ 기중 적어도 둘, 그러나 전체의 1/20이하가 수소이며 ; m은 0,1,2 또는 3이고 ; n은 m의 값과 함께 고려될 때 134-20000의 폴리유기하이드로실록산 분자량을 갖도록 1-275의 평균값을 갖는 수이다.

본 발명의 공정에 의해 저분자량 화합물의 합성에 유용한 하이드로실레이숀 조성물은 (a) 실리콘-결합 수소를 지닌 화합물 0.1-10.0당량을 (b) 지방족 불포화를 갖는 화합물 1당량중량과 혼합한 후, 반응을 촉매 작용시키기에 충분한 양의 프라티늄착화물 촉매를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 촉매의 양은 전체 조성물의 1,000,000중량부당 5-1000중량부이며, 바람직하게는 50-500중량부이다.

하이드로실레이숀 반응을 진행시키는데 공지된 기술이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시에서 하이드로실레이숀 반응을 수행하는데 있어서, 반응물과 촉매는 교반을 위해 장치된 용기내로 유입되어 혼합물이 균일해질 때까지 교반된다. 반응물 모두가 고체가 되거나 극단적으로 점성질이면, 반응물의 혼합을 용이하도록 하기 위해 상기 용기에 첨가될 수 있다. 적당한 용매는 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소, 무기주정과 같은 지방족탄화수소와 클로로벤젠, 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소이다. 반응의 활성화에너지가 화학선인 경우, 용매가 방사선에 대해 투과될 수 있는 것이 바람직하다. 조합된 반응물의 중량부당 0.1-10부의 용매가 사용된다. 생성된 반응 생성물은 일

반적으로 사용하기에 충분히 순수하다. 그러나 이것을 사용할때 용매를 제거하는 것이 바람직하다.

본 발명의 공정에 의해 고분자의 경화된 실록산 중합체의 제조에 유용한 하이드로실레이션 조성물은, 지방족 불포화폴리실록산 60-99중량부와 실리콘-결합 수소를 갖는 화합물 1-40중량부를 혼합한 후 5-1000중량부(바람직하게는 50-500중량부)의 프라티늄착화물 촉매를 전체 조성물 1,000,000중량부당 첨가함으로써 제조될 수 있다.

실리콘-결합된 수소를 갖는 화합물 대 지방족 불포화폴리실록산의 정확한 비율은 0.1-10 SiH기가 각 각의 지방족 불포화기(즉, $\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—}$)에 공급될 수 있도록 조정될 수 있다. 반응 혼합물은 교반, 브랜딩 또는 텀블링에 의해 균일해질 때까지 혼합된다.

혼합된 조성물은 분무, 침윤, 나이프코팅, 커튼코팅, 롤코팅 또는 이와 비슷한 적당한 방법에 의해 기재에 적용될 수 있으며 통상의 방사조사기술을 사용하여 고팅이 경화된다. 경화는 코팅된 기재를 화학선(바람직하게는 자외선(UV))에 노출시켜 수행하는 것이 바람직하다.

특별한 실리콘 제형, 촉매 및 자외선의 강도에 따라, 경화는 30분이하 내지 1초 이하의 기간동안 수행될 수 있다. 경화시간이 짧으면 짧을 수록 보다 큰 생성 준위가 얻어진다. 약 4000 Å 미만의 방사선을 방출하는 어떠한 방사선 원이라도 사용될 수 있다. 통상적으로 낮고, 중간이고 높은 압력의 수은 램프가 방사선원으로 유용하다. 적당한 방사선원의 예는 CE H3T 및 Hanovia 450W 아크램프와 같은 램프이다.

형광램프 및 "흑색광"과 같은 자외선이 풍부한 방사선원 역시 유용하다. 특히 바람직한 UV 방사선원은 300m/min 또는 그 이상의 비율에서 본 발명의 조성물로 코팅된 웨브를 연속적으로 노출시킬 수 있는 연속적인 프로세서이다. 이러한 프로세서의 보기로서 방사선원이 40-120와트/cm로 방출되는 중간 압력램프에 의해 공급되는 RPC 프로세서를 들 수 있다.

RPC 프로세서로의 하이드로실레이션 조성물의 코팅의 경화는 약 15m/min의 속도로 수행된다. 경화는 약 50°C-250°C에서 5분-15초 미만의 가열에 의해 수행되며, 온도가 높을 수록 요구되는 시간은 더욱 짧아진다.

하이드로실레이션반응과 경화공정은, 조성물에 약 3300-3900 Å의 흡수띠와 약 60-70kcal/mole의 상 중 에너지를 갖는 용해성 화합물을 포함함으로써 일부의 프라티늄 착화물 촉매에 의해, 특히 장파장(예, "흑색관"에 의해 방출된 파장)에서 가속화된다. 대표적인 이러한 화합물은 티옥산텐-9-온과 2-클로로티옥산텐-9-이다.

하이드로실레이션 조성물에 포함된 여러가지 첨가제는 통상적으로 조성물의 목적에 따라 경화성 조성물에 포함된다. 절단한 섬유, 파쇄된 중합체, 탈크, 클레이, 이산화 티타늄 및 연마된 실리카와 같은 충전제 또는 안료등이 부가될 수 있다. 용해성 염료, 산화 방지제 및 프라티늄착화물의 촉매적 활성을 방해하지 않고, 약 4000 Å 이하의 파장에서 자외선(자외선이 하이드로실레이션 반응을 일으키는데 사용된다면)에 투명한기타물질이 조성물에 첨가될 수 있다.

본 발명의 경화된 유기실리콘 조성물이 릴리즈특성(release character)을 개선하는 것이 바람직할 때, 즉 경화된 유기 실리콘 조성물의 표면으로 부터 접촉 릴리즈 준위를 10g/12.5cm² 이하의 낮은 값으로부터 20-400g/2.5cm² 너비의 높은 값 또는 그 이상까지 증가시키는 것이 바람직할 때, 통상의 릴리즈조절제를 조성물에 첨가할 수 있다.

이러한 릴리즈 조절제의 보기로서 미합중국 특허 제4,366,286호(프라만, 등)에 기술된 바와 같이 폴리유기실록산 단편 및 유기중합체 단편을 갖는 그라프트 중합체 ; 비닐말단 유기폴리실록산 공중합체(예, 비닐말단 봉쇄된 디유기폴리실록산, 여기서 3.39몰%의 비 말단성 실록산 단위는 디페닐 실록산 단위이며, 적어도 50몰%의 실록산 단위의 나머지 라디칼은 미합중국 특허 제4,154,714호(혹케 메이어등)에 명시된 메틸라디칼임) ; (R)₂SiY₂-C (여기서 R은 실리콘에 부착된 일가의 탄화수소기, Y는 가수분해성기 및 C는 0 또는 1,2 또는 3의 정수임)의 가수분해될 수 있는 하나 또는 그 이상의 실란혼합물의 공동 가수분해 생성물인 MQ 수지(일반적으로 MQ 실리콘수지라 언급됨, Chapter One of Noll, Chemistry and Technology of Silicones, 2d ed., 1968참조)로 실리케이트 분야에서 공지된 3차원적 톨루엔-용해성 실리케이트수지를 들 수 있다.

이러한 화합물은 당 분야에서 공지되어 있으며 미합중국 특허 제3,936,582호(케이저)에 일부분이 명시되어 있으며 미합중국 특허 제2,676,182호(다우드등)과 제2,857,356호(구드윈)에 전체가 명시되어 있다. 이러한 타입의 또 다른 화합물은 미합중국 특허 제4,310,678호(브리자드등)와 미합중국 특허 제4,322,518호(브리자드)에 명시되어 있는 바와같이 유기수소폴리실록산과 MQ수지의 반응 생성물이다. 바람직한 MQ 조절제는 (CH₃)₃SiCl 1몰과 Si(OC₂H₅)₄의 1-2몰의 공가수분해후 [(CH₃)₂Si]₂ : NH 또는 [(CH₂=CH)(CH₃)₂Si]₂ NH와의 반응에 의해 조절,제의 하이드록실 준위를 1.0중량 퍼센트 이하로 감소시킴으로써 제조된다.

촉매를 함유하는 경화성 조성물의 저장 수명은 통상의 촉매억제제를 부가함으로써 연장시킬 수 있다. 촉매억제제의 사용량은 사용된 특정 착화물 또는 착화물-가속제의 활성과 조성물에 적합한 저장 수명에 따라 프라티늄 착화물양의 1-10배 또는 그 이상으로 변화할 수 있다. 보다 큰 양의 억제제는 활성이 큰 착화물에 사용되어야만 하며, 보다 적은 양은 적은 활성의 착화물에 사용된다. 대표적인 촉매억제제는 아세틸렌성알콜, 특히 3,5-디메틸헥신-3-올 및 분자당 3-6개의 메틸비닐실록산 단위를 갖는 폴리메틸비닐 사이클로실록산과 같은 올레핀성 실록산등의 아세틸렌성 억제제이다.

본 발명의 하이드로실레이션 조성물은 여러 목적을 위해 임의의 고체 기재의 표면에 적용할 수 있다. 이러한 표면의 보기로서 종이, 카드보드, 목재, 코르크, 플라스틱(예, 폴리에스테르, 나일론, 폴리카르보네이트등), 편직 및 비편직물(예, 면, 폴리에스테르, 나일론등), 금속, 유리 및 세라믹등을 들 수 있다. 조성물은 표면에 적용되고, 그위에서 경화되어 표면에 대해 낮은 표면에너지 및 비-점

착 특성을 부여한다.

이 조성물은 특히 포장시트를 위한 딱딱하지 않고 표면에 대해 낮은 표면에너지 특성을 갖게 한다. 조성물은 특히 포장용 시트에 대한 비-점착성 표면을 제공하고, 점착성 물질의 보관에 사용되는 용기에 대한 코팅을 부여하고, 감압 테이프 및 시트에 사용되는 릴리즈 코팅을 부여하는데 적합하다.

하이드로실레이션 조성물이 기재에 대한 조성물의 점착성을 향상시키기 위해 사용될 때 비 가공된 기재의 표면을 프라임화 하는 것이 유리하다. 많은 프라이어 및 프라임 기술(예, 코로나처리)이 잘 공지되어 있으며, 사용되는 기재에 따라 선택된다. 예를 들면, 미합중국 특허 제4,243,718호(무리이등)에 기술된 바와같이 에폭시-작용성 실록산이 폴리에스테르 및 폴리비닐클로라이드와 같은 플라스틱 필름의 표면을 프라임 하는데 유용하다.

본 발명의 장점은 하기의 실시예에 의해 예시되며 언급된 부는 중량부이다. 특히 언급된 물질 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건과 주어진 자제한 사람물에 의해 본 발명이 제한 되지는 않는다.

[실시예 1]

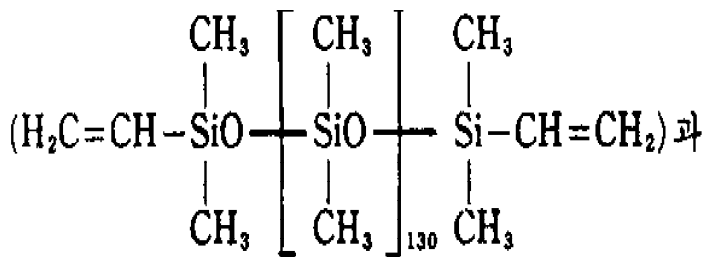
본 실시예는 (트리메틸실일 사이클로펜타디에닐) 트리메틸 프라티늄의 제조를 예시하는 것이다.

트리메틸실일사이클로펜타디엔은 A. Davidson and P.E. Rakita, Inorg. Chem. 9 289(1970)의 공정에 따라 제조된다. 240부의 정제되지 않은 황색 용액에 30부의 1.7M의 n-부틸리튬 용액을 0°C에서 첨가한다. 생성된 용액을 실온까지 가온시키고 한시간동안 교반시킨다. 18부의 상기 용액을 1.1부의 $[Pt(CH_3)_4]$, 11부의 테트라하이드로푸란 및 11부의 톨루엔을 함유하는 용기에 첨가한다.

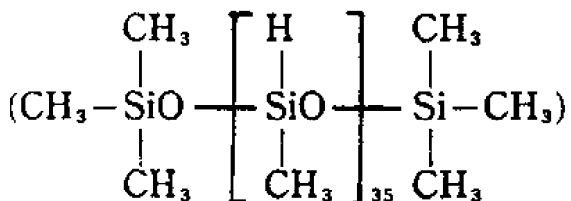
생성 혼합물을 16시간동안 교반하고 같은 부피의 물로 부가하여 반응을 진행시킨후 유기층을 분리 및 건조시키고 진공에서 휘발 성분을 제거한다. 생성물을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 분석테이타가 기대한화합물과 일치하는 옅은 황색 오일을 얻는다.

[실시예 2-10]

원료조성물을 유리용기내에서 97.5중량부의 다음식을 갖는 비열-말단 폴리실록산



2.5중량부의 실리콘-결합 수소 기를 함유한 (DC 1107로 Dow Corning Corporation)에서 판매하는 다음식을 갖는 화합물



을 혼합하여 제조한다.

원료 조성물중 50g씩의 분액에 표1에 나열된 (n-사이클로펜타디에닐)트리(δ-지방족)프라티늄하이드로실레이션 촉매 15-25mg을 부가하고 각 분액물을 잘 혼합하여 전체 조성물의 백만분당 200부의 프라티늄을 포함하는 조성물을 생성한다. 조성물 각 50g 분액중의 5g씩의 준 분액물을 다음과 같이 처리한다.

준분액(1)을 갈색 바이알에 넣고 봉하여 23°C에서 조성물이 반응하여 바이알을 거꾸로 돌려 들었을 때 흐르지 않는 상태까지의 시간을 측정하고 표 1에 기록한다. 이 시간을 "어둡겔시간"으로 나타낸다.

준분액(2,3,4)를 "Kofler Heizbank" 열막대에 놓고 100°C, 150°C와 200°C에서의 겔시간을 각각 측정하고 표 1에 기록한다.

준분액(5)를 실험실 형광빛 아래에서 맑은 유리자에 놓고 겔조성물이 더 이상 흐르지 않는 상태에서 반응하는 시간을 측정하고 표 1에 기록한다.

준분액(6)을 20와트 "흑색광"에 10초동안 노출시킨후 어둡게 한다. 조성물이 더 이상 흐르지 않는 상태까지 반응하는 시간(조사 시간을 포함하여)을 측정하고 표1에 기록한다.

준분액(7)을 20와트 "흑색광"에 20초동안 노출시키고 어두운 곳에 방치한다. 준분액(6)에서와 같이 조성물이 더 이상 흐르지 않는 상태까지 반응하기 위한 시간을 표1에 기록한다.

준분액(8)을 20와트 "흑색광"에 노출시키고, "흑색광"하에서 조성물이 겔화되는(더이상 흐르지

않는) 시간을 측정하고 표 1에 기록한다.

준분액(9)는 5중량부의 촉매-함유준용액을 195중량부의 원료 조성물로 희석하여 조성물의 백만부당 5부의 프라티늄을 포함하는 조성물을 제조함으로써 만들어진다. 준분액(9)을 140와트의 중간압력수는 증기자와선 램프의 방사선에 노출시키고 조성물이 겔(더이상 흐르지 않는)이 되는 시간을 측정하고 표 1에 기록한다.

표 1

실시에 번호	프라티늄 촉매	겔 시간								
		형 광								
		어둠				빛	흑색광			수은램프
(η^s -Cp)	23°C (a) (시간)	100°C (b) (분)	150°C (b) (초)	200°C (b) (초)	(c) (분)	10초 (d) (초)	20초 (e) (초)	(f) (초)	(g) (초)	
2	(Cp)트리에틸프라티늄	> 1550	20	23	3-4	135	150-180	35	23	7-10
3	(에틸-Cp)트리에틸프라티늄	576	-	27	2-3	135	90-130	40	27	8-10
4	(1, 2, 3, 4, 5-펜타메틸-Cp)트 리에틸프라티늄	72	20	25	2-3	100	60-90	40	40	90-105
5	(Cp)디에틸에틸프라티늄	480	-	33	2-3	126	70-105	40	26	8
6	(Cp)디에틸아세틸프라티늄	48	2	6	1-6	100	300	120	30-35	10-15
7	(트리메틸실일-Cp)트리메틸 프라티늄	430	-	26	2-3	100	35	-	18	7
8	(메독시카르보닐-Cp)프라티 늄	30	-	28	4-6	85	60-65	30-35	23	10
9	(디에틸케닐실일-Cp)프라티 늄	500	-	35	4	75	23-25	-	16	7
10	1,3-비스[Cp-트리메틸프라 티늄]-테트라에틸디실옥산	<360	-	60	5	60	40	29	22	7

- (a) 실온에서 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 어둠 겔시간
- (b) Kofler Heizbank 열막대상에서 측정된 200ppm 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간
- (c) 형광빛에 연속적으로 노출시킨 맑은 유리자내에 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간
- (d) 20와트 흑색광의 방사선에 단지 10초 동안 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간
- (e) 20와트 흑색광의 방사선에 단지 20초 동안 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간
- (f) 20와트 흑색광의 방사선에 단지 연속적으로 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간
- (g) 중간 압력 수은 증기 램프의 방사선에 노출시킨 5ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겔시간

[비교 실시예 A-E]

실시에 1-9의 과정을 반복하나 본 발명의 영역밖의 프라티늄 촉매를 사용한다. 결과가 표 11에 기록되었다.

표 2

실시에	프라티늄 촉매	겔 시간								
		형 광								
		어둠				빛	흑색광			수은램프
	23°C (a) (시간)	100°C (b) (초)	150°C (b) (초)	200°C (b) (초)	(c) (시간)	10초 (d) (초)	20초 (e) (시간)	(f) (분)	(g) (초)	
A	H ₂ PtCl ₆	4	-	-	-	-	-	-	> 60	-
B	[IPt(에틸) ₃] ₄	4	-	27	3-4	168	-	> 1.2	4.5-5.5	120
C	(COD) ¹⁰⁰ Pt(에틸) ₂	1.75	12	2	-	0.75	42	0.25	3-3.5	-
D	(COD)Pt(4-에틸페닐) ₂	24	8	-	-	8	-	> 3	2.5-3	-
E	(COD)Pt(피콜로페닐) ₂	> 2200	50	24	2	> 25	-	> 3	5.0-5.5	-

- (a) 실온에서 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 어둠 겹시간
- (b) Kofler Heizbank 열막대상에서 측정된 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (c) 형광빛에 연속적으로 노출시킨 맑은 유리자내에 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (d) 20와트 흑색광의 방사선에 단지 10초 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (e) 20와트 흑색광의 방사선에 단지 20초 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (f) 20와트 흑색광의 방사선에 연속적으로 노출시킨 200ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (g) 중간압력수는 증기램프의 방사선에 노출시킨 5ppm의 프라티늄을 함유하는 조성물의 겹시간
- (h) COD표시된 사이클로옥타디엔

표 1의 데이터로서, 본 발명의 촉매에 함유되어 있는 바와같이, 200ppm프라티늄을 함유하는 하이드로실레이손 조성물은 40초 또는 그 이하동안 "흑색광"하에서 겹화되며, 실온에서 48시간 또는 그 이상 동안겹화에 대해 저항성을 보여줌을 알 수 있다. 표 11의 데이터는 종래에 기술의 촉매에 함유되어 있는 바와같이, 200ppm의 프라티늄을 함유하는 하이드로실레이손 조성물은 "흑색광"하에서 본 발명 조성물의 "흑색광"겹시간의 4배에 가까운 2.5분 또는 그 이상에서도 겹화되지 않음을 보여준다. 표 1의 데이터는 또한 본발명의 조성물을 단지 10초-20초 동안 조사시키고 방사선원을 제거함으로써 완전한 겹화가 수분이내에 일어날 수 있음을 보여준다. 반대로, 본 발명의 범주내가 아닌 조성물에 짧은 기간 동안 조사되었을 때, 겹화가 일어나기 위한 기간은 보다 길어진다. 따라서, 본 발명의 조성물은 장비 및 공간과 더불어 에너지를 보다 효과적으로 사용할 수 있게 해준다.

[실시에 11-14]

실시에 11-14는 본 발명의 조성물로 제조된 고팅의 릴리즈 특성을 예시하는 것이다.

폴리에틸렌으로 코팅된 크래프트종이를 실시에 1,2,4와 5의 조성물로 평방미터당 2-6g의 고팅무게로 코팅한 후 램프파워와 표 3에 기술된 바의 속도 및 램프 파워에서 작동되는 2개의 중간 압력 수는 램프에 의해 생성된 자외선에 노출하여 경화시킨다. 각각의 경화된 실리콘 코팅의 릴리즈 값과 릴리즈 코팅된 종이위에 프레스된 감압 테이프의 재접착성 값을 측정하고 표 3에 그 값들을 기록한다.

경화된 실리콘 고팅의 릴리즈 값은 하기 방법에 의해 측정된다 : 본 발명에서 참고로한 미합중국 특허제 Re 24,906호의 실시에 5에 명시된 바에 따라 95.5 : 4.5의 이소옥틸아크릴 레이트 : 아크릴 산 공중합체로 구성되는 감압 접착제의 헵탄-이소프로판올 용액을 32g/m² (건조중량)의 코팅중량으로 경화된 실리콘 코팅에 칠한 후 70°C의 순환 공기 오븐에서 5분 동안 건조시킨다. 그후, 38마이크로미터의 양 축 배향된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 필름을 감압접착테이프와 실리콘-코팅기재로 구성되는 적층체를 생성하는 코팅의 표면에 대해 프레스시킨다. 적층체를 2.5×25cm의 띠로 자른다.

"릴리즈 값" 230cm/min의 당감속도와 180°의 각도에서 실리콘-코팅기재로부터 부착된 PET필름을 떼어내는데 필요한 힘이다. 표 3에 기록된 릴리즈 값은 적어도 3번 측정된 평균값이다.

감압 테이프의 재접착값은 하기 방법에 의해 측정된다.

실리콘-코팅 표면으로부터 제거된 감압 테이프를 깨끗한 유리판의 표면에 적용시킨다. 재접착값은 테이프를 230cm/min의 벗김속도와 180°의 각도에서 유리표면으로부터 잡아당기는 것에 의해 측정된다. 표 3에 기록된 재접착값은 적어도 3번 측정된 평균값이다.

표3

실시예 번호	촉 매	램프 파워(a)	속도(m/min)	릴리즈 값(b)	재접착값(b)
11	(Cp)트리메틸프라티늄	120	25	5	1530
12	(메틸-Cp)트리메틸프라티늄	80	60	5	1500
13	(Cp)디메틸메틸프라티늄	80	30	5	1420
14	(Cp)디메틸아세틸프라티늄	80	15	5	1445

(a) 램프길이 (cm)당 와트

(b) 2.5cm의 너비당 그램

감압 테이프의 2.5cm의 너비 당 1500g의 대조재접착값이 감압 테이프를 적용하는 것에 의해 얻어지는바, 이 테이프는 맑은 유리판에 실리콘-고팅표면과 접촉해 있지 않으며, 판으로부터 제거하는데 필요한 힘을 측정된 것이다. 표 III의 데이터는 방사활성의 프라티늄촉매를 함유하는 하이드로실레이손 조성물이 릴리즈-코팅된 기재를 제조하는데 유용함을 보여준다.

[실시에 15-21]

실시에 15-19에서 (η^5 -사이클로펜타디에닐) 트리메틸프라티늄을 함유하는 원료 조성물과, 실시에 20-21(디메틸페닐실일사이클로펜타디에닐) 트리메틸프라티늄을 함유하는 원료 조성물을 평방미터당 1g의 코팅중량으로 여러가지 기재상에 고팅하고, 포 (4)에 기술된 바와같이 분당 15-30m의 속도와

센티미터당 120와트의 램프파워로 작동되는 중간압력수은 램프로 통과시켜 경화시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 11-14의 방법을 반복시킨다.

표4

실시에 번호	프라티늄의 ppm	기재	속도(m/분)	릴리즈 값(g/2.5cm)	재접착 값(g/2.5cm)
15	180	A	30	6-7	1500
16	100	B	15	7-8	1500
17	200	B	15	7-8	1530
18	100	C	15	9-12	1445
19	200	C	15	8-10	1560
20	200	D	27	6	1430
21	200	D	18	6	1550

A=폴리에틸렌으로 코팅된 크래프트 종이

B=양 축으로 배향된 폴리프로필렌필름

C=초광택낸 크래프트 종이

D=폴리프로필렌필름

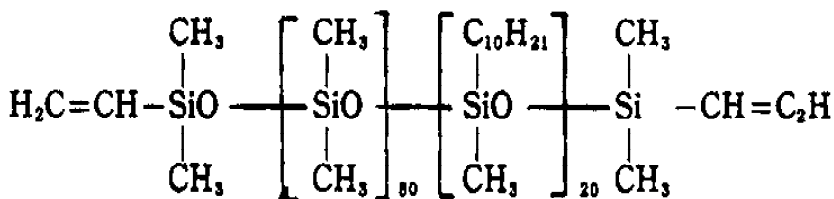
표 (4)로부터 방사선허성이 프라티늄 촉매를 함유하는 하이드로실레이션 조성물이 여러가지 기재상에서 릴리즈 고팅을 제공하는데 유용하다는 것을 알 수 있다.

[실시에 22]

100부의 원료 조성물에 25부의 실리콘 릴리즈 조절제를 추가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 15-21의 방법을 반복한다. 실리콘 릴리즈 조절제는 MQ수지인바, M단위 즉 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 대 Q단위 즉 SiO_2 의 비율은 0.7이다. 이것은 미합중국 특허 제 2,676,182호(다우트등)에 기술된 바와같이 1몰의 트리메틸실일클로라이드와 1.4몰의 테트라에틸실리케이트를 공동가수분해함으로써 제조된다. 공동가수분해 생성물과 3.3그람의 함량을 100°C에서 60그람의 공동 가수분해 생성물과 3.3그람의 헥사메틸디실리잔을 8시간 동안 반응시켜 1퍼센트 이하로 감소시킨다. 생성된 조성물에 200ppm의 $(\eta^5\text{-사이클로펜타디에닐})\text{트리메틸프라티늄}$ 을 첨가하고 혼합된 조성물을 폴리에틸렌-코팅된 그래프트 종이상에 코팅시키고 15m/min의 속도로 상기 실시예 15-21에 기술된 바에 따라 경화시킨다. 경화된 고팅에 대해 측정된 릴리즈 값은 2.5cm의 너비당 14-15g이며, 재접착값은 2.45cm당 1460g이므로 방사선허성의 촉매와 함께 실리콘 릴리즈 조절제를 함유하는 하이드로실레이션 조성물은 향상된 릴리즈-코팅된 기재를 제공하는데 유용하다.

[실시에 23]

비닐-말단폴리디메틸실록산 대신 다음식을 갖는 비닐-말단 폴리실록산을 사용하여 상기 실시예 11-14의 공정을 반복한다.



상기 $(\eta^5\text{-사이클로펜타디에닐})\text{트리메틸프라티늄}$ 의 형태로 200ppm의 프라티늄을 첨가한 후 촉매화된 혼합물을 실시예 11-14에 기술된 바에 따라 코팅시킨 후, 15m/min의 속도로 경화시킨다. 경화된 코팅은 23g/2.5cm의 릴리즈 값과 1650g/2.5cm의 재접착값을 갖는다. 본 실시예는, 메틸기 이외의 치환체를 갖는 폴리실록산이 또한 본 발명의 조성물에 사용될 수 있음을 보여주는 것이다.

본 발명의 여러가지 개선과 변형은 본 발명의 영역과 범주로부터 벗어나지 않은 채 해당 관련자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명은 상술된 구체예에 의해 제한되지 않는다.

(57) 청구의 범위

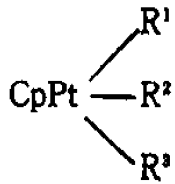
청구항 1

a) 분자당 적어도 하나의 실리콘에 부착된 수소원자를 포함하는 실리콘 화합물(여기서 어떠한 실리콘 원자에도 2개 이상의 수소가 결합되어 있지 않다), b) 지방족 불포화를 포함하는 화합물 및 c)

(η^5 -사이클로펜타디에닐)트리(δ -지방족)프라티늄 착화물을 포함하는 조성물.

청구항 2

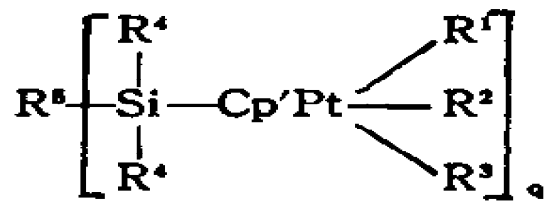
제 1 항에 있어서, 프라티늄 착화물이 하기식으로 표현되는 조성물.



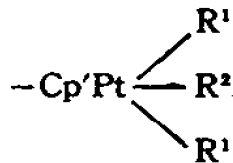
상기식에서, Cp는 프라티늄 자에 에타-결합된 사이클로펜타디에닐기로서, 이 기는 하이드로실레이션 반응을 방해하지 않는 하나 또는 그 이상의 기에 의해 치환 또는 비치환되며, 각각의 R^1 , R^2 및 R^3 는 1-18탄소원자를 갖는 지방족기로서 상기의 R^1 , R^2 와 R^3 는 프라티늄 원자에 시그마-결합되어 있다.

청구항 3

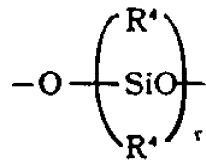
제 1 항에 있어서, 프라티늄 착화물이 하기식으로 표현되는 조성물.



상기식에서, Cp'는 프라티늄 원자에 에타-결합된 사이클로펜타디에닐기로서 유기실일기의 실리콘원자에도 결합되며; 각각의 R^1 , R^2 와 R^3 는 1-18탄소원자를 갖는 지방족기로서 상기의 R^1 , R^2 와 R^3 기는 프라티늄 원자에 시그마 결합되며; 각각의 R^4 는 같거나 다르며 1-18탄소원자를 갖는 포화된 직쇄의 지방족기, 3-18탄소원자를 갖는 포화된 측쇄 지방족기, 4-18탄소원자를 갖는 알리사이클기, 6-14탄소

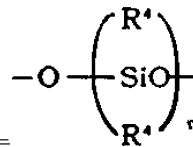


원자를 갖는 아릴기, 및



르빌기이며 : R^5 는 R^4 이거나

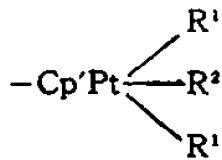
이고, r은 0 또는 1-100의 정수이고 : q는 1 또는 2로



서, q가 1일때에는 R^5 는 R^4 이고,

q가 2일때에는 R^5 는

이며, 착화물에 있어서 R^4 의



50% 이하는

R^1 기임을 조건으로 한다.

청구항 4

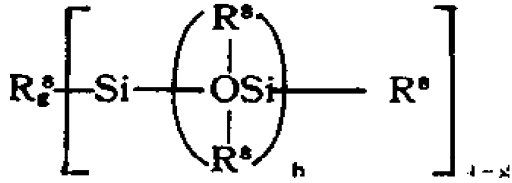
제 2 항에 있어서, 프라티늄착화물(η^5 -사이클로펜타디에닐)트리메틸프라티늄, (η^5 -메틸사이클로펜타디에닐) 트리메틸프라티늄, (η^5 -트리메틸실일사이클로펜타디에닐) 트리메틸프라티늄, (η^5 -디메틸페닐실일사이클로펜타디에닐)트리메틸프라티늄, 및 1,3-비스[(η^5 -사이클로펜타디에닐)트리메틸프라티늄-테트라메틸디실록산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 조성물은 지방족 불포화를 갖는 화합물의 당량 중량당 실리콘-결합 수소를 갖는 화합물 0.1-10.0당량 중량 및 전체 조성물의 1,000,000중량부당 5-100중량부의 프라티늄 착화물을 포함하는 조성물.

청구항 6

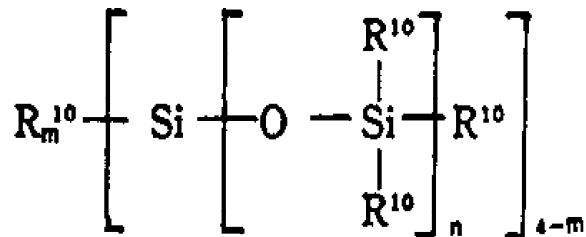
제 1 항에 있어서, 지방족 포화된 화합물은 다음식을 갖는 폴리유기실록산인 조성물.



상기식에서, 각각 R⁸는 같거나 다르며 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 에틸렌성 불포화기, 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 알킬기 또는 사이클로알킬기 또는 페닐기인바, 전 R⁸기중 적어도 90%는 메틸기이지만 전 R⁸중 10% 미만은 비닐 또는 프로페닐기이며 R⁸기중 적어도 둘은 비닐 또는 프로페닐이고, h는 폴리유기비닐실록산이 25℃에서 0.3-3파스칼-초(300-3000센티포이즈)의 점도를 갖도록 약 75-250의 값을 갖는 수이며; g는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 실리콘-결합 수소를 함유하는 화합물은 다음의 식을 갖는 폴리유기하이드로실록산인 조성물.



상기식에서, 각각의 R¹⁰은 같거나 다르며 알킬기, 사이클로알킬기, 페닐기, 하이드록시알킬기, (폴리알콕시)알킬기 또는 수소인바, 적어도 둘 그러나 실록산내의 R¹⁰기 전체중 1/2 이하는 수소이고, m은 0, 1, 2 또는 3이며, n은 134-20,000의 분자량을 갖는 폴리유기하이드로실록산을 제공하도록 1-275까지의 평균값을 갖는 수이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 조성물은 1-40중량부의 폴리유기하이드로실록산, 60-90중량부의 지방족 불포화를 갖는 화합물 및 전체 조성물의 1,000,000중량부당 5-1000중량부의 프라티늄 착화물을 포함하는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 지방족 불포화를 갖는 화합물은 올레핀성 불포화를 갖는 화합물인 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 릴리즈 조절제(release modifier)를 함유하는 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항중 어느 한 항의 조성물을 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기의 반응은 상기의 조성물을 화학선에 노출시켜 수행하는 방법.