

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C08L 83/04

(45) 공고일자 1981년 10월 27일
(11) 공고번호 특 1981-0001541

(21) 출원번호	특 1978-0000248	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1978년 01월 31일	(43) 공개일자	
(71) 출원인	다우 코닝 코포레이션 레슬리제이 타일러 미합중국 미시간주 48640, 미드랜드		
(72) 발명자	제이 로이 솔츠		
(74) 대리인	미합중국 미시간주, 베이시티 그린필드 드라이브 4535 이병호		

심사관 : 김동수 (책자공보 제618호)

(54) 자기 부착성 실리콘 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

자기 부착성 실리콘 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 기질상에서 경화하여 자기 부착 엘라스토머에 경화되는 실리콘 엘라스토머 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

기질에 대한 실리콘 엘라스토머의 부착성질에는 여러가지형태의 문제점이 내포되어 있다. 한가지 해결방법으로 경화되지 않은 실리콘 엘라스토머 조성물을 이용하기전에 기체에 도포하는 방법이 있다. 상기 도포 방법은 강한 결합을 얻을 수 있는 적절한 방법인 반면, 적어도 두 단계 과정을 요하는 불편한 점을 갖고 있다. 부착문제의 또 다른 해결방법은 조성물에 1종이상의 첨가제를 사용하여 경화된 엘라스토머 및 기질사이의 부착성질을 증가시키는 방법이다. 일반적으로, 첨가제는 조성물, 사용방법 및 상기 첨가제가 이용되는 상태등에 따라 달라진다. 모든 첨가제는 조성물의 경화 혹은 가황화를 방해하고, 경화조성물이 결합하는 기질에 한하여 생성물의 경화성질을 하나 혹은 그이상 감소시키며, 조성물의 가(架)안정도를 감소시키고, 조성물의 비용을 현저하게 증대시키는 결점을 갖고 있다.

본 발명은 첨가제가 에폭시 비닐기를 함유하는 폴리실록산 수산화물의 혼합물인 첨가제 형태에 관한 것이다. 니체 및 공동연구자가 미합중국 특허 제3,131,161호에 기재한 바와 같이, 실리콘 고무의 인열강도를 증강시키기 위하여 실리콘함유 에폭시드 화합물을 비롯한 에폭시드 화합물류를 실리콘 고무에 첨가한다는 사실이 주지되었다. 또한 기질에 대한 경화조성물의 부착력을 높이기 위하여 동물의 알케닐그룹 및 구조식 $Q(X)_2Si-$ (여기서 Q는 에폭시를 함유하는 단가 탄화수소기이며 X는 저급알킬 그룹)그룹을 함유하는 오르가노실리콘 화합물을 알케닐그룹 및 실리콘결합 수소원자의 반응시 경화하는 실리콘 조성물에 첨가하기도 한다는 사실이 알려졌다.

비닐기 함유 폴리실록산수산화물 및 에폭시함유 실란수산화물은 기질과 접촉하여 경화될 경우, 실리콘 조성물이 부착력을 나타내는 것이다. 비닐기 함유 폴리오르가노실록산, 실리콘 결합 수소원자를 갖는 오르가노 실리콘 화합물, 플라티늄촉매제, 실리콘결합 수산화물 및 실리콘 결합 비닐기를 적어도 하나의 수산화물 함유 폴리실록산 및 에폭시 유기그룹 및 알콕시 그룹을 갖는 실란을 혼합하여 얻은 조성물은 기질과 접촉하여 경화할때 기질에 대한 부착력을 나타낸다. 상기와 같은 조성물로는 예를 들어, 엘라스토머형성 조성물 및 겔을 생성하는 조성물이다.

부착 첨가제는 수산화물 함유 폴리실록산 및 에폭시실란을 50°C 이하의 무수상태하에서 혼합, 제조할 수 있다. 생성 부착첨가제는 다음이 비닐기 함유 폴리오르가노실록산 및 실리콘결합 수소원자를 갖는 오르가노실록산 화합물과 혼합하여 조성물을 제조할 수 있다. 최종조성물은 연장된 포트 기간을 갖게 되며 기질에 사용, 가열경화 될 경우 개선된 부착력을 나타낸다.

본 발명은 몰당 평균 2개의 실리콘결합 비닐기를 갖으며 실리콘 원자당 2.03을 포함한 평균 20이상 범위 비율의 유기기 및 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 탄화수소기 및 불소화된 알킬기로 이루어진 그룹에서 선택한 단가기인 폴리오르가노 실록산의 각 유기기를 갖고 있는 비닐기함유 폴리오르가노실록산(A), 오르가노실리콘 화합물 1몰당 적어도 3개의 실리콘 결합 수소원자를 갖고 있으며, 수소

원자로 포화되지 않은 오르 가노실리콘 화합물중의 실리콘 원자가가, 기당 7개보다 적은 탄소원자로된 탄화수소기 및 불소화된 알킬기로 이루어진 그룹에서 선택한 각 단가 유기기 혹은 2가 산소원자로 포화되고, 각 실리콘 원자상에 하나 이상의 실리콘결합 수소원자를 오르가노실리콘 화합물(B), 플라티늄 촉매제(C), 몰당 적어도 하나의 실리콘 결합 수산기 및 실리콘결합비닐기를 가지며, 실록산 단위체가 실리콘-산소-실리콘 결합으로 연결되고, 폴리실록산에 있는 각 실리콘 원자가가 페닐기, 비닐기 및 수산기와 같은 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 적어도 하나의 단가 알킬기로, 또 포화되지 않는 실리콘의 나머지 원자가는 2가 산소원자로 포화되며, 실리콘원자를 몰당 15개보다 적게 함유하는 폴리실록산(D) 및 적어도 하나의 에폭시함유 유기그룹 및 그룹당 탄소원자를 5개 보다 적게 갖고 있는 적어도 하나의 실리콘결합 알코옥시 그룹을 가지며 에폭시함유 유기그룹 혹은 알코옥시 그룹으로 포화되지 못한 실란상의 나머지 원자가가 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 단가탄화수소기 혹은 불소화된 알킬기로 포화되는 실란(E)를 혼합하여 얻은 생성물로 구성된 조성물에 관한 것으로, (A) 및 (B)는 (B)에 있는 실리콘 결합 수소기에 대한 (B)에 있는 실리콘결합 수소원자의 몰비율이 0.5 내지 100이 되도록 존재하며, (D) 1중량부당 (E) 0.25 내지 1.8중량부 비율을 가진 (D) 및 (E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)의 중량을 제외한 조성물 100중량부당 약 0.1내지 5중량부 비율로 존재한다.

본 발명의 조성물은 우선 50°C보다 낮은 온도, 바람직하게는 실온의 무수상태하에서, (D) 및 (E)를 혼합하여 부착첨가제를 제조한다. 실란(E)는 수분에 민감하므로, (D) 및 (E)를 혼합하는 과정에서 수분을 제거해야 한다. "무수상태에서" 라는 말은 (D) 및 (E)를 혼합할 때 이용되는 조작과정에서 요소가 상당량의 수분을 흡수하지 않도록 대기수분과 같은 수분에 많은 시간이 노출되지 않도록 하며, 바람직하게는 수분에 절대 노출시키지 않는 상태이다. 제조된 부착첨가제는 곧 사용되거나 혹은 사용될때까지 무수상태하에서 저장해둔다. 부착첨가제는 (D) 1중량부당 (E) 0.25 내지 1.8중량부의 최종중량비율을 갖는 (D) 및 (E)를 혼합하여 제조한다. 가장 바람직한 부착제는 (D) 1중량부당 (E) 0.4내지 1.5중량부 비율을 갖는 종류이다.

0.1 내지 5중량부의 부착첨가제를 (A),(B) 및 (C)를 함유하는 실리콘 조성물 100중량부와 혼합한다. (A),(B) 및 (C)를 혼합하여 반응을 시작하며, 경화반응을 방해하는 다른 방법을 사용하지 않는한, 실온에서라도, 사용되는 성분의 형태 및 양에 따라 상대적으로 수분 혹은 수시간내에 경화한다. 본 발명에 있어서, (A),(B) 및 (C)로 구성된 조성물이 부착첨가제와 혼합하는 경우, 수일 혹은 1주이상의 연장포트 기간을 갖게된다. 조성물이 상기와 같은 연장포트 기간을 갖고 있으므로, 상기 조성물을 상업적으로 이용할 수 있도록 짧은 시간내에 경화하기 위해서는 70°C이상의 온도로 가열하여야 한다. 본 발명의 조성물은 온도가 높아질수록 빠른 시간내에 경화하며, 일반적으로 100°C에서 수시간 혹은 150°C 이상의 온도에서 1시간보다 짧은 시간내에 경화한다.

상기 설명한대로, 본 발명의 조성물은 (A),(B),(C) 및 부착첨가제를 혼합하여 제조할 수 있으나, 경화반응에 필요한 부가억제제가 존재하지 않는 경우, 상기 최종 생성물은 연장기간동안 저장하기에 적합하지 않다. 여러종류의 억제제가 공지되었으며, 미합중국 특허 제3,445,420호에 아세틸렌성 억제제가 기재되어 있다.

본 발명의 조성물에서, 완성조성물을 포장하여 저장할 목적이 아닌한 억제제를 반드시 이용할 필요는 없다. 조성물의 또다른 저장방법은 조성물의 성분을 둘 혹은 그이상, 바람직하게는 2개의 포장형태로 저장하여, 생성물이 필요할 때 두 포장용물을 혼합 하는것이다. 상기와 같은 방법은, 참가성분 및 억제제를 넣지 않아도 되며, 상업적인 생산라인을 편리하게 이용할 수 있는 긴 작업시간을 갖고 있으므로 보다 바람직하게 여겨진다. 두 개의 포장법을 사용하는 경우, (A), (C) 및 부착첨가제를 혼합하여 첫번째포장용인 조성물 No.1을 제조하고 (B)을 사용하여 두 번째 포장용인 조성물 No.2를 제조한다. 보다 바람직한 방법은 (A) 약간량, (C) 전량 및 부착첨가제를 혼합하여 첫 번째 포장용인 조성물 No.1을 만들고, 나머지 (A)량 및 (B)전량을 혼합하여 두번째 포장용인 조성물 No.2를 만드는 방법이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 필요에 따라 상기 결합의 조성물 No.1 및 조성물 No.2를 혼합하여 제조한다. 조성물을 2포장용물로 만드는 편리한 방법은 조성물 No.1 및 조성물 No.2를 동중량 비율로 혼합할 수 있도록 제조하는 방법이다.

요소를 혼합하는 과정은 주지된 혼합기구를 사용하여 행할 수 있으며, 상기 기구는 수분에 민감한 물질로 이루어진 것이 바람직하다. 저점도성 물질용 저단혼합기구를 사용하여 혼합하며, 검과 같은 고점도 물질용 고무 분쇄기와 같은 고전단혼합기구를 사용하여 혼합한다. 혼합과정을 촉진시키기 위하여 유기용매를 사용할 수도 있다. 용매를 사용하는 경우, 요소와 충돌하여 방해하지 않는 용매를 사용하여 한다.

비닐기 함유 폴리오르가노실록산(A)는 몰당 평균 2개의 실리콘결합 비닐기를 갖는다. 비닐기의 수는 (A)가 몰당 2개이상의 비닐기를 가지는 몇몇분자 및 몰당평균 2개보다 적은 비닐기를 가지는 몇몇분자로된 폴리오르가노실록산의 2종이상의 혼합물인 경우, 몰당 2개서부터 여러가지로 달라진다. 실리콘산 결합 비닐기가 폴리오르가노실록산의 알파 및 오메가 위치에 반드시 위치할 필요는 없지만, 적어도 몇개의비닐기가 상기 위치에 위치하는 것이 보다 바람직하며, 만족할만한 생성물을 제조공급할 경우 상기 폴리오르가노실록산이 보다 경제적이므로 중합체끝에 비닐기가 위치하는 것이 바람직하다. 그러나 (A)의 중합체 특성 때문에, 최종 제조된 생성물의 구조가 어느정도 변화하여 알파 오메가 위치에 비닐기가 오도록 유도하여도 상기 위치에 비닐기가 존재하지 않는 경우가 있다. 따라서, 소량의 모노오르가노실록산 단위체가 존재하는 경우, 최종 폴리오르가노실록산의 분자위치에 비닐기를 가질 수도 있다.

(A)인 폴리오르가노실록산은 측쇄를 갖기도하는 선상중합체이며, 상기 중합체는 실리콘원자당 2.03를 포함한 평균 2이상범위 비율의 유기기를 갖는다. 그러므로, 상기 폴리오르가노실록산은 실리콘 원자당 2개 이상의 유기그룹을 갖고 있는 실리콘옥시겐 실리콘 색(索)을 갖는다.

일반적으로 (A)는 끝그룹이 트리오르가노실록산 단위체인 디오르가노실록산 단위체로 구성되어 있으며 모노오르가노실록산 단위체 및 SiO₂ 단위체도 소량존재한다. 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 유기기는 메틸기, 에틸기, 비닐기, 프로필기, 헥실기 및 페닐기와 같은 단가탄화수소기 및 3,3,3-트리플루오로

프로필, β-(페르플루오로에틸(에틸 및 β-(페르플루오로프로필)에틸기와 같은 종류를 포함하는 페르플루오로 알킬에틸기와 같은 단가의 복소환식 알킬기에서 선택된다. (A)의 예로는 디메틸비닐실록시로 끝나는 폴리디메틸실록산, 메틸페닐비닐실록시로 끝나는 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실록시로 끝나는 폴리메틸-(3,3,3-트리플루오로프로필)실록산, 디메틸실록산 단위체 및 메틸페닐실록산 단위체의 디메틸실록시로 끝나는 폴리디오르가노실록산 공중합체 및 디메틸실록산 단위체 및 디페닐실록산 단위체의 메틸페닐실록시로 끝나는 폴리디오르가노실록산 폴리디오르가노실록산 공중합체등이 있다.

폴리오르가노실록산은 디메틸실록산 단위체, 메틸페닐실록산 단위체, 디페닐실록산 단위체, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)실록산 단위체, 메틸에틸실록산 단위체, 메틸비닐실록산단위체, 모노메틸실록산단위체, 모노페닐실록산 단위체, 디메틸비닐 실록산 단위체, 트리메틸실록산 단위체, 메틸페닐비닐실록산 단위체 및 SiO₂ 단위체와 같은 실록산 단위체를 가질 수 있다. (A)인 폴리오르가노실록산은 단일중합체 혹은 중합체혼합물이다. 상기 중합체는 유기기의 적어도 50%를 메틸기로 갖고 있다. (A)인 폴리오르가노실록산은 이미 공지된 것이다. 바람직한 (A)는 실리콘 원자당 2.0015 내지 2.03 비율의 유기기를 갖고 있는 디메틸비닐실록기 단위체 혹은 메틸페닐비닐실록기 단위체로 끝나는 폴리디메틸실록산이다.

오르가노실리콘 화합물(B)는 몰당 적어도 3개의 실리콘결합 수소원자를 함유하는 실리콘화합물이다. 각 실리콘 결합 수소원자는 서로 다른 실리콘원자상에 위치해 있다. 그러나 실리콘원자당 2개의 실리콘결합 수소원자를 갖는 실리콘원자도 소량 존재한다. 본 발명에서, 상기물질들 다른 종류로부터 제거하려면 상당한 비용이 들며, 또 상기 물질과의 혼합물은 사용할 때 유해한 영향을 나타내지 않으므로, 상기 물질을 제거하지 않은 상태로 이용한다. 실제적으로 사용하려면 오르가노실리콘 화합물은 실리콘 원자당 하나의 실리콘 결합 수소원자를 갖도록 구성되어야 한다.

오르가노실리콘 화합물(B)는 몰당 적어도 3개의 실리콘 결합 수소원자를 가지며 실리콘 원자당 하나이상의 실리콘결합 수소원자를 갖지않는 실록산이다. 실리콘원자의 나머지 원자가는 2가 산소원자 혹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 3급부틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로헥실기 혹은 페닐기 혹은 3,3,3-트리플루 오로프로필기와 같이 기당 1 내지 9개의 탄소원자를 가지는 알킬기에서 선택된 단가기로 포화된다. 유기수소 실록산은 단일중합체, 공중합체 및 하기형태의 실록산 단위체를 함유하는 상기물질의 화합물이다.



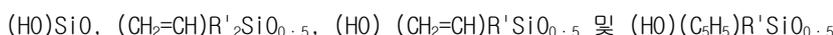
여기서 R은 상기 정의의 단가기이다. 몇몇 특별한 예로는 폴리메틸수소실록산환, 트리메틸실록시 및 메틸수소실록산의 공중합체, 디메틸수소실록시 및 메틸수소실록산의 공중합체, 트리메틸실록시, 디메틸실록산 및 메틸수소실록산의 공중합체 및 디메틸수소실록산, 디메틸실록산 및 메틸수소실록산의 공중합체 등이 있다. 일반적으로, 유기수소실록산은 몰당 적어도 5개의 실리콘결합 수소원자를 갖는다. 또한 (B)는 몰당실리콘원자를 5개보다 적게 갖는 것이 바람직하다. 미합중국 특허 제3,697,473호에는 적어도 3개의 실리콘결합수소원자를 갖고 있는 (B) 종류뿐만 아니라, 특성을 얻기 위하여 (B)와 결합할 수 있는 실리콘 결합수소 원자를 2개갖고 있는 종류도 기재되어 있다.

본 발명의 조성물에서 성분(A) 및 (B)는 실리콘 결합 비닐기에 대한 실리콘결합 수소원자의 몰비율이 적어도 0.5내지 10이 되도록 존재한다. 엘라스토머상조성물을 제조할 경우, (A)에 있는 실리콘 결합 비닐기에 대한(A)에 있는 실리콘결합할 수소원자의 몰 비율은 1내지 10정도이며, 겔형성 조성물을 제조할 경우, (A)에 있는 실리콘 결합 비닐기에 대한 (B)에 있는 실리콘결합 수소원자의 몰비율은 0.5내지 0.9 정도이다.

플라티늄 촉매제(C)로는 실리콘결합 비닐기에 실리콘결합 수소원자를 첨가하는 반응을 촉매하는 것으로 알려진 플라티늄 촉매제는 어느것이나 사용될 수 있다. 플라티늄 촉매제는 플라티늄 혹은 염화백금, 플라티늄염, 염화백금산 및 여러복합체에 대실 리카겔 혹은 분말목탄과 같이 캐리어상에 용착된 형태로 되어있다. 상기의 플라티늄 촉매제는 미합중국특허 제3,697,473호에 기재되어 있다. 바람직한 플라티늄촉매제류는 미합중국 특허 제3,419,5932호에 서되어 있으며, 가장 바람직한 플라티늄 촉매제는 염화백금산 및 몰당 적어도 2개의 디메틸비닐실록시 단위체를 갖는 비닐실록산의 반응생성물이다. 플라티늄 촉매제(C)는 여러 가지 촉매량으로 사용할 수 있으며, 예를 들어 (A) 100만 중량부당 적어도 플라티늄 0.1중량부 비율이 되도록 사용하거나 또는 (A) 100만 중량부당 플라티늄 1중량비율이 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

폴리실록산(D)는 몰당 15개보다 적은 실리콘원자를 가지며, 각 실리콘결합 수산기 및 실리콘결합 비닐기당 실리콘 원자를 함유하는 실록산이다. (D)에 있는 각 실리콘원자의 원자가는 페닐기, 비닐기 및 수산기와 같은 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 적어도 하나의 단가 알킬기로 포화되며 나머지 원자가는 2가 산소원자로 포화된다.

(D)는 하기와 같은 실록산 단위체를 갖는다.



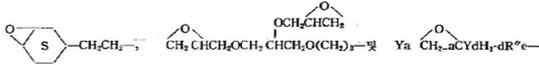
여기서 R¹는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 및 사이클로헥실기 등의 기당 7개보다 적은 탄소원자로 구성된 단가 알킬기이다. 일반적으로, (D)는 종그룹으로 수산화실록산 단위체를 가지며 디오르가노실록산 단위체로서 다른 실록산을 가지는 폴리실록산으로, 바람직한 디오르가노실록산 단위체는 메틸비닐실록산 단위체 및 디메틸실록산 단위체이다.

(D)는 1종또는 이상의 실록산류 혼합물인 경우도 있다. 바람직한 종류에는 수산기로 끝나는 폴리메틸비닐실록산 및 수산기로 끝나는 디메틸실록산 단위체 및 메틸비닐실록산 단위체의 폴리디오르가노실록산 공중합체이다. 일반적으로 (D)는 3내지 15개의 실록산 단위체를 갖는다.

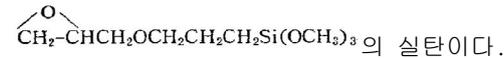
실란(E)는 적어도 하나의 에폭시함유기그룹, 적어도 하나의 실리콘결합 알코옥시 그룹에 결합되어 있는 분자당 하나의 실리콘 원자를 함유하며, 나머지 원자가가 단가 탄화수소기 혹은 단가의 불소화 알킬기로 포함되는 분자이다. (E)상의 알코옥시그룹은 메토옥시, 에토옥시, 프로폭시 및 부토옥시 그룹들이며, 그룹당 5개보다 적은 탄소원자를 갖는다. 단가인 탄화수소기 및 불소화알킬기는 상기(A)에서 설명된 그룹

으로, 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는다. 본 발명에서 "폭시"는 $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \end{matrix}$ 그룹의 구조를 말한다. 상기 형태의 실란은 주지된 것으로 미합중국 특허 제3,455,877호에 기재되어 있다.

실란(E)는 에폭시오르가노 그룹이 하기 구조식의 기인 모노(에폭시오르가노)-트리알코옥시실란이다.



여기서 Y는 1개 혹은 2개의 탄소원자로된 알킬기, a는 0, 1 혹은 2, C 및 d는 0 혹은 1이며, R*는 12개보다 많지않은 탄소원자로 구성된 2가 탄화수소기, 포화지방탄화수소기 혹은 아릴렌기 혹은 두 개의 산소원자가 적어도 2개의 탄소원자로 분리되어 있고 R*가 기당 2내지 6개의 탄소원자로 된 2가 포화지방탄화수소기이며 b가 0내지 8인 구조식 $\text{---} \text{R}^* \text{---} (\text{OR}^*)_b \text{OR}^* \text{---}$ 의 2가기이다. 바람직한 (E)는 구조식



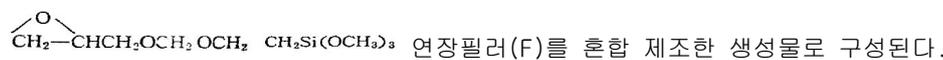
(D) 및 (E)는 (D) 1중량부당 (E) 0.25내지 1.8중량부 범위비율의 (D)에 대한 (E)중량비율로 본 발명의 조성물을 제조한다. (D)에 대한 (E)의 상기 중량비율은 기질상에 열 경화할때 조성물의 부착력을 증강시키며, (D) 및 (E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)의 중량을 제외한 조성물 100중량부당 0.5내지 5중량비율이 되도록 사용한다. 조성물의 (D) 및 (E)의 혼합중량은 0.25 내지 4중량부가 바람직하며, (D)에 대한 (E)의 중량비율은 (D) 1중량부당 (E) 0.4내지 1.5중량부비율이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 또한 연장필러 및 보강필러를 함유할 수도 있다. 연장필러의 예로는 석염, 탄산칼슘, 칼륨 티탄산염, 알루미늄실리케이트, 알루미늄, 산화아연, 이산화티타늄 및 산화제이철염등이 있다. 보강필러의 예로는 실리카연우, 실리카공기겔, 침전실리카등과 같은 유매 및 실리카류를 들 수 있다. 특히 보강 실리카류와 같은 필러는 영화실란, 실라잔, 알코옥시실란 및 실록산 환과 같은 오르가노실란으로 처리하여 소수성표면을 얻는다.

조성물은 또한 색소, 착색제, 난염첨가제 및 가소제 등을 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한 SiO₂ 단위체에 대한 트리오르가노실록시 단위체의 몰 비율이 0.6/1-1/1인 트리오르가노실록시 단위체 및 SiO₂ 단위체로 구성된 벤젠가용성 수지 공중합체를 포함할 수 있다. 트리오르가노실록시 단위체는 트리메틸실록시 단위체 및 디메틸비닐실록시 단위체의 결합으로 존재하며, 디메틸비닐실록시 단위체는 비닐내용물이 0.5내지 3.5중량부의 비닐기를 가질 수 있도록 수지공중합체에 충분한 비닐기를 공급한다. 비닐기함유 수지공중합체의 상기 형태는 미합중국 특허 제3,284,406호에 기재되어 있다. 또한 상기 벤젠가용성 공중합체는 미합중국 특허 제2,676,182호에 기재된 방법으로 제조한다.

바람직한 실체물은 엘타스토머로 경화하는 조성물이다. 상기 조성물은 전기성분의 봉매물질, 피낙체, 난연성질을 갖고 있는 전기 전열성물질, 코팅물질 및 포팅물질로 사용된다. 상기 실체물의 조성물은 실리콘 원자당 평균 2.0025-2.02비율의 유기기를 갖고있으며, 디메틸비닐실록시 단위체 혹은 메틸페닐비닐실록시 단위체로 끝을 맺는 폴리디메틸실록산(A), 몰당 50개보다 적은 실록산 단위체를 갖는 트리메틸실록시 단위체, 디메틸실록산 단위체 및 메틸수소실록산 단위체로 구성된 분자당 적어도 3개의 실리콘결합 수소원자를 갖는 공중합체(B), 염화백금산 및 몰당 적어도 2개의 디메틸비닐실록시 단위체를 가지며 부가적인 실록산 단위체가 디메틸실록산인 비닐실록산의 반응생성물(C), 몰당 평균 2개의 실리콘결합 수산기 디메틸실록산 단위체 및 메틸비닐실록산 단위체에서 선택된 3 내지 15개의 실록산 단위체 및 몰당적어도 하나의 실리콘결합 비닐기를 가지고 폴리실록산(D), 하기 구조식의 실탄 (E) 및



상기 조성물에서 (A)는 100중량부, (B)는 0.5내지 10중량부, (C)는 (A) 100만중량부당 5 내외 50%중량부의 플라티늄을 충분히 제공할 수 있는량 존재하고, (D)에 대한 (E)의 중량비율이 0.4 내지 1.5정도인 (D) 및 (E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)를 제외하는 조성물 100중량부당 0.25 내지 2중량부가 존재하며 (F)는 20내지 150중량부, (A)에 있는 실리콘 결합 비닐기에 대한 (B)에 있는 실리콘결합 수소원자비율은 1.2 내지 4정도 되도록 존재한다.

이와 같은 가장 바람직한 조성물은 (A)에 있는 실리콘 원자당 유기기의 평균비율이 2.0065-2.02인 저점성도를 갖고 있으며, 필러는 정제분리석염, 색소제는 경화성물의 난연성을 증강시키는 유매종류인 조성물이 바람직하다. 상기 조성물은 폴리메틸비닐사이클로실록산은 0.01내지 5중량부 함유할 수 있다. 상기 조성물을 가열 경화할 경우, 유리, 알루미늄, 구리, 스텐레스철 및 폴리에스터와 같은 유기플래 스팅 등의 기질에 대한 부착력이 증가된다.

다른 바람직한 실체물은 겔 생성물로 경화하는 조성물이다. 상기 생성물은 콘테이너로 한개지어진 포트 및 피낙체전기성분으로 사용될 수 있는 연성물질이다. 상기 조성물은 연장필러를 함유하지 않으며, (B)는 0.25내지 2중량부 (C)는 (D) 100만중량부당 1 내지 50중량부의 플라티늄을 제공할 수 있는양, (D) 및

(E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)를 제외한 조성물 100중량부당 0.1 내지 1중량부 존재하고 (A)에 있는 실리콘 결합 비닐기에 대한 (B)에 있는 실리콘 결합 수소원자비율이 0.5 내지 0.9정도인 점을 제외하고는 상기 바람직한 실체물의 경우와 똑같이 조성된다.

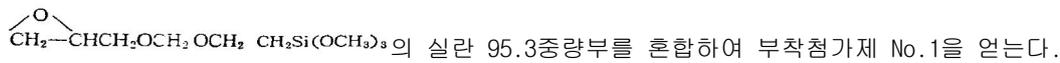
또 하나의 바람직한 실체물은 높은 강도의 엘라스토머로 경화하는 조성물이다. 상기 조성물은 경화 엘라스토머가 보다 강하고 질긴 생성물이라는 점을 제외하고는 상기 첫번째 실체물에서 설명한대로 똑같이 적용 사용할 수 있다.

상기 조성물은 연장필러대신 표면을 트리메틸실록시 단위체로 처리한 보강실리카 필러(F)가, 존재하고 본장에서 설명한 비닐기함유 벤젠가용성수지 공중합체 (G)가 존재하고, (D)에 대한 (E)의 중량비율이 0.4내지 1.8인 (D) 및 (E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)를 제외한 조성물 100중량부당 0.25내지 3중량부, (F)는 5 내지 50중량부, (G)는 5내지 25중량부 존재하며, (A)에 있는 실리콘결합비닐기에 대한 (B)에 있는 실리콘결합 수소원자비율이 2 내지 8인 상태로 상기 첫번째 실체물의 경우에 따라 실시한다. 상기 조성물은 색소체 및 폴리메틸비닐사이클로실록산을 0.01내지 0.5중량부 포함할 수도 있다. 조성물은 (A)가 고정성도 중합체 및 저정성도중합체의 혼합물로 된 것이 바람직하다. 상기와 같은 혼합물에서, 폴리디메틸실록산은 실리콘원자당 평균 2.004내지 2.02 비율의 유기기를 가지며, 두번째 폴리디메틸실록산은 실리콘 원자당 2.0025 내지 2.005 비율의 유기기를 갖는다.

하기 실시예는 본 발명을 상술한 것으로 청구범위에 서술된 본 발명의 범위를 제한하지는 않는 것이다. 하기 실시예에서 특별한 명시가 되어있지 않는한 모든 부는 중량부를 나타낸다.

[실시예 1]

실온의 무수상태하에서, 4내지 5.5중량부의 실리콘 결합 수산기 및 몰당 평균 7 내지 10개의 메틸비닐실록산 단위체를 갖는 수산기로 끝나는 폴리메틸비닐실록산 100중량부 및 구조식



조성물은 2부분으로 제조된다. 조성물 No.1은 건조 질소대기하에서, 0.3 내지 0.5 PaS(Pascal seconds)의 점성도(25℃) 및 실리콘원자당 2.012 내지 2 : 016비율의 유기기를 갖고있으며 메틸페닐비닐실록시로 끝나는 폴리디메틸실록산(중합체A) 100중량부, 5마이크론 석영필러 88.95중량부, 0.7중량% 플라니늄을 제공하는 중합체 A로 희석된 디비닐테트라메틸디실록산의 염화백금산 복합체 0.54중량부, 산화아연 1.85중량부 및 유매 0.9중량부를 혼합하여 제조한다. 3개의 부가조성물은 조성물 No.1 100중량부에 하기 서술된 부착 첨가제 No.1양을 첨가하여 조제한다.

조성물 No. 1-A 1중량부 조성물 No.1-C 3중량부
 조성물 No. 1-B 2중량부

조성물 No.2는 질소대기하에서, 중합체 A 100중량부, 5마이크론 석영필러 100중량부, 트리메틸실록시 단위체를 제외한 몰%로 실리콘결합 수소원자 내용물을 0.7 내지 0.8중량% 가지는 37.5몰%의 디메틸실록산 단위체 및 62.5몰%의 메틸수소실록산 단위체의 실록산 단위체를 가지며 트리메틸실록시로 끝나는 폴리오르가노실록산(중합체B) 11.17중량부 및 몰당 3 내지 7개의 실록산 단위체를 가지는 폴리메틸비닐사이클로실록산 0.25중량부를 혼합하여 제조한다.

엘라스토머성 조성물을 조성물 No.1, 조성물 No.1-A, 조성물 No.1-B 및 조성물 No.1-C를 조성물 No.2와 동중량 혼합하여 제조한다. 최종 조성물은 알루미늄 실험판넬상에 코팅하여 150℃의 온도로 15분간 가열, 경화한다. 상기와 같은 알루미늄-엘라스토머 조합은 전단하에서 부착력을 측정하기도 한다. 상기 실험은 ASTM-D 1002 실험방법에 따라 실시하며 결과단위는 파스칼(Pa)이다. 응집부전량은 인장된 부착판넬을 관찰하여 결정한다. 다른 실험 샘플을 제조하고, 경도계의 ASTM-D2240 방법에 따라 실험하여 쇼어 A 단위의 결과를 얻으며, 파열시 신장강도 및 확장의 ASTM-D412방법에 따라 실험하여 각각 Pa 및 %단위를 얻는다.

도표 1의 실험값은 3가지 실험 샘플의 평균치이다.

[실시예 2]

5개의 부착첨가제는 무수상태하에서, 실시예 1에 정의된 방법에 따라 수산기로 끝나는 폴리메틸비닐실록산 및 실란을

[표 2]

부착첨가제 No.	실록산 중량부에 대한 실란 중량부의 비율	부착첨가제 No.	실록산 중량부에 대한 실란 중량부의 비율
2	0.45	5	0.75
3	0.55	6	0.85
4	0.65		

조성물은 두부분으로 제조한다. 조성물 No.1은 건조질소대기하에서, 1.8내지 2.4Pa.S 범위의 점성도(25℃) 및 실리콘 원자당 평균 2.006 내지 2.007 비율의 유기기를 가지며 메틸페닐비닐실록시로 끝나는 폴리디메틸실록산 (중합체 C) 69중량부, 7 내지 12PaS의 점성도 및 실리콘 원자당 2.0036내지 2.0043비율의 유기기를 가지며 메틸페닐비닐실록시로 끝나는 폴리디메틸실록산(중합체D) 31중량부, 표면을 트리메틸실록시 단위체로 처리한 실리카연무 37.5%중량부, 이산화티타늄 5.12중량부, 트리오르가노 실록시 단위체가 트리메틸실록시 단위체 및 디메틸비닐실록시 단위체로 되어 있으며, 수지 공중합체가 1.4 내지 2.2중량%의 실리콘결합 비닐기를 가지는 SiO₂ 1몰당 0.7몰비율의 트리오르 가노실록시 단위체를 갖고 있

는 트리오르가노실록시 단위체 및 SiO₂ 단위체의 벤젠 가용성 수지 공중합체 12.43중량부 및 실시예 1에 정의된 플라티늄 복합체 0.27중량부를 혼합하여 제조한다. 조성물 No.2는 건조질소하에서, 중합체 C100 중량부, 상기 정지된 수지 공중합체 53.85중량부, 중합체 B 82.92중량부 및 폴리메틸비닐사이 클로실록산 3중량부를 혼합하여 제조한다. 엘라스토머성 조성물은 조성물 No.1에 조성물 No.1 100중량부당 1.5중량부 첨가비율로 첨가되는 부착첨가제를 포함하는 조성물 No.1 10중량부 및 조성물 No.2 1중량부를 혼합 제조한다. 부착력시험 샘플은 실시예 1의 방법으로 제조하며 150℃에서 1시간 경화한다. 물리적특성을 알기위하여 다른 실험샘플을 제조하여 150℃에서 15분간 경화한다. 상기 실험은 실시예 1의 방법으로 실시하며 도표 3의 수치는 세가지 실험샘플의 평균치이다.

[실시예 3]

부착첨가는 건조질소하에서, 실시예 1에 정의된 방법에 따라, 10내지 12중량%의 실리콘결합비닐기 및 8 내지 15중량%의 실리콘결합 수산기를 가지며, 디메틸실록산 단위체 및 메틸비닐실록산 단위체로 구성된 수산기로 끝나는 폴리디오르가노실록산(중합체 E) 1중량부 및 실란을 혼합하여 제조한다. 부착첨가제는 폴리디오르가노실록산 1중량부를 도표 4에 설명된 실란 중량부와 혼합하여 제조한다.

[표 4]

부착첨가제 No.	중합체 E의 중량부당 실란의 중량부 비율	부착첨가제 No.	중합체 E의 중량부당 실란의 중량부 비율
7	1.0	10	1.45
8	1.15	11	1.6
9	1.3		

조성물은 상기 각 부착 첨가제 1.5중량부를 실시예 2의 조성물 No.1 100중량부와 혼합하고 최종 생성물을 실시예 2의 조성물 No.2 1중량부와 혼합하여 제조한다. 엘라스토머성 조성물은 실험샘플을 제조하는데 사용되며, 150℃에서 1시간 경화된다. 상기 실험은 실시예 1의 방법으로 실시하며, 도표 4의 수치는 세가지 실험 샘플의 평균치이다.

[실시예 4]

조성물은 실시예 1의 방법으로 제조하며 단 조성물 No.2인 폴리메틸비닐 사이클로실록산은 제외된다. 여러종류의 첨가제를 사용하며 도표 6에 기재되어 있다.

[표 6]

첨가제 No.	첨가제의 설명
1	부착첨가제 No. 1
2	3.7 내지 4.2중량%의 실리콘결합 수산기를 갖는 수산기로 끝나는 폴리디메틸실록산 1중량부 및 실시예 1에서 설명한 실란 0.7중량부의 혼합물.
3	실시예 1에서 정의한 수산기로 끝나는 폴리메틸비닐실록산 실시예 4에 정의한 실란

조성물은 도표 7에 기재한 첨가량을 실시예 1의 조성물 No. 1 100중량부에 첨가하여 제조한다. 실험샘플은 조성물을 150℃에서 1시간 경화하는 실시예 1의 방법으로 제조실험한다. 도표 7의 수치는 세가지 실험 샘플의 평균치이다.

[실시예 5]

조성물은 두부분으로 제조한다. 조성물 No.1은 건조질소대기하에서, 중합체 A 100중량부, 5마이크론 석영필러 42.16중량부, 실시예 1에 정의된 플라티늄 복합체 0.61중량부, 유매 0.91중량부, 산화아연 1.83중량부 및 3-메틸-1-부틴-3-올 0.29 중량부를 혼합하여 제조한다. 조성물 No.2는 건조질소대기하에서, 중합체 A 100중량부, 5마이크론 석영필러 53.49중량부 및 중합체 B 14.46중량부를 혼합하여 제조한다. 조성물 No.1 100중량부에 3중량부의 부착첨가제 No.1을 첨가하여 혼합한다. 부착첨가제를 함유하는 최종 조성물을 조성물 No.2 동중량과 혼합한다. 실시예 1에서 설명한 방법에 따라, 최종 조성물을 실험샘플제조에 사용한다. 상기 샘플을 150℃에서 1시간 가열 경화한다. 실험은 실시예 1의 방법으로 실시한다. 하기 수치는 3가지 샘플의 평균치이다. 부착력은 979Pa로 98%의 응집부전력을 나타내고, 경도계는 쇼어 A 범위 44를 나타내며, 신장력은 1827Pa, 확장력은 93%를 나타낸다.

[실시예 6]

겔조성물은 두부분으로 제조된다. 조성물 No.1은 무수상태하에서 중합체 A 100중량부 실시예 1에 정의한 실란 0.24중량부, 실시예 1에 정의한 수산기로 끝나는 폴리메틸비닐실록산 0.28중량부 및 실시예 1에 정의한 플라티늄복합체 0.41중량부를 혼합하여 제조한다. 조성물 No.2는 무수 상태하에서 중합체 A 100중량부 및 중합체 B 3중량부를 혼합하여 제조한다. 겔조성물은 조성물 No.1 및 조성물을 No.2동 중량 혼합한 다음 70℃ 이상의 온도로 가열하여 생성물을 겔상태로 제조한다.

[표 1]

라기로 제조된 조성물	부작력 Pa	응집부전력 %	경도계소어 A	신장력 Pa	확장력 %
No. 1	183	0	49	2882	117
No. 1-A	1931	25	49	2255	87
No. 1-B	2379	25	56	2806	77
No. 1-C	1982	30	43	1675	73

[표 3]

부작력가계 No.	부작력 Pa	응집부전력 %	경도계소어 A	신장력 Pa	확장력 %
없 음	476	0	40	5654	267
2	2013	10-15	38	4530	297
3	1889	10	38	4275	287
4	2496	5-10	39	4809	303
5	3103	10	40	4813	290
6	2654	5	40	4633	273

[표 5]

부작력가계 No.	부작력 Pa	응집부전력 %	경도계소어 A	신장력 Pa	확장력 %
7	4461	100	43	5433	240
8	4640	84	44	4840	210
9	3964	94	43	6260	267
10	4709	95	43	6274	267
11	4413	99	43	5468	230

[표 7]

첨가계 No.	첨가계중량부	부작력 Pa	응집부전력 %	경도계소어 A	신장력 Pa	확장력 %
없 음	없음	345	—	59	3634	77
1.	1.0	1944	—	53	2151	63
1.	1.0	2013	—	51	2379	77
1.	1.0	1531	—	55	2324	63
1.	1.5	1413	—	39	1262	67
1.	1.5	1193	—	38	1441	73
1.	1.5	1048	—	44	1841	70
2.*	3.0	144	0	59	3992	87
3.*	3.0	345	0	14	269	57
4.*	3.0	820	0	62	3282	93

* 비교목적으로 표시

(57) 청구의 범위

청구항 1

분자당 평균 2개의 실리콘 결합 비닐기를 갖고 평균실리콘 원자당 유기기의 평균비율이 20이상 2.03까지, 기당 7개보다 적은 탄소원자로된 탄화수소기 및 불소화 알킬기로 구성된 그룹에서 선택한 1가지인 폴리 오르가노실록산의 유기기를 1가지는 비닐기함유 폴리 오르가노실록산 (A), 오르가노실리콘 화합물 분자당 적어도 3개의 실리콘결합 수소원자를 가지며, 오르가노실리콘 화합물의 각 실리콘원자가 수소원자로 포함되지 않고 2가 산소원자 혹은 각 유기기가 기당 7개보다 적은 탄소원자로된 탄화수소기 및 불소화알킬기로 구성된 그룹에서 선택한 1가지인 유기기로 포함되고, 각 실리콘 원자상에 하나 이상의 실리콘 결합 수소원자를 갖는 오르가노 실리콘 화합물(B), 플라티늄 촉매제(C), 분자당 실리콘결합 수산기 및 실리콘 결합 비닐기를 적어도 하나 가지며, 실록산 단위체가 실리콘-산소-실리콘 결합으로 연결되고, 폴리실록산에 있는 각 실리콘원자가 페닐기, 비닐기, 수산기 및 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 적어도 하나의 1가 알킬기로, 또 포함되지 않는 실리콘의 나머지 원자가는 2가 산소원자로 포함되며 분자당 15개보다 적은 실리콘원자를 함유하는 폴리실록산(D) 및 적어도 하나의 에폭시함유 유기그룹 및 그룹당 탄소원자를 5개보다 적게 갖고있는 적어도 하나의 실리콘결합 알코옥시그룹을 가지며 실란상의 나머지 원자가 에폭시 함유 유기그룹 혹은 알코옥시 그룹으로 포함되지 않고 기당 7개보다 적은 탄소원자를 갖는 단가 탄화수소기 혹은 불소화 알킬기로 포함되는 실란(E)를 (A) 및 (B)는 (A)에 있는 실리콘결합 비닐기에 대한 (B)에 있는 실리콘결합 수소원자의 몰비율이 0.5 내지 10이 되는 양, (D) 1중량부당 (E) 0.25 내지 1.8중량부 비율을 갖는 (D) 및 (E)의 혼합중량은 (D) 및 (E)를 제외한 조성물 100중량부당 0.1내지 5중량부 비율로 혼합하여 얻어진 생성물로 구성된 조성물.

