



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0018872
 (43) 공개일자 2011년02월24일

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025102

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월14일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월08일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/050519

(87) 국제공개번호 WO 2009/138798
 국제공개일자 2009년11월19일

(30) 우선권주장

0808682.9 2008년05월14일 영국(GB)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠
 버그 로드 2200 피.오.박스 994

(72) 벌명자

프록터 마이클

영국 사우스 글라모르간 씨에프61 2엑스알 란매스
 시깅스톤 레인 브룩클랜즈 롯지

(74) 대리인

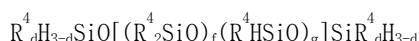
장훈

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 실리콘 고무 조성물

(57) 요 약

25°C에서 250,000mPa.s 이상의 점도를 갖는 오가노폴리실록산, 처리된 충전제, 및 경화제를 포함하는 실리콘 고무 조성물이 기재된다. 상기 조성물은 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 함유하지 않고, 상기 처리된 충전제는 하기 화학식을 갖는 처리제(당해 처리제는 하나 이상의 Si-H 그룹 및 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다)로 처리된 탄산칼슘을 포함한다.



위 화학식에서,

R^4 는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 임의로 치환된 탄화수소 그룹이고, H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 25°C에서 100mPa.s 이상의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,

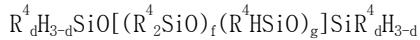
(ii) 처리된 충전제, 및

(iii) 경화제

를 포함하고,

보강성 실리카 충전제를 실질적으로 함유하지 않는 실리콘 고무 조성물로서,

상기 처리된 충전제가 하기 화학식을 갖는 처리제(당해 처리제는 하나 이상의 Si-H 그룹 및 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다)로 처리된 탄산칼슘을 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 고무 조성물.

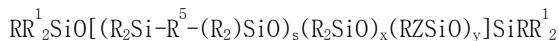


위 화학식에서,

R^4 는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 임의로 치환된 탄화수소 그룹이고, H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 바람직하게는 하기 화학식을 갖는 중합체를 하나 이상 포함하는, 조성물.

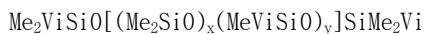


위 화학식에서,

R은 각각 동일하거나 상이하고, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹, 페닐 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로알킬 그룹이고, Z는 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 또는 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹과 같은 불포화 탄화수소 그룹이고, R^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 사용되는 경화제가 중합체를 경화시키도록 상기 경화제와 상용성일 필요가 있고, R^1 은 Z, R, 하이드록실 그룹 및/또는 알콕시 그룹으로부터 선택될 수 있고, R^5 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 이판능성 포화 탄화수소 그룹이고, x는 정수이고, y는 0 또는 정수이며, s는 0 또는 1 내지 50의 정수이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 하기 화학식들을 갖는 2개의 고점도 오가노폴리실록산 중합체들의 혼합물을 포함하는 2성분 혼합물인, 조성물.

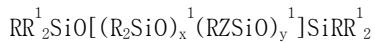
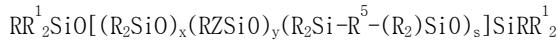


위 화학식들에서,

Me은 메틸 그룹($-CH_3$)이고, Vi는 비닐 그룹($CH_2=CH-$)이며, x와 y의 합의 값은 1,000 이상이고, x^1 의 값은 1,000 이상이다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 하기 화학식들을 갖는 2성분 혼합물인, 조성물.



위 화학식들에서,

R, Z 및 R¹은 상기한 바와 같고, x, y, s, x¹ 및 y¹은 상기한 바와 같으며, 상기 혼합물의 점도는 25°C에서 500,000mPa.s 이상의 값을 가지며, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(둘 중 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우)의 합은 1,000 이상이고, x¹ 및 y¹의 값은 100 내지 1,000이다]

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄산칼슘이 25°C에서 10 내지 500mPa.s의 점도를 갖는 트리메틸실릴 말단화된 메틸하이드로겐실록산으로 처리됨을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리실록산 검 및 탄산칼슘을 대략 동량으로 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화제가 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드 및 디쿠밀 페옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 페옥사이드인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화제가 오가노하이드로겐실록산 경화제이고, 백금 그룹 금속 하이드로실릴화 촉매가 상기 조성물을 경화시키기에 충분한 양으로 첨가되는, 조성물.

청구항 9

(i) 오가노폴리실록산 및 처리된 탄산칼슘을 실온 조건하에서 혼합하는 단계,

(ii) (i)의 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계, 및 (ii)의 혼합물을 열을 가해 실온 이상의 온도에서 경화시키는 단계

로 본질적으로 이루어지는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따르는 조성물로부터 처리된 탄산칼슘 함유 실리콘 고무 탄성체를 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 실온이 20 내지 25°C의 정상적인 주위 온도인, 방법.

청구항 11

실리콘 고무 조성물 중의 보강성 충전제로서의, 처리된 탄산칼슘의 용도.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 실리콘 고무 조성물이 실리카를 함유하지 않음을 특징으로 하는, 용도.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 처리된 탄산칼슘이 상기 실리콘 고무 조성물 중의 유일한 보강성 충전제인, 용도.

청구항 14

실리콘 프로파일 압출물, 와이어 및 케이블 코팅, 글레이징 가스켓(glazing gasket)에서, 및 건축 가스켓을 위한 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따르는 실리콘 고무 조성물의 용도.

청구항 15

탄산칼슘 충전제를 처리제로 처리한 후, 상기 예비처리된 탄산칼슘 충전제를 경화제보다 먼저 또는 이와 동시에 중합체에 도입시킴을 포함하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따르는 조성물의 제조방법.

청구항 16

상기 중합체, 탄산칼슘 충전제 및 처리제를 혼합한 후, 경화제를 도입함을 포함하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따르는 조성물의 제조방법.

청구항 17

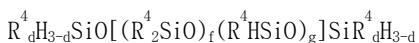
(i) 25°C에서 100mPa.s 이상의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,

(ii) 처리된 충전제, 및

(iii) 경화제

를 포함하는 실리콘 고무 조성물로서,

상기 처리된 충전제가 하기 화학식을 갖는 처리제(당해 처리제는 하나 이상의 Si-H 그룹 및 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다)로 처리된 탄산칼슘으로 이루어짐을 특징으로 하는, 실리콘 고무 조성물.

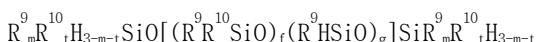


위 화학식에서,

R^4 는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 임의로 치환된 탄화수소 그룹이고, H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다.

청구항 18

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 또는 제17항에 있어서, 상기 처리제가 하기 화학식을 가짐을 특징으로 하는, 조성물.



위 화학식에서,

각각의 R^9 은 임의로 치환된 알킬 그룹이고, R^{10} 은 각각 독립적으로 R^9 또는 알케닐 그룹 및/또는 알키닐 그룹이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수이고, t는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, $m + t \leq 3$ 이다.

청구항 19

제18항에 있어서, 하나 이상의 R^{10} 그룹이 알케닐 그룹임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, R^9 가 메틸 및 에틸 그룹으로부터 선택되는 알킬 그룹이고, t가 0, 1 또는 2이고, m + t가 3임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 21

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 처리제가,

(i) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 디알킬실록산 그룹, 또는

(ii) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹, 또는

(iii) 알킬하이드로겐실록산 그룹, 디알킬실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹

으로 이루어진 중합체 주체를 갖는, 블록 공중합체 또는 랜덤하게 분포된 공중합체로부터 선택됨을 특징으로 하

는, 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Si-H 함유 실록산 중합체로 처리된 탄산칼슘을 충전제로서 함유하는 충전된 실리콘 고무 조성물, 및 당해 처리된 탄산칼슘을 함유하는 고도로 충전된 실리콘 고무 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실리콘 고무 조성물 중의 실질적으로 유일한 충전제로서의 탄산칼슘의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 흔히 실리콘 탄성체라 불리우는 실리콘 고무는 세 가지의 필수 성분으로 구성된다. 이들 성분은 (i) 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체, (ii) 하나 이상의 충전제(들), 및 (iii) 때때로 가교결합제 또는 가황제라 불리우는 경화제이다. 일반적으로, 실리콘 고무 조성물에는 열 가황(HTV) 실리콘 고무 및 실온 가황(RTV) 실리콘 고무의 두 가지 주요 타입이 존재한다. 열 가황 또는 고온 가황(HTV) 실리콘 고무 조성물은 조성물의 미경화 점도에 따라 흔히 고 점조도 고무(HCR; high consistency rubber)와 액상 실리콘 고무(LSR; liquid silicone rubber)로 추가로 나누어진다. 실온 가황(RTV) 실리콘 고무 조성물은 명칭 때문에 오해의 소지가 있을 수 있으나, 다수의 RTV 조성물은 적절한 속도로 반응을 진행시키기 위해서 약간의 열을 필요로 한다.

[0003] HTV 실리콘 고무 조성물은 통상적으로는, 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체를 충전제 및 기타의 원하는 첨가제들과 혼합하여 기체 또는 원료 물질(raw stock)을 형성함으로써 제조된다. 사용 전에, 상기 기체를 경화제, 기타의 충전제들, 및 안료, 접착 방지제, 가소제 및 접착 증진제와 같은 첨가제들을 혼입시켜 배합하고, 프레스 가황, 사출 또는 이송 성형에 의해 또는 연속 압출에 의해 가황시켜서 최종 실리콘 고무 생성물을 형성할 수 있다. 예컨대, 케이블 절연 용도에 사용되는 실리콘 고무 조성물은 실리콘 고무를 앵글러 압출기 헤드(angular extruder head)를 사용하여 케이블 코어에 도포하는 특수 기술에 의해 압출된다.

[0004] 고 점조도 고무(HCR)를 위해 가장 널리 사용되는 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체는 매우 높은 점도의 폴리실록산이다. 이러한 선형 고분자량 실리콘 중합체는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상의 점도를 갖는다. 통상적으로, 이들 선형 고분자량 실리콘 중합체는 25°C에서 높은 점도를 가지므로 겸상 물질의 형태를 갖는데, 이 물질은 높은 점도를 가지므로 점도 측정이 매우 어렵고, 이에 따라 이들은 이들의 윌리엄스 가소성 수(Williams plasticity number, ASTM D926)를 참조로 하여 언급된다. 고점도 폴리실록산 겸상 중합체의 윌리엄스 가소성 수는 일반적으로 30 이상, 통상적으로는 약 30 내지 250의 범위이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 가소성 수는 용적 2cm³ 및 높이 약 10mm의 원통형 시험 표본에 49N의 압축 하중을 25°C에서 3분간 가한 후 표본의 두께(mm)에 100을 곱한 값으로 정의된다. 이들 폴리실록산 겸상 중합체는 일반적으로는 실록산 주쇄(-Si-O-)를 실질적으로 함유하며, 상기 주쇄에는 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 3급-부틸 그룹, 및 불포화 그룹, 예를 들면, 알릴, 1-프로페닐, 이소프로페닐 또는 헥세닐 그룹과 같은 알케닐 그룹이 결합되나, 비닐 그룹이 특히 바람직하고/하거나 비닐 그룹과 하이드록실 그룹과의 조합이 이들의 가교결합을 돋는다. 이러한 폴리실록산 겸상 중합체는 통상적으로, 중합체 내의 반복 단위의 수를 나타내는 중합도(DP)가 500 내지 20,000이다.

[0005] 전통적으로, HTV 실리콘 고무 조성물은 하나 이상의 충전제를 함유한다. 사용되는 충전제는 일반적으로 보강성 충전제 및 비-보강성 충전제라고 불리운다. 보강성 충전제는 가황된 고무에 높은 강도를 부여하고, 품드 실리카 및 침강 실리카와 같은 미분된 비결정성 실리카를 포함할 수 있다. 중량성 또는 비-보강성 충전제는 일반적으로 실리콘 고무 조성물의 비용을 줄이기 위해 사용되고, 일반적으로 분체상 석영, 탄산칼슘 및 규조토와 같은 저렴한 충전제 재료들을 포함한다. 보강성 충전제는 통상적으로 단독으로 사용되거나 중량성 또는 비-보강성 충전제와 함께 사용된다. 보강성 충전제는 실리콘 고무 조성물의 물리적 및/또는 기계적 특성들, 즉 인장 강도 및 압축 영구 압축률(compression set)을 개선시키기 위해서 일반적으로 오가노실란, 오가노실록산 또는 오가노 실라잔으로 처리된다.

[0006] GB 제2355453호에는 사이클릭 Si-H 함유 실록산 또는 Si-H 함유 실록산의 수성 에멀젼을 사용하여 탄산칼슘을 소수성화하는 방법이 기술되어 있다. WO 제2004031302호에는 탄산칼슘과 같은 충전제를 2성분 처리제, 비스(알록시실릴알킬)폴리설파이드 또는 머캅토오가노실리콘 화합물 형태의 관능성 처리제 및 폴리오가노하이드로겐실록산 형태의 소수성 처리제로 처리하는 방법이 기술되어 있다. 이 방법으로 제조되는 충전제는 특히 유기 타이

어 고무에 사용하기 위해 만들어진다.

발명의 내용

- [0007] 본 발명의 제1 양태에 따르면,
- [0008] (i) 25°C에서 100mPa.s 이상의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,
- [0009] (ii) 처리된 충전제, 및
- [0010] (iii) 경화제
- [0011] 를 포함하고 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 함유하지 않는 실리콘 고무 조성물로서, 상기 처리된 충전제가 하기 화학식의 처리제(당해 처리제는 하나 이상의 Si-H 그룹 및 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다)로 처리된 탄산칼슘을 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 고무 조성물이 제공된다.
- [0012] $R_{dH_{3-d}}^4SiO[(R_2SiO)_f(R_{HSiO})_g]SiR_{dH_{3-d}}^4$
- [0013] 위 화학식에서,
- [0014] R^4 는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 임의로 치환되는 탄화수소 그룹이고, H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다.
- [0015] 달리 언급되지 않으면, 모든 점도 측정값은 25°C에서의 값이다. 본 발명에 따른 조성물은 액상 실리콘 고무(LSR) 조성물로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물이 LSR인 경우, 사용되는 오가노폴리실록산 중합체의 점도는 25°C에서 100 내지 150,000mPa.s이다. 본 발명에 따른 조성물은 고 점조도 고무(HCR) 조성물로서 사용될 수도 있다. 본 발명에 따른 조성물이 HCR인 경우, 사용되는 오가노폴리실록산 중합체는 바람직하게 25°C에서 250,000mPa.s 이상, 통상적으로는 25°C에서 1,000,000mPa.s 초과의 점도를 갖고, 30 이상의 월리엄스 가소성 수를 갖는다. 당업자가 25°C에서 150,000mPa.s 내지 250,000mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산 중합체를 사용할 수는 있지만, LSR 및 HCR 타입의 조성물을 위해서는 각각 상기한 범위들이 바람직하다.
- [0016] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 함유하지 않는다. 본 발명의 목적상, 보강성 실리카 충전제란 침강 실리카 및 품드 실리카 및 임의의 다른 보강성 실리카를 의미한다(따라서, 실리콘 고무 조성물에 보강 효과를 제공하지 않는 분체상 실리카는 제외된다). 용어 "실질적으로 함유하지 않는"은 당해 조성물이 보강성 실리카 충전제를 본질적으로 함유하지 않아 실리카 충전제가 중합체 + 처리된 탄산칼슘 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 5중량부까지의 양으로만 존재할 수 있음을 의미하는 것으로 이해된다. 달리, 보강성 실리카 충전제는 중합체 + 처리된 탄산칼슘 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 3중량부까지의 양으로 존재한다. 달리, 보강성 실리카 충전제는 중합체 + 처리된 탄산칼슘 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 1중량부까지의 양으로 존재한다. 추가의 양태에서, 조성물은 탄산칼슘을 유일한 보강성 충전제로서 포함하고 보강성 실리카 충전제를 함유하지 않는다. 달리, 탄산칼슘이 조성물 중에 존재하는 유일한 충전제이다. 중합체 100중량부당 보강성 충전제가 25중량부 이상의 양으로 존재하지 않는다면 일반적으로는 실리콘 고무의 물리적 특성에서 보강 효과가 나타나지 않음에 주목해야 한다. 따라서, 허용된 수준에서 존재하는 보강성 실리카 충전제는 당해 실리콘 고무의 물리적 특성에 보강 효과를 최소로 주거나 전혀 주지 않을 것이다. 아래에서 더욱 상세히 논의되겠지만, 침강 실리카 및/또는 품드 실리카는, 존재하는 경우, 이들의 레올로지 개질제(rheology modifier) 특성을 위해서 사용되는 것이다. 본질적으로, 본원에 설명된 바와 같은 조성물에서 볼 수 있는 보강 효과는 탄산칼슘의 보강 특성에 의해 제공된다.
- [0017] 오가노폴리실록산 중합체는 바람직하게는 하기 화학식을 갖는 중합체를 하나 이상 포함한다.
- [0018] $RR_2^1SiO[(R_2Si-R_5^-(R_2)SiO)_s(R_2SiO)_x(RZSiO)_y]SiRR_2^1$
- [0019] 위 화학식에서,
- [0020] R은 각각 동일하거나 상이하고, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹, 페닐 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로알킬 그룹이고, Z는 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 또는 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹과 같은 불포화 탄화수소 그룹이고, R^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 사용되는 경화제가 중합체를 경화시키도록 상기 경화

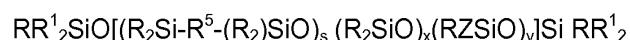
제와 상용성일 필요가 있고, R^1 은 Z, R, 하이드록실 그룹 및/또는 알콕시 그룹으로부터 선택될 수 있고, R^5 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 이판능성 포화 탄화수소 그룹이고, x는 정수이고, y는 0 또는 정수이며, s는 0 또는 1 내지 50의 정수이고, $x + y + s$ 의 합은 요구되는 최종 생성물에 적합한 중합체 점도를 제공하는 수이다.

[0021] HCR 조성물의 경우, 상기 중합체의 점도는 바람직하게는 25°C에서 500,000mPa.s 이상이다. 달리, HCR 조성물의 경우, 상기 중합체의 점도는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상이다. y 및/또는 s가 정수인 경우에는, 상기 중합체 쇄 중의 (R_2SiO) 그룹, $(RZSiO)$ 그룹 및/또는 $(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)$ 그룹이 랜덤하게 분포되거나, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 블록 공중합체의 형태를 가질 수 있다.

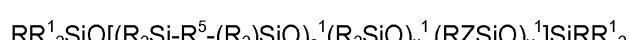
[0022] 바람직하게는, 각각의 R 그룹은 알킬 그룹이고, 가장 바람직하게는, 각각의 R은 메틸 또는 에틸 그룹이다. 바람직하게는, Z가 알케닐 그룹인 경우, 이는 2 내지 10개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 7개의 탄소원자를 갖고, 이의 바람직한 예는 비닐 또는 헥세닐 그룹이다. R^5 는 예를 들면 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2CH_2CH_2-$ 이고, 가장 바람직하게 각각의 R^5 는 $-CH_2CH_2-$ 이다.

[0023] 당해 조성물이 HCR 조성물인 본 발명의 바람직한 하나의 양태에서, 당해 조성물의 오가노폴리실록산 성분은 둘 이상의 오가노폴리실록산의 혼합물, 예를 들면 화학식 1 및 화학식 2를 갖는 2성분 혼합물일 수 있다.

화학식 1



화학식 2



[0026] 위 화학식 1 및 2에서,

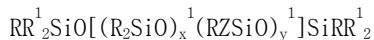
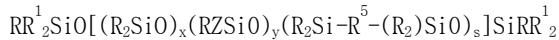
[0027] R은 각각 동일하거나 상이하고, 상기한 바와 같고, R^1 은 각각 동일하거나 상이하고, 상기한 바와 같으며, x, y 및 s는 상기 정의된 바와 같고, x^1 , y^1 및 s^1 의 값은 각각 x, y 및 s와 동일한 범위를 가지나, x, y 및 s 중의 적어도 하나는 각각 x^1 , y^1 및 s^1 의 값과 상이한 값을 갖는다. 바람직하게는, R^1 그룹의 25% 이상은 Z 그룹, 가장 바람직하게는 알케닐 그룹이고, 상기 중합체 혼합물의 점도가 25°C에서 500,000mPa.s 이상, 또는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상이며, 중합체 (1)의 중합도(DP), 즉 x의 값 또는 x (및 y 및/또는 s, 존재하는 경우)의 합은 1,000 이상이고, 중합체 (2)의 DP, 즉 x^1 의 값 또는 x^1 과 y^1 및/또는 s^1 (존재하는 경우)의 합은 100 이상이다.

[0028] 따라서, 당해 조성물은 하기 화학식들을 갖는 2개의 고점도 오가노폴리실록산 중합체들의 혼합물을 포함할 수 있다.



[0031] 위 화학식들에서, Me은 메틸 그룹($-CH_3$)이고, Vi는 비닐 그룹($CH_2=CH-$)이며, x와 y의 합의 값은 1,000 이상이고, x^1 의 값은 1,000 이상이다.

[0032] 다른 바람직한 양태에서, 오가노폴리실록산은 하기 화학식들을 갖는 두 가지 성분들의 혼합물을 포함한다.



[0035] 위 화학식들에서,

[0036] R, Z 및 $\overset{1}{\text{R}}$ 은 상기한 바와 같고, x, y, s, x^1 및 y^1 은 상기한 바와 같으며, 상기 혼합물의 점도는 25°C에서 500,000mPa.s 이상, 또는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상의 값을 가지며, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(둘 중 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우)의 합은 1,000 이상이고, x^1 및 y^1 의 값은 100 내지 1,000이다. 바람직하게는, $\overset{1}{\text{R}}$ 의 25% 이상은 Z 그룹, 가장 바람직하게는 알케닐 그룹이고, x의 값 또는 x (및 y 및/또는 s, 존재하는 경우)의 합은 중합체 혼합물의 점도를 25°C에서 500,000mPa.s 이상, 또는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상으로 제공하는 값이다. 통상적으로, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(존재하는 경우)의 합은 1,000 이상이다.

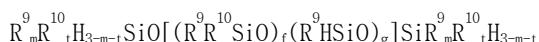
[0037] 본 발명자들은 놀랍게도 탄산칼슘이 실리콘 고무 조성물 중의 유일한 보강성 충전제로서 사용될 수 있음을 발견하였다. 언급된 바와 같이, 본 발명의 본질적인 특징은, 충전제(들)를 소수성으로 만들어서 취급을 더 용이하게 하고 본 발명에 따른 조성물 중의 다른 성분들과의 균일한 혼합물을 더 용이하게 수득하기 위해서, 처리된 탄산칼슘 충전제를 사용한다는 것이다. 탄산칼슘을 소수성화하는 경우, 소수성으로 개질된 탄산칼슘은 실리콘 중합체에 의해 용이하게 습윤된다. 소수성으로 개질된 탄산칼슘은 덩어리지지 않기 때문에 실리콘 중합체 내에 용이하게 균일하게 혼입된다. 그 결과, 미경화 조성물의 실온 기계적 특성이 개선된다. 또한, 표면 처리된 충전제는 미처리된 재료 또는 원재료에 비해서 더 낮은 전도성을 제공한다.

[0038] 처리된 탄산칼슘 충전제는 조성물 중에 존재하는 대부분의 충전제를 구성하고, 중합체 100중량부당 약 5 내지 200중량부, 더욱 바람직하게는 중합체 100중량부당 30 내지 150중량부의 양으로 존재한다.

[0039] 본 발명에 따르면, 처리제는 화학식 $\text{R}_d^4\text{H}_{3-d}\text{SiO}[(\text{R}_2^4\text{SiO})_f(\text{R}^4\text{HSiO})_g]\text{SiR}_d^4\text{H}_{3-d}$ (여기서, $\overset{4}{\text{R}}$ 은 각각 독립적으로 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 임의로 치환되는 탄화수소 그룹이고, H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다)를 갖고, 당해 처리제는 하나 이상의 Si-H 그룹 및 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다. 바람직하게는, 처리제는 25°C에서에서 10 내지 500mPa.s의 점도를 갖는 트리메틸실릴 말단화된 메틸 하이드로겐 실록산이다. 바람직하게는, f + g는 10을 초과한다. 달리, f + g는 25를 초과한다.

[0040] $\overset{4}{\text{R}}$ 은 바람직하게는 임의로 치환되는 탄화수소 그룹이다. 달리, $\overset{4}{\text{R}}$ 은 임의로 치환된 알킬 그룹이다. 본원의 목적상, "치환"이란 탄화수소 그룹 내의 하나 이상의 수소원자가 다른 치환체로 대체됨을 의미한다. 이러한 치환체의 예로는 염소, 불소, 브롬 및 요오드와 같은 할로겐원자; 클로로메틸, 퍼플루오로부틸, 트리플루오로에틸 및 노나플루오로헥실과 같은 할로겐원자 함유 그룹; 산소원자; (메트)아크릴 및 카복실과 같은 산소원자 함유 그룹; 질소원자; 아미노-관능성 그룹, 아미도-관능성 그룹 및 시아노-관능성 그룹과 같은 질소원자 함유 그룹; 황원자; 및 머캅토 그룹과 같은 황원자 함유 그룹이 비제한적으로 포함된다. 달리, 하나 이상의 $\overset{4}{\text{R}}$ 그룹은 알케닐 그룹과 같은 불포화 탄화수소 그룹일 수도 있다.

[0041] 따라서, 처리제는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0043] 위 화학식에서,

[0044] 각각의 $\overset{9}{\text{R}}$ 은 임의로 치환된 알킬 그룹이고, 각각의 $\overset{10}{\text{R}}$ 은 $\overset{9}{\text{R}}$ 또는 불포화 탄화수소 그룹이다. 바람직하게는, 하나 이상의 $\overset{10}{\text{R}}$ 그룹은 비닐, 프로페닐, 이소프로페닐 또는 헥세닐과 같은 알케닐 그룹이고/하거나 하나 이상의 $\overset{10}{\text{R}}$ 그룹은 알키닐 그룹이고, 바람직하게는, 이러한 경우 $f > 0$, m은 0 또는 1 내지 3의 정수, t는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는, t는 0, 1 또는 2이고, $m + t \leq 3$, 또는 $m + t = 3$, 또는 $m = 3$ 이다. 달리, 각각의 $\overset{10}{\text{R}}$ 그룹은 비닐 그룹과 같은 알케닐 그룹이고, 이 경우 추가의 대안에서 $m = 2$ 및 $t = 1$ 이다. $\overset{10}{\text{R}}$ 이 존재하는 경우, 처리제는 둘 이상의 알킬하이드로겐실록산 그룹, 디알킬실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹을

포함하는, 블록 공중합체 또는 랜덤하게 분포된 공중합체를 포함할 수 있다. 따라서, 처리제는,

[0045] (i) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 디알킬실록산 그룹, 또는

[0046] (ii) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹, 또는

[0047] (iii) 알킬하이드로겐실록산 그룹, 디알킬실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹을 함유하는 중합체 주체를 갖는, 블록 공중합체 또는 랜덤하게 분포된 공중합체로부터 선택될 수 있다.

[0048] 달리, 처리제는,

[0049] (i) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 디알킬실록산 그룹, 또는

[0050] (ii) 알킬하이드로겐실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹, 또는

[0051] (iii) 알킬하이드로겐실록산 그룹 디알킬실록산 그룹 및 알킬알케닐실록시 그룹으로 이루어진 중합체 주체를 갖는, 블록 공중합체 또는 랜덤하게 분포된 공중합체로부터 선택될 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 처리제는 탄산칼슘 충전제를 소수성으로 만들어서 실록산 조성물 중에 더 용이하게 혼합되도록 하기 위해 사용된다. 하기 실시예에서 논의되는 바와 같이, 미처리된 탄산칼슘은 상기한 바와 같은 조성물을 경화시키는 데 흔히 사용되는 유기 페옥사이드 촉매의 관능성을 억제하는 것으로 알려져 있다. 상기 처리제의 제공은 탄산칼슘 충전제를 소수성으로 만들 뿐 아니라, 탄산칼슘과 유기 페옥사이드 사이의 상호작용에 의해 일어나는 페옥사이드 촉매 억제도 막을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 처리제가 하나 이상, 바람직하게는 몇몇의 입체적으로 비장애 알케닐 그룹(R^1)을 함유하는 경우에 특히 개선되는 것으로 나타난다. 현재의 이론에 구애됨 없이, 처리제 중의 Si-H 그룹이 탄산칼슘 표면과 화학적으로 상호작용하는 것으로 여겨진다. 처리제 중의 알케닐 그룹의 존재는 조성물의 경화 동안 가교결합을 위한 추가의 부위를 제공하고, 이로 인해 상기 조성물로부터 제조되는 경화된 실리콘 탄성체의 개선된 기계적 성능이 제공된다. 처리제 중의 Si-H 그룹과 R^1 의 불포화 그룹(처리제 중에 존재하는 경우) 사이에는 상호작용이 최소로 일어나거나 전혀 일어나지 않는다.

[0053] 바람직하게는, 처리되는 경우, 처리된 탄산칼슘 충전제의 약 1 내지 10중량%는 처리제일 것이다. 달리, 처리제는 처리된 탄산칼슘 충전제의 2.5 내지 10중량%일 것이다. 충전제를 조성물에 첨가하기 전에 미리 처리하거나, 중합체와 혼합하는 동안 동일 반응계 내에서 처리할 수 있다.

[0054] 앞서 언급된 바와 같이, 경화제가 필요하며, 본원에서 사용될 수 있는 화합물로는 유기 페옥사이드, 예를 들면 디알킬 페옥사이드, 디페닐 페옥사이드, 벤조일 페옥사이드, 1,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 파라메틸 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3-급-부틸 페옥사이드, 디쿠밀 페옥사이드, 3급-부틸 페벤조에이트, 모노클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 2,5-비스(3급-부틸-페옥시)-2,5-디메틸헥산, 1,1-비스(3급-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 3급-부틸 트리메틸 페옥사이드, 3급-부틸-3급-부틸-3급-트리페닐 페옥사이드, 및 3급-부틸 페벤조에이트가 포함된다. 가장 적합한 페옥사이드계 경화제는 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 및 디쿠밀 페옥사이드이다. 상기한 바와 같은 유기 페옥사이드는, 특히 상기 정의된 바와 같은 중합체 중의 R^1 이 알킬 그룹이면서, 문자당 약간의 불포화 탄화수소 그룹이 존재하는 것이 바람직한 경우에 사용된다. 이것은 또한 R^1 이 상기한 바와 같은 Z인 경우에도 경화제로서 사용될 수 있다.

[0055] 이들 유기 페옥사이드를 조성물 중에 쉽게 도입하기 위해 실리콘 오일에 분산시켜서 페이스트 형태로 만들 수 있다. 이들은 중합체 100중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.5 내지 2.0중량부의 양으로 사용하는 것을 권장한다.

[0056] R^1 이 하이드록시 그룹 또는 알콕시 그룹인 경우, 경화제는 적합한 축합 반응 촉매를 단독으로 또는 가수분해성 중합체 말단 그룹과 축합 반응을 일으키는 가교결합 재료와 함께 포함할 수 있다. 통상적으로, 이러한 경화 수단은 본 발명을 위해 바람직하지 않다.

[0057] 본 발명의 조성물은 유기 페옥사이드 대신 경화제로서 오가노하이드로겐실록산과 함께 배합되어 하이드로실릴화 반응 촉매에 의해 경화 및/또는 가교결합될 수도 있으며, 단, 각각의 중합체 분자는 상기 오가노하이드로겐실록산과의 가교결합에 적합한 둘 이상의 불포화 그룹을 함유한다. 이들 그룹은 통상적으로 알케닐 그룹, 가장 바람직하게는 비닐 그룹이다. 본 발명의 조성물의 경화를 달성하기 위해, 오가노하이드로겐실록산은 문자당 둘 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유해야 한다. 오가노하이드로겐실록산은, 예를 들면 문자당 약 4 내지 200개

의 규소원자, 바람직하게는 약 4 내지 50개의 규소원자를 함유하고, 25°C에서 약 10Pa.s 이하의 점도를 가질 수 있다. 오가노하이드로겐실록산 중에 존재하는 규소-결합된 유기 그룹으로는 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화기를 함유하지 않는, 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 치환 및 비치환 알킬 그룹이 포함될 수 있다. 바람직하게는, 각각의 오가노하이드로겐실록산 분자는 중합체 중의 알케닐 그룹의 총량에 대한 오가노하이드로겐실록산 중의 Si-H 그룹의 몰비가 1/1 내지 10/1이 되기에 충분한 양으로 3개 이상의 규소-결합된 수소원자를 포함한다.

[0058] 바람직하게는, 하이드로실릴화 촉매는 백금, 로듐, 이리듐, 팔라듐 또는 루테늄 촉매로부터 선택되는 백금 그룹 금속계 촉매이다. 본 발명의 조성물의 경화를 촉진시키는 데 유용한 백금 그룹 금속 함유 촉매는 규소-결합된 수소원자와 규소-결합된 알케닐 그룹과의 반응을 촉매시키는 것으로 알려진 임의의 것들일 수 있다. 하이드로 실릴화에 의해 본 발명의 조성물을 경화시키기 위한 촉매로서 사용하기에 바람직한 백금 그룹 금속은 백금이다. 본 발명의 조성물을 경화시키기 위한 몇몇 바람직한 백금계 하이드로실릴화 촉매는 백금 금속, 백금 화합물 및 백금 착물이다. 대표적인 백금 화합물로는 클로로백금산, 클로로백금산 육수화물, 백금 디클로라이드, 및 저분자량 비닐 함유 오가노실록산을 함유하는 이러한 화합물들의 착물이 포함된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 하이드로실릴화 촉매로는, 예를 들면 $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{RhX}_3[(\text{R}^3)_2\text{S}]_3$, $(\text{R}^2\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$, $(\text{R}^2\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$, $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$, $\text{H}_a\text{Rh}_b\text{올레핀}_c\text{Cl}_d$ 또는 $\text{Rh}(\text{O}(\text{CO})\text{R}^3)_{3-n}(\text{OH})_n$ (여기서, X는 수소, 염소, 브롬 또는 요오드이고, Y는 메틸 또는 에틸과 같은 알킬 그룹, CO, C_8H_{14} 또는 0.5 C_8H_{12} 이고, R^3 은 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고, R^2 는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는 산소 치환된 라디칼이고, a는 0 또는 1이고, b는 1 또는 2이고, c는 1 내지 4의 정수이고, d는 2, 3 또는 4이고, n은 0 또는 1이다)과 같은 로듐 촉매가 포함된다. $[\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3]$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{En})_2]_2$ 또는 $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{디엔})]_2$ (여기서, Z^1 은 염소, 브롬, 요오드 또는 알콕시이고, En은 올레핀이고, 디엔은 사이클로옥타디엔이다)와 같은 임의의 적합한 이리듐 촉매도 사용될 수 있다.

[0059] 백금 그룹 금속 함유 촉매는 본 발명의 조성물 백만 중량부당 0.001중량부(ppm)의 원소성 백금 그룹 금속에 상응하는 양과 같이 소량으로 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 조성물 중의 백금 그룹 금속의 농도는 1ppm 이상의 원소성 백금 그룹 금속을 제공할 수 있는 양이다. 일반적으로 약 3 내지 50ppm의 원소성 백금 그룹 금속을 제공하는 촉매 농도가 바람직한 양이다.

[0060] 보다 긴 작용 시간 또는 "가사 시간(pot life)"을 수득하기 위해, 적합한 억제제를 첨가함으로써 주위 조건에서 하이드로실릴화 촉매의 활성을 저연 또는 억제시킬 수 있다. 공지된 백금 그룹 금속 촉매 억제제로는 미국 특허 제3,445,420호에 기술된 아세틸렌성 화합물이 포함된다. 25°C에서 백금계 촉매의 활성을 억제하는 바람직한 부류의 억제제는 2-메틸-3-부틴-2-올 및 1-에티닐-2-사이클로헥산올과 같은 아세틸렌성 알코올이다. 이를 촉매를 함유하는 조성물은 실제적인 속도로 경화되기 위해서 통상적으로 70°C 이상의 온도로 가열할 필요가 있다. 실온 경화는 통상적으로 2-부분 시스템(가교결합제와 억제제가 두 부분 중의 어느 하나에 존재하고, 백금이 다른 하나의 부분에 존재함)을 사용하여 달성된다. 실온에서의 경화를 위해 백금의 양을 증가시킨다.

[0061] 몇몇 경우, 백금 그룹 금속 1mol당 억제제 1mol과 같이 낮은 억제제 농도가 만족스러운 저장 안정성과 경화율을 제공할 것이다. 다른 경우, 백금 그룹 금속 1mol당 500mol 또는 그 이상까지의 억제제 농도가 필요하다. 주어진 조성물 중의 주어진 억제제에 대한 최적 농도는 통상적인 실험으로 쉽게 결정될 수 있다.

[0062] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 함유하지 않는다. 그러나, 당해 조성물은 중합체 + 처리된 탄산칼슘 100중량부당 5중량부 이하의 레올로지 개질제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 레올로지 개질제는 존재하는 경우 중합체 + 처리된 탄산칼슘 100중량부당 1 내지 3중량부의 양으로 존재한다. 레올로지 개질제는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 봉산, 비결정성 침강 또는 품드 실리카를 포함할 수 있다. 허용된 범위에서 존재하는 실리카의 양은 매우 낮아서 생성되는 조성물의 물리적 특성에 무시해도 될 정도의 영향을 준다는 것을 이해해야 한다.

[0063] 당해 조성물이 다른 모든 충전제들을 함유하지 않을 수도 있으나, 당해 조성물은 (실리카 보강성 충전제 외에) 파쇄된 석영, 규조토, 황산바륨, 산화철, 이산화티타늄 및 카본 블랙, 활석 및 규화석과 같은 추가의 미분된 비-보강성 충전제와 같은 추가의 충전제를 포함할 수 있다. 단독으로 또는 상기 충전제와 더불어 사용될 수 있는 다른 충전제로는 알루미나이트, 황산칼슘(경석고), 석고, 황산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린과 같은 점토, 삼수산화알루미늄, 수산화마그네슘(수활석), 흑연, 탄산구리(예를 들면, 말라카이트), 탄산니켈(예를 들면, 자라카이

트), 탄산바륨(예를 들면, 독중석) 및/또는 탄산스트론튬(예를 들면, 스트론티어나이트, 할로이사이트, 세피올라이트 및/또는 애타풀자이트)이 포함된다.

[0064] 산화알루미늄, 감람석 그룹, 석류석 그룹, 알루미노실리케이트, 환 실리케이트, 쇠 실리케이트 및 시트 실리케이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 실리케이트가 있다. 감람석 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 포르스테라이트 및 Mg_2SiO_4 와 같은 실리케이트 광물을 포함한다. 석류석 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 파이로프, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, 그로슬러 및 $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ 와 같은 분체상 실리케이트 광물을 포함한다. 알루미노실리케이트는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 실리마나이트, Al_2SiO_5 , 멜라이트, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 남정석 및 Al_2SiO_5 와 같은 분체상 실리케이트 광물을 포함한다. 환 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 근청석 및 $Al_3(Mg,Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$ 과 같은 실리케이트 광물을 포함한다. 쇠 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 규희석 및 $Ca[SiO_3]$ 와 같은 분체상 실리케이트 광물이 포함된다.

[0065] 시트 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 운모, $K_2Al_{14}[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$, 파이로필라이트, $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$, 활석, $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$, 사문암(예를 들면, 석면), 카올리나이트, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ 및 질석과 같은 실리케이트 광물을 포함한다.

[0066] 상기 임의의 또는 모든 추가의 충전제들은 본 발명에 따른 임의의 소수성 처리제 중의 어느 것으로 처리될 수 있다. 그러나, 이들은 이들의 표면을 소수성으로 만드는 임의의 다른 적합한 처리제로 처리될 수도 있으며, 이의 예로는 지방산 및/또는 지방산 에스테르(예를 들면, 스테아레이트) 또는 오가노실란, 오가노실라잔(예를 들면, 헥사알킬 디실라잔) 또는 단쇄 오가노폴리실록산 중합체(예를 들면, 단쇄 실록산 디올)와 같은 유기 처리제가 포함된다.

[0067] 당해 조성물에 포함될 수 있는 다른 성분들로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 레올로지 개질제, 접착 증진제, 안료, 착색제, 건조제, 열 안정화제, 난연제, UV 안정화제, 경화 조절제, 전기 및/또는 열 전도성 충전제, 밸포제, 접착 방지제, 핸들링제(handling agent), 퍼옥사이드 경화 보조제(co-agent), 예를 들면 카복실산 및 아민의 금속염, 산 포착제(acid acceptor), 통상적으로 조성물이 축합 경화되는 경우에만, 물 제거제(통상적으로 가교결합제로서 사용되는 것들과 동일한 화합물 또는 실라잔)가 포함된다. 몇몇 첨가제들은 하나 이상의 첨가제 목록에 포함된다는 것을 알 것이다. 이러한 첨가제들은 관련된 모든 여러 가지 방식으로 기능하는 능력을 가질 것이다.

[0068] 임의의 적합한 접착 증진제(들)이 본 발명에 따른 고무 조성물에 첨가될 수 있다. 이의 예로는 아미노알킬알콕시 실란, 에폭시알킬알콕시 실란(예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란) 및, 에틸렌디아민과 실릴아크릴레이트의 반응 생성물들인 머캅토-알킬알콕시 실란 및 γ -아미노프로필 트리에톡시실란과 같은 알콕시 실란이 포함될 수 있다. 1,3,5-트리스(트리알콕시실릴알킬) 이소시아누레이트와 같은 규소 그룹 함유 이소시아누레이트가 추가로 사용될 수 있다. 추가의 적합한 접착 증진제는 에폭시알킬알콕시 실란(예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란)과 아미노-치환된 알콕시실란(예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시실란)의 반응 생성물, 및 임의로 메틸트리메톡시실란, 에폭시알킬알콕시 실란, 머캅토알킬알콕시 실란 및 이들의 유도체들과 같은 알킬알콕시 실란이다.

[0069] 열 안정화제로는 산화철 및 카본 블랙, 철 카복실레이트 염, 세륨 하이드레이트, 바륨 지르코네이트, 산화마그네슘, 세륨 및 지르코늄 옥토에이트 및 포르파린이 포함될 수 있다.

[0070] 난연제로는, 예를 들면 카본 블랙, 수화된 수산화알루미늄, 및 규희석과 같은 실리케이트, 백금 및 백금 화합물이 포함될 수 있다.

[0071] 전기 전도성 충전제로는 카본 블랙, 임의의 적합한 금속 입자(예를 들면, 은 입자), 전기 전도성 금속 산화물 충전제(예를 들면, 주석 및/또는 안티몬으로 표면 처리된 산화티타늄 분말, 주석 및/또는 안티몬으로 표면 처리된 칼륨 티타네이트 분말, 안티몬으로 표면 처리된 산화주석, 및 알루미늄으로 표면 처리된 산화아연)가 포함될 수 있다.

[0072] 열 전도성 충전제로는 금속 입자(예를 들면, 분말, 플레이크 및 콜로이드성 은, 구리, 니켈, 백금, 금, 알루미늄 및 티타늄), 금속 산화물, 특히 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화베릴륨(BeO), 산화마그네슘, 산화아연, 산화지르코늄, 세라믹 충전제, 예를 들면 텉스텐 모노카바이드, 실리콘 카바이드 및 알루미늄 니트라이드, 봉소 니트라이드 및 다이아몬드가 포함될 수 있다.

- [0073] 헨들링제는 실리콘 고무의 그린 강도(green strength) 또는 가공성과 같은 미경화 특성을 개질시키기 위해 사용되며, 상품명 SILASTIC®
HA-1, HA-2 및 HA-3(제조원: Dow Corning corporation)로 시판된다.
- [0074] 페옥사이드 경화 보조제는 경화된 고무의 인장 강도, 신장율, 경도, 압축 영구 압축률, 되튀김성, 접착성 및 동적 굴곡성과 같은 특성을 개질시키는 데 사용된다. 이에는 이관능성 또는 삼관능성 아크릴레이트(예를 들면, 트리메틸올프로판, 트리아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 폴리부타디엔 올리고머 등이 포함될 수 있다. 실릴-하이드라이드 관능성 실록산도 실록산 고무의 페옥사이드 촉매된 경화를 개질시키기 위한 보조제로서 사용될 수 있다.
- [0075] 산 포착제로는 산화마그네슘, 탄산칼슘, 산화아연 등이 포함될 수 있다.
- [0076] 세라믹화제(ceramifying agent)는 애쉬 안정화제(ash stabiliser)라고도 불리우며, 규회석과 같은 실리케이트가 포함될 수 있다.
- [0077] 열을 수반하지 않고 보강성 충전제로서 고가의 품드 실리카를 사용할 필요가 없는 본 발명에 따른 방법으로, 통상의 실리콘 고무 조성물에 비해 허용되는 기계적 특성을 갖는 실리콘 고무 조성물이 제조될 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 적합한 방법에 따라 제조될 수 있다. 고도로 충전된 실리콘 고무 조성물을 제조하기 위한 통상적인 경로는 먼저 보강성 충전제(통상적인 예로는 품드 실리카), 보강성 충전제(품드 실리카)를 위한 처리제, 및 오가노폴리실록산(예를 들면, 폴리실록산 겸)의 혼합물을 혼합기에서 가열하여 실리콘 고무 기체를 제조한다. 실리콘 고무 기체를 처음의 혼합기에서 꺼내 두 번째 혼합기로 옮기고, 실리콘 고무 기체 100중량부당 일반적으로 약 150중량부의 비-보강성 또는 중량성 충전제(예를 들면, 분체상 석영)가 첨가한다. 경화제, 안료 및 착색제, 열 안정화제, 접착 방지제, 가소제 및 접착 증진제와 같은 다른 첨가제들은 통상적으로 제2 혼합기에 공급된다. 보강성 실리카 충전제 대신 본 발명의 충전제를 사용하여 당해 경로를 본 발명의 조성물에 사용할 수도 있다.
- [0079] 그러나, 본 발명의 바람직한 양태에서는, (i) 오가노폴리실록산 중합체 및 처리된 탄산칼슘을 실온 조건하에서 혼합하는 단계((i)에서 제조된 혼합물은 보강성 실리카 충전제를 함유하지 않음), (ii) (i)의 혼합물에 경화제를 첨가하는 단계, 및 (ii)의 혼합물을 열을 가해 실온 이상의 온도에서 경화시키는 단계로 본질적으로 이루어지는, 처리된 탄산칼슘 함유 실리콘 고무 조성물의 제조방법이 제공된다.
- [0080] 실온 조건이란 대기압 및 20 내지 25°C의 정상적인 주위 온도에서의 실온을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 보강성 충전제의 동일 반응계 내 처리를 수행할 때에는 열이 필요하지만, 본 발명의 경우에는 단계 (i) 동안에 열을 가할 필요가 없다는 것이 주된 이점이다. 모든 혼합 공정에서처럼, 혼합의 결과는 열을 발생시키지만, 본 발명의 경우 혼합은 임의의 추가의 열 투입을 필요로 하지 않을 것이다.
- [0081] 탄산칼슘은 품드 실리카보다 훨씬 더 용이하게 폴리실록산 겸 중에 분산되기 때문에, 총 혼합 주기가 상당히 단축되어 혼합기 사용율이 훨씬 더 높아진다. 추가로, 탄산칼슘은 반-보강성 충전제이기 때문에 적합한 기계적 특성을 갖는 최종 조성물을 제공할 수 있다. 그러나, 탄산칼슘은 단지 반-보강성이기 때문에 품드 실리카의 경우에 비해 더 높은 부하 수준을 사용할 필요가 있다. 반면, 실리카에 비해 더 저렴한 탄산칼슘의 비용으로 인해, 최종 조성물을 위한 적절한 수준의 경제적 이점을 얻고자 다량의 탄산칼슘을 사용할 필요가 없다. 바람직하게는, 오가노폴리실록산에 대한 처리된 탄산칼슘의 비는 1:2 내지 2:1이다. 따라서, 품드 실리카를 사용하지 않고서, 예를 들면 오가노폴리실록산(예를 들면, 폴리실록산 겸) 100중량부 중에 탄산칼슘 약 100중량부를 사용할 수 있다.
- [0082] 이에 의해, 품드 실리카를 함유하는 최종 조성물과 동일한 수준의 기계적 특성이 수득될 수 있다. 또한, 품드 실리카를 사용하지 않아 가열이 필요하지 않고, 전체의 배합 과정을 단일 혼합기에서 수행할 수 있다. 추가로, 탄산칼슘의 혼입 시간이 품드 실리카에 비해 더 높기 때문에 더 신속한 처리량을 사용하여 혼합기 용량이 증가된다. 마지막으로, 탄산칼슘은 품드 실리카보다 훨씬 더 높은 벌크 밀도를 가져 취급 및 저장의 용이성이 상당히 개선된다.
- [0083] 이들 최종 탄산칼슘 함유 실리콘 고무 조성물은 실리콘 프로파일 압출물, 와이어 및 케이블 코팅, 글레이징(glazing) 및 건축 가스켓(gasket)과 같은 용도에 유용하다. 특정한 예로는 윈도우 글레이징 가스켓, 플레넘(plenum) 또는 안전 케이블 시딩(sheathing) 용도와 같은 와이어 및 케이블, 이중 글레이징 스페이서(spacer) 가스켓에서의 당해 생성물의 용도가 포함된다. 이의 용도와 관련된 유일한 요건은 최종 조성물이 특정 용도에

허용되는 것과 대체로 동등한 특성 프로파일을 갖는 것이다. 본 발명의 조성물은 적합한 발포제를 첨가하여 실리콘 고무 스폰지를 제조하는 데에도 사용될 수 있다. 임의의 적합한 발포제가 사용될 수 있다. 수득된 생성물은 절연 클레이징 스페이서 가스켓의 제조에 특히 유용하다.

[0084] 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해 하기 실시예를 기재한다. 본원에 사용된 바와 같이, 실온의 용어는 20 내지 25°C의 정상적인 주위 온도를 의미한다. 모든 점도는 달리 언급이 없다면 25°C에서 측정되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 실시예 1 - 침강 탄산칼슘(PCC)을 사용하는 견본 실리콘 고무 배합물의 제조

[0086] 3 성분 혼합물을 실온에서 브라벤더(Brabender) 내부 혼합기에 넣고 50rpm의 혼합기 블레이드 속도에서 20분간 혼합시켰다. 혼합기에 외부 가열을 적용하지 않았고, 20분 후, 혼합기 내용물의 온도는 약 50°C로 상승하였다.

[0087] 혼합기 내의 3성분은,

[0088] (i) 중합체 A: 메틸비닐실록산 단위에 대한 디메틸실록산 단위의 몰비가 99.82:0.18이고, 평균 중합도(dp)가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단화된 디메틸실록산-메틸비닐실록산 공중합체,

[0089] (ii) 중합체 B: 평균 중합도(dp)가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단화된 폴리디메틸실록산,

[0090] (iii) 시판 등급의 미처리 침강 탄산칼슘(PCC): SOCAL®

31[제조원: Solvay Advanced Functional Minerals, Functional Additives Division(이하, 솔베이(Solvay)라고 부름)]. SOCAL®

31은 질소 흡수를 사용하는 BET 표면적 측정에 의한 표면적이 약 30m²/g이다. 이는 약 100nm의 최장 치수를 갖는 1차 능면체 입자들로 이루어진다. 상기 1차 입자들은 함께 응집되어 직경 약 10μm의 프랙탈 표면을 갖는 대략 구형의 커다란 응집체 입자들을 형성한다.

[0091] 혼합물 중의 각 성분들의 비율은 중합체 A(21.25중량%), 중합체 B(21.25중량%) 및 PCC(57.5중량%)였다. 생성된 혼합물을 배합물 X라고 부른다.

[0092] 고무 배합물을 경화시키는 데 사용되는 페옥사이드 가교결합제를 배합물 X에 첨가하였다. 페옥사이드는 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드 또는 2,5-디메틸-2,5-디(3급-부틸페옥시)헥산으로부터 선택하였다. 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드는 고점도 폴리디메틸실록산 유체 중의 50중량% 분산액 형태로 사용하였다(이하, 당해 배합물을 경화제 A라고 부른다). 2,5-디메틸-2,5-디(3급-부틸페옥시)헥산은 고점도 폴리디메틸실록산 유체 중의 40중량% 분산액 형태로 사용하였다(이하, 당해 배합물을 경화제 B라고 부른다).

[0093] 경화제 A를 사용하는 경우에는 경화제 A를 배합물 X 100중량부당 1.2중량부의 양으로 배합물 X에 첨가하였다. 경화제 B를 사용하는 경우에는 경화제 B를 배합물 X 100중량부당 1.0중량부의 양으로 배합물 X에 첨가하였다. 배합물 X를 브라벤더 혼합기에서 계속해서 혼합하면서 두 경화제 모두 통상적으로 배합물 X에 직접 첨가하였다. 대안적으로, 목적하는 양의 경화제를 2를 밀을 사용하여 배합물 X에 혼합함으로써 경화제를 배합물 X에 첨가하였다.

[0094] 생성된 실리콘 고무 조성물을 경화제가 고무 배합물을 가교결합시키기에 충분히 높은 온도에서 2MPa의 압력하에 2mm 두께의 금형에서 프레스 성형하여 고체 고무 시트를 형성한다(경화). 경화제 A의 경우에는 성형을 116°C에서 5분간 수행하였다. 경화제 B의 경우에는 성형을 160°C에서 10분간 수행하였다. 경화제 A로 경화시킨 후에는 생성된 실리콘 고무 시트를 추가로 200°C에서 4시간 동안 오븐에서 가열하여 가공하였다. 경화제 B를 사용하여 제조한 실리콘 고무 시트에 대해서는 추가의 열 처리를 수행하지 않았다.

[0095] 수득된 실리콘 고무 시트로부터 표본들을 잘라 내어 인열(tearing) 저항성, 인장 강도 및 파단 신장율(DIN 53 504) 및 쇼어(Shore) A 경도(ASTM D2240)를 측정하는 데 사용하였다. 얻어진 결과를 표 1에 열거한다.

표 1

배합물	경화제	결과
A	A	경화되지 않음
A	B	경화되지 않음

[0096]

[0097] 따라서, 실시예 1에서 사용된 바와 같은 미처리된 탄산칼슘 충전제를 함유하는 조성물들은 퍼옥사이드 촉매를 사용할 때 경화되지 않는다는 것을 알 것이다.

[0098]

실시예 2 - 시판의 예비처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

[0099]

솔베이(Solvay)로부터 네 등급의 처리된 PCC를 구입하였다. 등급은 SOCAL®

311, SOCAL®

312, 및 SOCAL®

322로서, 이들은 모두 상기 실시예 1에서 사용된 바와 같은 SOCAL®

31의 예비처리된 형태이다. 처리제들의 정확한 성질 및 처리제들의 부하량은 이들이 스테아르산 및 스테아르산 칼슘염을 기반으로 하기 때문에 기재하지 않았다. 후자의 재료는 분산 및 분말 유동을 돋기 위해 PCC에 널리 사용되는 표준 처리제이다. SOCAL®

311, SOCAL®

312, 및 SOCAL®

322는 상기 실시예 1에 설명된 공정 이후에 실리콘 고무 배합물을 제조하는 데 사용되었다. 얻어진 결과를 표 2에 열거한다.

표 2

스테아레이트 및 스테아르산 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

등급	경화제 A			
	SOCAL® 31	SOCAL® 311	SOCAL® 312	SOCAL® 322
쇼어 A 경도	미경화	미경화	미경화	미경화
인장 강도	-	-	-	-
파단 신장율	-	-	-	-
인열 강도	-	-	-	-

등급	경화제 B			
	SOCAL® 31	SOCAL® 311	SOCAL® 312	SOCAL® 322
쇼어 A 경도	-	미경화	50	52
인장 강도	-	-	2.4	2.7
파단 신장율	-	-	678	730
인열 강도	-	-	10.7	10.9

[0100]

[0101] 스테아르산 및 스테아레이트염 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물들은 경화제 A를 사용했을 때 경화되지 못했다. 스테아레이트 및 스테아르산 처리된 PCC 배합물(SOCAL 312 및 322)은 경화제 B를 사용했을 때 경화되었다. SOCAL 311을 사용하여 제조된 배합물의 경우에는 경화제 B를 사용할 때 경화가 일어나지 않았다.

[0102] 실시예 3 - 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

[0103] 미처리된 PCC(SOCAL®)

31)를 하기 표 3a에 기재된 바와 같은 각종 처리제로 처리하였다. PCC 처리에 사용된 공정은 다음과 같다:

[0104] PCC를 가정용 식품 혼합기에 넣었다. 혼합기에 목적하는 양의 처리제도 첨가하였다. 이어서, 처리제가 PCC 분말 전체에 걸쳐 균일하게 분산된 것으로 판단될 때까지 두 성분을 혼합하였다. 이어서, PCC와 처리제의 물리적 분산액을 120°C의 오븐에 12시간 이상 동안 넣어두었다. 이어서, 처리된 재료를 오븐에서 꺼내어 실온으로 냉각시켰다. 각각의 경우 PCC를 처리하기 위해 5중량%의 처리제를 사용하였다(표 3).

[0105] [표 3a]

실시예 3에서 PCC를 처리하는 데 사용된 처리제

PCC 시료	설명
B1	데트라메틸테트라하이드로제 옥타사이클로실록산
B2	트리메틸실록시 말단-차단된 메틸하이드로겐실록산(dp = 56)
C1(대조물)	OH 말단-차단된 폴리디메틸실록산(dp = 10(평균)) OH 함량 = 8 내지 12중량%
D1(대조물)	메틸트리메톡시실란
D2(대조물)	비닐트리메톡시실란

[0106]

[0107] 상기 처리 공정에 이어, 각각의 처리된 충전제를 상기 실시예 1에 설명된 바와 같이 제조된 실리콘 고무 배합물에 도입하였다. 생성된 실리콘 고무 생성물들을 이들의 물리적 특성에 대해 분석하고 결과를 표 3b에 기재한다.

[0108] [표 3b]

표 3a의 처리제로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 PCC 실리콘 고무 배합물

PCC 시료	B1	B2	C1	D1	D2
경화제 A					
쇼어 A 경도	62	61	미경화	미경화	미경화
인장 강도(MPa)	3.0	4.1			
파단 신장율(%)	144	212			
인열 강도(kN/m)	12.8	13.8			
경화제 B					
쇼어 A 경도	66	67	46	미경화	미경화
인장 강도(MPa)	3.0	4.7	1.6		
파단 신장율(%)	139	241	733		
인열 강도(kN/m)	11.4	12.1	8.3		

[0109]

[0110] 표 3의 결과는 메틸하이드로겐실록산 타입의 처리제(B1 및 B2)는 다른 처리제들에 비해서 PCC 처리에 사용될 때 우수한 경화 특성들을 제공한다는 것을 보여준다.

[0111]

실시예 4 - B2(트리메틸실록시 말단-차단된 메틸하이드로겐실록산(DP = 56))으로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

[0112]

BET 표면적이 약 70m²/g인 미처리된 PCC를 실시예 3에 설명된 처리 공정을 사용하여 처리제 B2로 처리하였다. 이렇게 하여 얻어진 처리된 PCC를 사용하여 실시예 1에 설명된 공정으로 약간 변화된 조성(중합체 A 25중량%, 중합체 B 25중량%, 및 처리된 PCC 50중량%)을 갖는 고무 배합물들을 제조하였다.

[0113]

경화제 B를 사용하여 경화시킨 후 수득된 생성물들의 물리적 특성들을 분석하고, 얻어진 결과를 표 4에 열거한다.

표 4

B2로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

처리 수준(중량%)	경화제 B			
	0	1	2	5
쇼어 A 경도	-	49	56	63
인장 강도(MPa)	-	1.6	1.2	3.1
파단 신장율(%)	-	475	216	279
인열 강도(kN/m)	-	8.7	7.8	12.2

[0114]

[0115] 경화제 B를 사용하여 경화시키는 경우, 처리제의 수준이 증가됨에 따라, 적어도 5중량%까지는 배합물의 경도, 인장 강도 및 인열 저항성이 개선된다.

[0116]

실시예 5 - 5중량% 초과의 B2로 처리된 PCC로부터 제조된 실리콘 고무 배합물

[0117]

실시예 5의 미처리된 PCC를 5중량% 및 10중량%의 처리제 B2를 사용하여 상기 실시예 3에 설명된 방법으로 처리하였다. 이어서, 이것을 고무 조성물에 배합하고, 실시예 1에 설명된 바와 같이 정확하게 시험하였다. 표 5에 열거된 결과는 경화제 B를 사용하는 경우 고무 배합물의 최적의 쇼어 A 경도 및 인열 강도를 얻기 위해서 5중량%을 초과하는 양을 사용할 필요가 없음을 보여준다.

표 5

처리제 B2로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

처리 수준(중량%)	경화제 B		
	0	5	10
쇼어 A 경도	-	74	75
인장 강도(MPa)	-	3.6	4.5
파단 신장율(%)	-	217	128
인열 강도(kN/m)	-	14.8	12.8

[0118]

[0119] 실시예 6 - 처리제 B2로 동일 반응계내 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무

[0120]

상기 모든 실시예에서는 PCC를 실시예 1에 설명된 바와 같은 고무 조성물에 배합하기 전에 실시예 3에 설명된 바와 같은 처리제로 예비처리하였다. 이 실시예에서는 미처리된 PCC를 실시예 1에 설명된 방법을 사용하여 모든 혼합물 성분들 및 처리제와 함께 혼합하였다. 처리제(B2)는 PCC에 대해 5중량%의 부하량으로 사용하였다. 고무 배합물을 경화제 B를 사용하여 경화시켰다. 결과(표 7)는 유용한 기계적 특성을 갖는 경화성 실리콘 고무 배합물의 제조에 있어서 PCC의 동일 반응계내 처리는 PCC의 예비처리에 못지 않게 효과적임을 보여준다.

표 6

실리콘 고무 PCC 배합물: 동일 반응계내 및 예비처리된 PCC의 결과

처리 공정	동일 반응계내 처리	예비처리
쇼어 A 경도	74	74
인장 강도(MPa)	4.0	3.6
파단 신장율(%)	220	217
인열 강도(kN/m)	13.6	14.8

[0121]

[0122] 실시예 7 - B2로 처리된 PCC를 사용하여 제조되고 하이드로실릴화 경화 패키지로 경화된 실리콘 고무 배합물

[0123]

상기 모든 실시예에서 설명된 실리콘 고무 PCC 배합물은 퍼옥사이드를 사용하여 경화시켰다. 이 실시예에서

는 메틸하이드로겐실록산 유체로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물이 Pt 촉매를 사용하는 하이드로실릴화를 통해 경화될 수 있음을 보여준다.

[0124] 10중량%의 처리제 B2로 처리된 PCC를 사용하여 제조된, 실시예 5에 설명된 시료를 퍼옥사이드 촉매 대신 하이드로실릴화 경화 시스템을 사용하여 첨가제 A 및 B와 함께 경화시켰다:

- 첨가제 A: 10중량%의 1-에티닐-1-사이클로헥산을 억제제 및 90중량%의 실리콘 고무 기재를 함유하는 혼합물(PCC 고무 배합물 100중량부당 0.8중량부의 양으로 도입됨), 및

- 첨가제 B: 0.2중량%의 백금 기재 배합물 및 99.8중량%의 실리콘 고무 기재를 함유하는 혼합물(PCC 고무 배합물 100중량부당 0.5중량부의 양으로 도입됨).

[0127] 통상적으로, 앞서 논의된 바와 같이, Si-H 그룹을 포함하는 가교결합제가 하이드로실릴화에 의해 경화되는 조성물에 혼입된다. 가교결합제를 표 7에 기재된 바와 같은 몇몇 조성물로 첨가하였다. 사용된 가교결합제는 처리제 B2(실시예 3 참조)였다. 가교결합제는 혼합물의 형태로 조성물에 도입하였다. 가교결합제 혼합물은 20중량%의 처리제 B2 및 80중량%의 실리콘 고무 기재로 이루어졌다.

[0128] 따라서, 미처리된 충전제 대신 실시예 5의 처리된 충전제를 사용하여 실시예 1의 배합물 X를 제조한 후, 첨가제 A, 첨가제 B 및 가교결합제를 상기 설명 및 표 7에 기재된 비율로 배합물에 첨가하여 최종 혼합물을 제조하고, 당해 최종 혼합물을 실시예 1에서 경화제 B에 대해 설명된 경화 조건을 사용하여 경화시켰다. 생성된 경화 배합물의 특성들을 표 7에 기재한다.

표 7

하이드로실릴화 경화된 PCC 고무 배합물

첨가제 C(PCC 고무 배합물 백분율)	0	3	6
쇼어 A 경도	미경화	62	67
인장 강도(MPa)		2.9	2.5
과단 신장율(%)		157	68
인열 강도(kN/mm)		9.2	10.8

[0129]

[0130] 이것은 백금-촉매된 하이드로실릴화 시스템이 유용한 기계적 특성을 갖는 고체 고무 생성물을 생성할 수 있지만, 처리된 탄산칼슘 상의 입체적으로 비장애 Si-H 그룹의 양은 가교결합제 없이 경화를 일으키기에 불충분하거나, 이 실시예에서는 적어도 불충분한 양으로 존재한다는 것을 명백히 보여준다. 그러나, 일단 가교결합제가 첨가된다면 경화가 일어나서 (실리카 보강성 충전제를 첨가하지 않았음에도) 양호한 물리적 특성을 갖는 생성물이 수득된다.

[0131]

실시예 8 - 폴리(메틸하이드로겐실록산-코-메틸비닐실록산) 유체로 처리된 PCC를 사용하여 제조된 실리콘 고무 배합물

[0132]

이 실시예에서는, 실시예 3에 설명된 처리제 B2를 메틸비닐실록산 반복 단위의 삽입, 중합도(dp)의 변화 및 트리메틸실록시 말단-그룹(TMS) 대신 디메틸비닐실록시 말단 그룹(ViDMS)의 사용으로 개질시켰다. 구조적 변형물을 표 8a에 열거한다.

[0133]

실시예 3에 설명된 바와 같은 처리된 PCC를 사용하여 실리콘 고무 배합물을 제조하는 데에 표 8a에 열거된 구조적 변형물들을 사용하였다. PCC의 처리 수준은 모든 경우에 표 9에 열거된 구조적 변형물 5중량%였다. 각 조성물의 제조 및 경화를 위해 사용된 방법은 상기 실시예 1에 정의된 바와 같았다.

[0134]

[표 8a]

메틸하이드로젠틀록산-코-메틸비닐실록산 처리제 구조적 변형물

유체	종합도(dp)	밀단 차단기	실록산 반복 단위 태입(수)	
			메틸하이드로제	메틸비닐
B2	56	TMS	56	0
B3	28	ViDMS	28	0
B4	56	ViDMS	56	0
B5	112	ViDMS	112	0
B6	56	TMS	54	2
B7	56	TMS	46	10
B8	56	TMS	36	20

[0135]

[0136]

경화 고무 배합물로 얻어진 결과를 표 8b에 열거한다.

[0137]

[표 8b]

표 8a에 열거된 처리제를 사용한 실리콘 고무 PCC 배합물의 경화 특성

구조적 변형물	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
경화제 A							
쇼어 A 경도	61	68	68	64	68	73	70
인장 강도(MPa)	4.3	4.5	5.1	5.9	4.5	4.1	3.6
파단 신장율(%)	220	250	281	251	206	166	194
인열 강도(kN/m)	12.7	14.5	13.5	11.7	13.2	13.4	12.8
경화제 B							
쇼어 A 경도	74	72	74	71	75	잘 부러짐	잘 부러짐
인장 강도(MPa)	3.6	3.4	5.1	4.8	3.4		
파단 신장율(%)	217	123	201	172	145		
인열 강도(kN/m)	14.8	11.9	11.8	10.9	12.1		

[0138]

[0139] 이 결과는 경화제 B를 사용하여 경화하는 경우, 혼합된 비닐-하이드로젠 메틸실록산이 PCC를 위한 처리제로서의 B2 단독에 비해 어떠한 이점도 제공하지 않음을 보여준다. 그러나, 경화제 A를 사용하여 경화하는 경우, 혼합된 비닐-하이드로젠 메틸실록산을 사용하면 PCC 처리제로서의 B2 단독에 비해 경화 후 실질적으로 개선된 기계적 특성들을 제공한다.