



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0035076  
(43) 공개일자 2020년04월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 5/55 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)  
C08L 27/12 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08K 5/55 (2013.01)  
C08K 3/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7005271
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월27일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년02월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2018/097412
- (87) 국제공개번호 WO 2019/024779  
국제공개일자 2019년02월07일
- (30) 우선권주장  
PCT/CN2017/095136 2017년07월31일 중국(CN)

- (71) 출원인  
다우 실리콘즈 코퍼레이션  
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드  
2200 (우:48686)
- (72) 발명자  
첸, 유셴  
중국 201203 상하이 푸둥 디스트릭트 장행 로드  
936호  
왕, 샤오휘  
중국 201203 상하이 푸둥 디스트릭트 장행 로드  
936호  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 탄성중합체 베이스용 취급 첨가제

**(57) 요약**

본 발명은 폴리디오르가노실록산으로부터 제조된 실리콘 탄성중합체 및 이들로 제조된 실리콘 탄성중합체에 대한 취급을 개선하기 위한 첨가제에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/38* (2013.01)

*C08L 27/12* (2013.01)

*C08L 83/04* (2013.01)

(72) 발명자

**왕, 루이**

중국 201203 상하이 푸동 디스트릭트 장행 로드  
936호

**피셔, 마크 디.**

미국 48640 미시간 미들랜드 빌딩 2202, 살츠버그  
로드 2651

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 붕산 유도체

실리콘 폴리머; 및

선택적인 분말을 포함하는, 취급 첨가제 조성물(handling additive composition).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 붕산 유도체는 페닐보론산, 4-플루오로페닐보론산, 3,4-디플루오로페닐보론산, 3,4,5-트리플루오로페닐보론산, n-부틸보론산, 2-티에닐보론산, 1,4-페닐렌디보론산, 비스(펜타플루오로페닐)보론산, 디페닐보론산, 디메틸보론산, 비스(3,4-디메틸페닐)보론산, 보린산, B,B-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 취급 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리콘 폴리머는 폴리디메틸실록산, 알킬메틸폴리실록산, 알킬아릴폴리실록산, 하이드록시 관능성 실록산, 알콕시 관능성 실록산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 취급 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분말은 폴리테트라플루오로에틸렌, 훈증 실리카, 카본블랙, 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브(multiwalled carbon nanotube), 탄소 섬유, 그래핀, 나노 다이아몬드, 나노 점토, 흑연, 다당류 나노 화합물, 나노 셀룰로스, 셀룰로스 나노 위스커, 층상화된 실리케이트, 보에마이트(boehmite), 수산화인회석 충전제, 보강하는 섬유 예컨대 나일론, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 유리 섬유, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 취급 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 취급 첨가제 조성물은:

5.0 내지 50.0 %wt.의 양의, 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 붕산 유도체;

50.0 내지 95.0 %wt.의 양의 실리콘 폴리머; 및,

0.0 내지 30.0 %wt.의 양의 선택적인 분말을 포함하는, 취급 조성물.

#### 청구항 6

취급 첨가제 조성물을 생산하는 방법으로서,

1) 제1항에 따른 성분을 제공하는 단계; 및

2) 이들을 임의의 순서로 혼합하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 7

적어도 하나의 실리콘 탄성중합체 베이스 및 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 취급 첨가제 조성물을 포함하는 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 실리콘 탄성중합체 베이스는 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 2개의 알케닐 기를 함유하는 적어도 하나의 오르가노폴리실록산을 포함하는, 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 실리콘 탄성중합체 베이스 내 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 취급 첨가제 조성물의 양은 상기 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물의 총 중량의 0.01 wt.% 내지 10 wt.%의 범위일 수 있는, 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 및 과산화물 촉매 또는 경화 패키지를 포함하는 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물.

**청구항 11**

개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물을 제공하는 방법으로서는,

- (i) 적어도 하나의 실리콘 탄성중합체 베이스를 제공하는 단계; 및
- (ii) 상기 베이스에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 취급 첨가제 조성물을 부가하는 단계; 및
- (iii) 혼합하는 단계를 적어도 포함하는, 방법.

**청구항 12**

개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물을 제조하기 위한 제11항의 방법을 포함하는 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물을 제공하는 방법으로서는,

- (iv) 단계 (ii) 이전, 이후, 또는 그 동안 베이스에 촉매/경화 패키지를 도입하고, 적절한 경우 단계 (iii)에 부가하여 혼합하는 추가적인 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 13**

제10항의 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물로부터 경화된 물품 또는 복합 부품.

**청구항 14**

박막 막, 스위치 커버, 불꽃-플러그 커넥터, 전기 절연체, 단일-와이어 쉘, 플러그 커넥터 쉘, 커넥터 쉘 및 스파크 플러그 부츠, 전기 및 전자 부품, 터보충전 호스 및/또는 복사기의 롤로부터 선택되는, 제13항에 따른 물품 또는 복합 부품.

**청구항 15**

실리콘 탄성중합체 베이스 조성물/실리콘 탄성중합체 스톱 조성물용 취급 첨가제 조성물에서의 붕산 유도체의 용도로서, 상기 붕산 유도체는 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 붕산 유도체의 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리디오르가노실록산 및 충전제로부터 제조된 실리콘 탄성중합체 베이스, 이들로 제조된 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물 및 이들로부터 제조된 실리콘 고무 탄성중합체의 취급을 개선하기 위한 취급 첨가제에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 실리콘 탄성중합체 베이스는 통상적으로 검 점조도의 폴리디오르가노실록산 및 선택적으로 항-크레페 노화 물질을 갖는 보강하는 혼중 실리카로부터 생산된다. 그와 같은 베이스는 베이스, 스톱 또는 이들로부터 수득되는 생성된 경화된 실리콘 탄성중합체의 특성을 개질하기 위해 많은 추가적인 첨가제를 포함할 수 있다. 경화된 실리콘 탄성중합체의 바람직한 물리적 또는 전기 특성 또는 심지어 다른 기능을 달성하기 위해, 성분의 특정한 조합이 실리콘 탄성중합체 베이스의 조성물 및 스톱 조성물의 제조에 사용된다. 베이스 및 스톱 조성물은 가장 바람직한 취급 특성을 가지지 않을 수 있는데, 즉, 이들은 2개의 롤 밀, 압출기 또는 캘린더와 같은 장비에서의 용이한 취급 또는 추가의 처리를 위해 요구되는 것보다 더 부드럽거나 점착성일 수 있다.

[0003] 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물은 일반적으로 과산화물 촉매 또는 분자당 적어도 2, 전형적으로 적어도

3개 S-H 결합을 갖는 오르가노폴리실록산을 포함하는 경화 패키지와 철저하게 상호간 혼합된 베이스의 조합이다. 그와 같은 스톱 조성물은 경화되기 이전에 적합하게 형성화될 수 있는 실리콘 탄성중합체를 생성하도록 경화될 수 있다.

[0004] 현행 취급 첨가제는 미국 특허 제4,252,709호에 기재된 바와 같이, 붕산, 폴리하이드록시 알코올 및 충전제의 조합을 포함한다.

[0005] 붕산(CAS 10043-35-3, MW 61.83g/mol)은 잠재적인 독성 또는 환경 문제를 고려하여 법규 요건 내에서 현재 검토되고 있다. 따라서, 붕산의 존재를 필요로 하는 조성물은 재구성될 필요가 있을 수 있거나/있을 것이다.

[0006] 사람과 환경에 대한 안전성을 보장하기 위한 꾸준한 노력으로, 본 발명자들은 붕산을 함유하는 취급 첨가제의 대안적인 해결책을 찾기 위해 노력해왔다.

[0007] 본 발명은 따라서 보린산 및 보론산으로부터 선택된 붕산 유도체에 기초한 실리콘 탄성중합체 베이스용 취급 첨가제에 관한 것이다. 이들 유도체는 안전성 프로파일을 개선할뿐만 아니라 증가된 가소성 및 점착성의 감소를 제공하는 취급 첨가제의 성능을 추가로 개선한다.

**발명의 내용**

[0008] 본 취급 첨가제 조성물은 하기를 포함한다

[0009] - 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 붕산 유도체;

[0010] - 실리콘 폴리머; 및

[0011] - 선택적인 분말.

[0012] 본 발명은 또한 본 취급 첨가제로 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스를 포함하는 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물, 상기 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물을 촉매 또는 경화 패키지와 혼합함에 의해 제조된 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물 및 이들로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

[0013] 상기 취급 첨가제를 제공하는 방법이 또한 제공된다.

[0014] 실리콘 탄성중합체 베이스 및/또는 스톱 조성물용 취급 첨가제 조성물에 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 붕산 유도체의 사용이 마지막으로 제공된다.

[0015] 본 명세서에서 기재된 바와 같은 붕산은 일반 식  $B(OH)_3$ 을 갖는다. 의심할 여지를 없애기 위해, 이후에 논의되는 바와 같은 붕산의 유도체는 적어도 하나의 붕산 (-OH) 기가 탄화수소 또는 오가닐 기에 의해 대체된 화합물들을 포함한다.

[0016] 취급 첨가제 조성물의 적어도 하나의 붕산 유도체는 전형적으로 보린산 및/또는 보론산으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 보론산은 식  $R-B(OH)_2$ 를 따르고 여기서 R은 알킬-, 알케닐-, 알키닐-, 아릴- 또는 오가닐-기일 수 있다. 오가닐 기는 적어도 하나의 헥테로-원자, 예컨대 황, 질소, 인 및/또는 할로젠을 갖는 이들 탄화수소기를 포함한다.

[0018] 보론산의 반응성 및 특성은 그것의 단일 가변성 치환체의 성질; 더 구체적으로, 붕소에 직접적으로 결합된 탄소 기(R)의 유형에 크게 의존적이다. 다른 관능기와 동일한 관례적 방식으로, 보론산은 아형 예컨대 보론산으로 편리하게 분류된다.

[0019] 보린산은 식  $RR'BOH$ 를 따르고, 여기서 R 및 R' 각각은 독립적으로 알킬-, 알케닐-, 알키닐-, 아릴- 및/또는 오가닐- 기일 수 있다.

[0020] R 및/또는 R' 기의 예는 메틸, 페닐, p-메톡시페닐, 3,5-디클로로페닐, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐, 3-메톡시페닐, 4-메톡시페닐, 4-카복시페닐, 2-니트로페닐, 4-니트로페닐, 4-브로모페닐, 4-플루오로페닐, 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 3-메톡시카보닐-5-니트로페닐, 3-피리딜, 8-퀴놀리닐, 2-( $R^1R^2NCH_2$ )페닐을 포함한다. 일부 사례에서, 디보론산은 또한, 예컨대 1,4- 및 1,3-벤젠디보론산으로 간주될 수 있다.

[0021] 보론산의 특정 예는 페닐보론산(CAS 98-80-6, MW 121.93 g/mol), 4-플루오로페닐보론산(CAS1765-93-1, MW

139.92 g/mol), 3,4-디플루오로페닐보론산(CAS 168267-41-2, MW 157.91 g/mol), 3,4,5-트리플루오로페닐보론산(CAS 143418-49-9, MW 175.9 g/mol), n-부틸보론산(CAS 4426-47-5, MW 101.94 g/mol), 2-티에닐보론산(CAS 6165-68-0, MW 127.96 g/mol), 1,4-페닐렌디보론산(CAS 4612-26-4, MW 165.75 g/mol) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0022] 보린산의 특정 예는 비스(펜타플루오로페닐)보린산(CAS 번호 2118-02-7, MW 361.93 g/mol), 디페닐보린산, 디메시틸보린산, 비스(3,4-디메틸페닐)보린산, 보린산, B,B-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)을 포함한다.

[0023] 보론산 및 보린산을 수득하는 방법은 당해 분야에서 잘 알려져 있고 본 명세서에서는 논의되지 않을 것이다.

[0024] 각각의 붕산 유도체, 예를 들어, 보론산 및/또는 보린산은 전형적으로 90 내지 600 g/mol, 대안적으로 90 내지 400 g/mol, 대안적으로 90 내지 250 g/mol의 분자량을 갖는다.

[0025] 기존의 붕산-기반 취급 첨가제는 상기 확인된 붕산 유도체의 존재로부터 이점을 얻지 못하는 것으로 여겨진다. 보론산, 예를 들어, 90 내지 250 g/mol의 분자량의 것들의 경우 전형적으로 분말로서 제공되어, 특별한 예방조치 없이 공기 중에서 취급할 수 있다. 주위 온도에서, 보론산은 화학적으로 안정적이다. 그들은 심지어 고온에서도 그것의 상응하는 보린산 및 붕산으로 불균형화하는 경향이 없다. 보론산은 특별한 환경 또는 건강 위험을 나타내지 않는 것으로 생각되지 않는다.

[0026] 취급 첨가제 조성물에 존재하는 실리콘 폴리머는 실리콘 유체 또는 실리콘 겔, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 이들은 실리콘 고무 탄성중합체 생성물, 예를 들어, 불포화된 기, 예컨대 알케닐 기 및 알킬닐 기를 만들기 위해 취급 첨가제가 도입되는 실리콘 고무 베이스/ 스톱 조성물의 경화 공정에 참여할 기를 함유할 수 있거나 또는 함유하지 않을 수 있다.

[0027] 전형적인 실리콘 폴리머는 일반적으로 식 (I)의 다중 단위를 갖는 폴리머로 기재될 수 있다:



[0029] 여기서 R은 (관능성 유형에 무관하게, 탄소 원자에 하나의 자유 원자를 갖는 임의의 유기 치환체 기인) 수소, 지방족 하이드로카르빌, 방향족 하이드로카르빌, 또는 오가닐 기로부터 독립적으로 선택된다. 포화된 지방족 하이드로카르빌로는, 비제한적으로 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸, 옥틸, 운데실, 및 옥타데실 및 사이클로알킬 기, 예컨대 사이클로헥실이 예시된다. 불포화된 지방족 하이드로카르빌로는, 비제한적으로, 알케닐 기, 예컨대 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 사이클로헥세닐 및 헥세닐; 및 알킬닐 기가 예시된다. 방향족 탄화수소 기로는, 비제한적으로, 페닐, 톨릴, 크실릴, 벤질, 스티릴, 및 2-페닐에틸이 예시된다. 오가닐 기로는, 비제한적으로, 할로젠화된 알킬 기, 예컨대 클로로메틸, 3-클로로프로필, 및 3,3,3-트리플루오로프로필; 질소 함유 기, 예컨대 아미노기, 아미도 기, 이미노 기, 이미도 기; 산소 함유 기, 예컨대 폴리옥시알킬렌 기, 카보닐 기, 알콕시 기 및 하이드록실 기가 예시된다. 추가로 오가닐 기는 황 함유 기, 플루오로 함유 기, 인 함유 기, 붕소 함유 기를 포함할 수 있다. 하첨자 "a"는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0030] 실록시 단위는 R이 메틸기인 경우 속기(단축된) 명명법, 즉 - "M", "D", "T" 및 "Q"로 기재될 수 있다(실리콘 명명법에 대한 추가의 교시는 아래에 발견될 수 있다: Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicones, dated 1962, Chapter I, pages 1-9). M 단위는 a = 3, 즉  $R_3SiO_{1/2}$ 인 실록시 단위에 상응하고; D 단위는 a = 2, 즉  $R_2SiO_{2/2}$ 인 실록시 단위에 상응하고; T 단위는 a = 1, 즉  $R_1SiO_{3/2}$ 인 실록시 단위에 상응하고; Q 단위는 a = 0, 즉  $SiO_{4/2}$ 인 실록시 단위에 상응한다.

[0031] 실리콘 폴리머 상의 전형적인 관능기의 예는 하이드록실; 알콕실; 알케닐, 예컨대 비닐; 알킬, 예컨대 메틸, 또는 최대 8개의 탄소 원자의 알킬 사슬; 아릴, 예컨대 페닐을 포함한다. 본 관능기는 (D 또는 T 실록시 단위 상) 매달린 위치에 있을 수 있거나, 또는 (M 실록시 단위 상) 말단일 수 있다.

[0032] 본 발명의 프레임에서 적합할 수 있는 실리콘 폴리머는 100 - 700,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 실리콘의 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정될 수 있다. 이 기술은 표준이고  $M_w$ (중량 평균 분자량),  $M_n$ (수 평균 분자량) 및 다분산도 지수(PI)를 산출한다.  $DP=M_w/M_u$ 로, 여기서  $M_n$ 은 GPC 측정으로부터 나온 수 평균 분자량이고  $M_u$ 는 단량체 단위의 분자량이다.  $PI=M_w/M_n$ . 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 종종 실리콘 겔의 함량을 정의하기 위해 이용된다.

[0033] 실리콘 폴리머는 실리콘 겔과 같은 1종 이상의 폴리머 및 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 250 -

3000의 범위인 평균 수 평균 분자량을 갖는 실란을 증결된 디메틸실록산 유체와 같은 낮은 수 평균 분자량 유체의 조합일 수 있다.

- [0034] 본 발명의 프레임에 적합할 수 있는 실리콘 폴리머는 25°C에서 0.65 mPa.s 내지 10,000 Pa.s 초과 점도를 가질 수 있다. 전형적으로 검은 25°C에서 적어도 1,000,000 mPa.s의 점도를 갖는 실리콘 폴리머이다. 그러나, 이들 값을 초과하는 점도를 측정하는 데 어려움이 있기 때문에, 검은 점도에 의한 것과는 대조적으로 ASTM D-926-08에 따른 윌리엄스 가소성 값으로 기술되는 경향이 있다. 실리콘 폴리머는 실리콘 검과 저점도 유체, 예컨대 관련 점도에 대해 가장 적절한 스피들로 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)을 사용하여 측정된 25°C에서 30-70 mPa.s의 점도를 갖는 디메틸폴리실록산의 조합일 수 있다. 모든 점도 측정은 달리 나타내지 않는 한 25°C에서 주어진다. 주어진 점도 값은 100,000 mPa.s 미만의 점도에 대해서는 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)을 사용하여 이루어졌다. 약 100,000 mPa.s 점도 이상의 점도는 달리 나타내지 않는 한 10 S<sup>-1</sup> 전단 속도에서 ASTM D 4287 - 00(2014)(콘/플레이트)을 사용하여 결정된다.
- [0035] 실리콘 폴리머는 폴리디메틸실록산, 알킬메틸폴리실록산, 알킬아릴폴리실록산, 하이드록실 관능성 실록산, 알콕시 관능성 실록산 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 이들은 선형 또는 분지형 또는 환형일 수 있지만 전형적으로 선형 또는 분지형일 것이다. 폴리실록산은 임의의 적합한 말단기를 가질 수 있고, 예를 들어, 이들은 트리알킬 종결, 알케닐디알킬 종결, 하이드록시디알킬 종결, 알콕시디알킬 종결될 수 있거나 또는 임의의 다른 적합한 말단기 조합으로 종결될 수 있다.
- [0036] 실리콘 폴리머는 추가로 폴리디메틸실록산, 알킬메틸폴리실록산, 알킬아릴폴리실록산, 하이드록실 관능성 실록산, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 기재된 바와 같은 취급 첨가제 조성물에 선택적으로 존재하는 분말의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 훈증 실리카, 카본블랙, 탄소 나노튜브, 다중-벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube), 탄소 섬유, 그래핀, 나노 다이아몬드, 나노 점토, 흑연, 다당류 나노 화합물, 나노 셀룰로스, 셀룰로스 나노 위스커, 층상화된 실리케이트, 보에마이트(boehmite), 수산화인회석 충전제, 보강하는 섬유 예컨대 나일론, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 유리 섬유, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0038] 분말의 특정 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 훈증 실리카, 카본블랙, 탄소 나노튜브, 다중-벽이 있는 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 그래핀, 나노 다이아몬드, 나노 점토, 흑연, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0039] 선택적인 분말은 0.01 내지 10000 μm, 대안적으로 0.01 내지 5000 μm, 대안적으로 0.01 내지 1000 μm, 대안적으로 0.01 내지 300 μm의 입자 크기를 가질 수 있고, 이것은 레이저 광 산란(예를 들어, ASTM D4464-15에 따름)의 수단에 의해 측정될 수 있다.
- [0040] 본 취급 첨가제 조성물 내 선택적인 분말은 하기에 논의된 실리콘 탄성중합체 베이스에서 논의된 다양한 충전제와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 일부 사례에서, 선택적인 분말은 하기에 논의된 실리콘 탄성중합체 베이스에서 논의된 다양한 충전제와 상이하다.
- [0041] 본 취급 첨가제 조성물은
- [0042] - 5.0 내지 50.0 %wt.의 양의 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 붕산 유도체,
- [0043] - 50.0 내지 95.0 %wt.의 양의 실리콘 폴리머,
- [0044] - 0.0 내지 30.0 %wt의 양의 선택적인 분말을 포함한다. 3가지 성분의 총량은 취급 첨가제의 임의의 조성물에서 100 % wt.이다.
- [0045] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 취급 첨가제 조성물을 생산하는 공정을 제공한다:
- [0046] 1) 모든 성분을 제공하는 단계;
- [0047] 2) 이들을 임의의 순서로 혼합하는 단계.
- [0048] 취급 첨가제 조성물은 균질한 점조도 생성물을 형성하기 위해 실온에서 성분을 함께 혼합함에 의해 생산될 수 있다. 이를 달성하기 위해 필요한 전단은 반죽 혼합기, 2 롤 밀, 3 롤 밀 또는 배합 압출기와 같은 장비에서 일어날 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이 붕산 유도체(들)의 양이 붕산 유도체(들)가 완전히 가용성이 되도록 하는 경우, 생성된 단일 상은 단지 충전제와 함께 균일하게 분포될 필요가 있다. 다른 경우에, 균질한 블렌드를 얻기 위해 3 롤 밀과 같은 고전단 혼합기를 사용해야 할 수도 있다.

- [0049] 본 취급 첨가제 조성물은 사용 전에 저장 동안 성분의 분리를 방지하기에 충분히 높은 점도를 가져야 한다. 점도는 실리콘 탄성중합체 베이스에 취급 첨가제 조성물을 분산시키는 것이 어려울 정도로 높지 않아야 한다. 본 조성물의 점도는 저장 동안 변할 수 있지만, 조성물이 사용될 때 조성물이 적절히 분산될 수 있는 한 중요하지 않다.
- [0050] 본 발명은 적어도 하나의 실리콘 탄성중합체 베이스 및 본 취급 첨가제 조성물을 포함하는 개질된 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물을 추가로 제공한다.
- [0051] 본 취급 첨가제 조성물은 현재 이용 가능한 일반적인 상업적 실리콘 탄성중합체 베이스의 취급 특성을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 그와 같은 베이스는 검 점조도의 폴리디오르가노실록산, 보강하는 충전제 및 선택적으로 항-크레페 노화 물질뿐만 아니라 수득한 경화된 실리콘 탄성중합체 물질의 열 노화, 영구압축변형률, 유체 저항, 화염 저항, 및 색상과 같은 특성을 변형시키기 위한 다른 선택적인 여러 가지의 성분을 포함한다.
- [0052] 제1의 전형적인 실리콘 탄성중합체 베이스는 하기를 포함한다:
- [0053] · 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 2개의 알케닐 기, 대안적으로 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 3개의 알케닐 기를 함유하는 오르가노폴리실록산, 또는 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 2개의 알케닐 기, 대안적으로 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 3개의 알케닐 기를 함유하는 오르가노폴리실록산의 상이한 유형의 혼합물;
- [0054] · 보강하는 충전제;
- [0055] · 선택적인 성분.
- [0056] 오르가노폴리실록산은 선형, 분지형 또는 수지성 폴리머일 수 있다.
- [0057] 오르가노폴리실록산에 존재하는 알케닐 기의 예는 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 사이클로헥세닐 및 헥세닐 기를 포함한다. 이들은 현수되거나 또는 말단에 있거나 또는 둘 모두 위치에 있을 수 있고, 즉, 이들은 오르가노폴리실록산의 임의의 실록시 단위 상에 존재할 수 있다.
- [0058] 25°C에서 오르가노폴리실록산의 점도는 전형적으로 가장 적절한 스펠들을 사용하여 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)에 따라 측정된 > 1000 Pa.s이다.
- [0059] 오르가노폴리실록산은 다른 관능기, 예컨대 페닐 기 또는 트리플루오로프로필 기를 함유할 수 있다.
- [0060] 오르가노폴리실록산은 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 2개의 알케닐 기, 대안적으로 분자 당 실리콘 원자에 결합된 적어도 3개의 알케닐 기를 함유하는 둘 이상의 오르가노폴리실록산의 혼합물일 수 있다.
- [0061] 오르가노폴리실록산의 예는 비닐디메틸실록시-말단차단된 디메틸실록산-비닐메틸실록산 공중합체, 비닐디메틸실록시-말단차단된 폴리디메틸실록산, 비닐메틸하이드록시실록시-말단차단된 디메틸실록산-비닐메틸실록산 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0062] 보강하는 충전제는  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 최대  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 방법에 의해 측정된 비표면적을 갖는 실리카일 수 있다. 실리카 충전제의 예는 침강 실리카(습식 실리카), 혼중 실리카(건식 실리카), 하소된 실리카, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 실리카 충전제 표면-처리된, 친수성 또는 소수성일 수 있다. 실리카는 그 표면에 알케닐 기를 함유할 수 있다.
- [0063] 위에서 기재된 바와 같이 베이스에 존재할 때 임의의 적합한 항-크레핑 제제가 이용될 수 있다. 항-크레핑 제제는 가장 적절한 스펠들로 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)을 사용하여 측정된 25°C에서 25 내지 500 mPa.s의 점도를 갖는 옥타메틸사이클로테트라실록산, 트리메틸실릴 종결된 폴리디오르가노실록산 유체, 가장 적절한 스펠들로 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)을 사용하여 측정된 25°C에서 25 내지 500 mPa.s의 점도를 갖는 디메틸하이드록시실릴 종결된 폴리디오르가노실록산 유체와 같은, 그것의 소수성을 증가시키기 위해 충전제를 처리하기 위해 사용될 수 있는 임의의 적합한 유체를 포함할 수 있다.
- [0064] 첨가제는 조성물의 의도한 용도에 따라 실리콘 베이스 조성물 또는 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물에 존재할 수 있다. 첨가제의 예는 전기 전도성 충전제, 열전도성 충전제, 실리카 충전제와 상이한 비-전도성 충전제, 가사 수명 증량제, 레올로지성 첨가제, 난연제, 안료, 윤활제, 집착 촉진제, 금형 이형제, 회석제, 용매, UV 광안정제, 살균제, 습윤제, 열 안정화제, 영구압축변형률 첨가제, 가소제, 등을 포함한다.
- [0065] 전기 전도성 충전제의 예는 금속 입자, 산화금속 입자, 금속-코팅된 금속 입자(예컨대 은 플레이팅된 니켈), 금

속 코팅된 비-금속 코아 입자(예컨대 은 코팅된 탈크, 또는 마이카 또는 석영) 및 이들의 조합을 포함한다. 금속 입자는 분말, 플레이크 또는 필라멘트, 및 혼합물 또는 이의 유도체의 형태일 수 있다.

- [0066] 열전도성 충전제의 예는 질화붕소, 알루미늄, 산화금속(예컨대 산화아연, 산화마그네슘 및 알루미늄 옥사이드), 흑연, 다이아몬드 및 혼합물 또는 이의 유도체를 포함한다.
- [0067] 윤활제의 예는 페닐 관능성 실록산(예컨대 디메틸메틸페닐 실록산, 디페닐 실록산), 및 기타 유사 프로필렌 글리콜로부터 선택될 수 있다.
- [0068] 비-전도성 충전제의 예는 석영 분말, 규조토, 탈크, 점토, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 중공 유리, 유리 섬유, 중공 수지 및 플레이팅된 분말, 및 혼합물 또는 이의 유도체를 포함한다. 본 조성물은 하소된 카올린 충전제 및/또는 석영 분말이 없을 수 있다.
- [0069] 가사 수명 증량제의 예는 트리아졸을 포함한다.
- [0070] 레올로지성 첨가제의 예는 알케닐 관능성 실리콘 수지를 포함한다.
- [0071] 난연제의 예는 알루미늄 3수화물, 염소화된 파라핀, 헥사브로모사이클로도데칸, 트리페닐 포스페이트, 디메틸메틸포스포네이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트 (브롬화된 트리스), 및 혼합물 또는 이의 유도체를 포함한다.
- [0072] 안료의 예는 산화철, 카본블랙, 및 혼합물 또는 이의 유도체를 포함한다.
- [0073] 윤활제의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 수지 분말, 흑연, 플루오르화된 흑연, 탈크, 질화붕소, 불소 오일, 실리콘 오일, 페닐 실리콘 오일, 몰리브덴 디설파이드, 및 혼합물 또는 이의 유도체를 포함한다.
- [0074] 접착 촉진제의 예는 실란 커플링제를 포함한다.
- [0075] 열 안정화제의 예는 세륨 수화물, 이산화티타늄, 바륨 지르코네이트, 산화철을 포함한다.
- [0076] 취급 첨가제 조성물은 적합한 촉매/경화 패키지와 혼합된 상기 언급된 실리콘 베이스를 포함하는 일반 상업적 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물의 취급 특성을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 그와 같은 스톱 조성물은 탄성중합체로의 조성물의 경화 이전에 상기 촉매 및 또는 경화 패키지와 함께 상기에 기재된 바와 같은 베이스를 포함한다.
- [0077] 제1 전형적인 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물은 과산화물 또는 상이한 유형의 과산화물들의 혼합물과 함께 본 명세서에서 전에 기재된 바와 같은 베이스를 포함할 수 있다.
- [0078] 과산화물은 실리콘 탄성중합체 조성물을 가황하기 위해 사용된 임의의 잘-알려진 상업적 과산화물일 수 있다. 사용된 유기 과산화물의 양은 경화 과정의 성질, 사용된 유기 과산화물 및 사용된 실리콘 탄성중합체 베이스에 의해 결정된다. 이들 고려사항들은 실리콘 탄성중합체의 당해 분야의 숙련자에게 잘-알려져 있다.
- [0079] 전형적인 유기 과산화물은 2,4-디클로로벤조일 과산화물, 벤조일 과산화물, 디터셔리부틸 과산화물, 디큐밀 과산화물, 및 2,5-비스(tert-부틸 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산이다.
- [0080] 제2 전형적인 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물은 하기를 포함할 수 있다:
- [0081] 적어도 2, 대안적으로 적어도 3 실리콘 결합된 수소 원자를 함유하는 오르가노수소 폴리실록산을 갖는 본 명세서 이전에 기재된 바와 같은 베이스, 및 하이드로실릴화 촉매.
- [0082] 오르가노수소폴리실록산은 하이드로실릴화 촉매의 활성 하에서 알케닐 기로 실리콘-결합된 수소 원자의 첨가 반응에 의해 적어도 2개의 알케닐 기를 함유하는 오르가노폴리실록산을 경화하기 위해 가교결합제로 작용한다.
- [0083] 오르가노수소폴리실록산은 비제한적으로 하기를 포함한다:
- [0084] (i) 트리메틸실록시-종결된 메틸수소폴리실록산,
- [0085] (ii) 트리메틸실록시-종결된 폴리디메틸실록산-메틸수소실록산,
- [0086] (iii) 디메틸수소실록시-종결된 디메틸실록산-메틸수소실록산 공중합체,
- [0087] (iv) 디메틸실록산-메틸수소실록산 환형 공중합체,
- [0088] (v)  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  단위 및  $\text{SiO}_{4/2}$  단위로 구성된 공중합체, 및

- [0089] (vi)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  단위,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  단위 및  $\text{SiO}_{4/2}$  단위로 구성된 공중합체.
- [0090] 하이드로실릴화 촉매는 백금 금속, 즉, 백금, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐 및 팔라듐으로부터 선택된 금속, 또는 이러한 금속의 화합물일 수 있다. 금속은 백금, 팔라듐, 및 로듐을 포함하지만, 백금 및 백금 화합물이 하이드로실릴화 반응에서 이들 촉매의 높은 활성 수준에 기인하여 바람직하다.
- [0091] 전형적인 하이드로실릴화 촉매의 예는 비제한적으로 백금 블랙, 다양한 고형 지지체 상의 백금, 클로로백금산, 클로로백금산의 알코올 용액, 및 액체 에틸렌성 불포화 화합물, 예컨대 올레핀 및 에틸렌성 불포화 실리кон-결합된 탄화수소 라디칼을 함유하는 오르가노실록산과 클로로백금산의 복합체를 포함한다. 에틸렌성 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 오르가노실록산과 클로로백금산의 복합체는 US 3,419,593에 기재되어 있다.
- [0092] 추가의 성분은 제1 전형적인 실리кон 탄성중합체 베이스에 대해 상기에 논의된 이들 중 임의의 하나 이상일 수 있다.
- [0093] 본 명세서에서 기재된 바와 같은 취급 첨가제의 조성물은 실리кон 탄성중합체 베이스 및 그것이 2가지 방식으로 분산된 실리кон 탄성중합체 스톱 조성물의 취급 품질을 개선시킨다. 베이스/스톱 조성물의 점도가 상승되어 수득한 개질된 베이스 또는 스톱 조성물이 보다 많은 "바디"를 가지고 취급 작업 동안 스트레치 및 유동하는 경향이 낮다는 점에서 취급하기가 보다 쉬운 물질을 제공한다. 그러나 개질된 베이스 또는 스톱 조성물의 높은 점도때문에, 이것을 나타내기 위해 전형적으로 사용된 측정은 하기 실시예에서 상세한 바와 같은 윌리엄스 가소성 (ASTM D-926-08에 따라 측정됨)이다. 베이스/스톱 조성물의 표면 "점성" 또는 점착성이 감소되고, 따라서 가공 및 취급 도중 베이스/스톱 조성물이 표면, 예컨대 용기, 가공 롤, 압출기 디스크 등에 점착하는 경향을 감소시킨다.
- [0094] 취급 제제를 본 명세서에서 기재된 바와 같은 베이스 또는 경화성 스톱 조성물 안으로 도입하는 과정은 이전에 기재된 취급 제제 및 실리кон 탄성중합체 베이스 함께 진단하여 개선된 취급 특성을 갖는 개질된 베이스 조성물 또는 스톱 조성물을 생성하는 단계를 포함한다. 진단은 일반적으로, 베이스를 유기 과산화물 가황제 또는 Si-H 함유 오르가노폴리실록산 및 Pt 기 촉매의 하이드로실릴화 경화 패키지 및 개질제, 예컨대 난연제 첨가제 및 착색 안료를 부가함에 의해 경화를 위해 준비된 경화성 스톱 조성물로 전환시키기 위해 또한 사용되는 2 롤 고무 밀 상에서 수행된다. 위에서 기재된 취급 제제 조성물은 베이스 및/또는 스톱 조성물 전반에 걸쳐 철저히 분산되어 있는 한 상기 성분을 혼합하는 공정 동안 임의의 시간에 첨가될 수 있다. 촉매/경화 패키지 및 다른 첨가제(존재하는 경우)에 앞서 취급 제제를 부가하는 것이 바람직한데, 이는 혼합되는 물질의 개선된 취급성 때문에 나머지 성분을 부가하는 것이 보다 쉬워지기 때문이다.
- [0095] 개질된 실리кон 탄성중합체 베이스 조성물을 제조하기 위해 실리кон 탄성중합체 베이스 조성물 안으로 위에서 기재된 바와 같은 취급 제제를 도입하기 위한 방법이 본 명세서에서 제공되고, 상기 방법은 적어도 하기의 단계를 포함한다:
- [0096] - (i) 적어도 하나의 실리кон 탄성중합체 베이스를 제공하는 단계; 및
- [0097] - (ii) 여기에 취급 첨가제 조성물을 부가하는 단계; 및
- [0098] - (iii) 혼합하는 단계.
- [0099] 하기의 추가의 단계와 함께 개질된 실리кон 탄성중합체 베이스 조성물을 제조하기 위한 상기 방법을 포함하는 경화성 실리кон 탄성중합체 스톱 조성물을 제공하는 방법이 본 명세서에서 또한 제공된다:
- [0100] - (iv) 단계 (ii) 이전, 이후, 또는 그 동안 베이스에 촉매/경화 패키지를 도입하고, 적절한 경우 단계 (iii)에 부가하여 혼합하는 단계.
- [0101] 상기 혼합 단계는 임의의 적합한 혼합 수단, 예컨대 3-롤 밀, 시그마 블레이드 혼합기, 빵 반죽 혼합기, 및 2-롤 밀에서, 경화 온도 미만, 즉, 전형적으로 < 50°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0102] 개질된 실리кон 탄성중합체 베이스는 그것의 최종 성분 중 단지 일부만 포함할 수 있다. 즉, 실리кон 탄성중합체 베이스는 취급 제제가 도입될 때 분자 당 실리кон 원자에 결합된 적어도 2개의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산, 보강하는 충전제, 및 추가 성분, 예컨대 안료 및 기타 동종의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 보강하는 충전제는 소수성을 부여하기 위해 전처리될 것이거나 또는 이것이 폴리머로 혼합되는 것을 보다 용이하게 하기 위해 항-크래핑 제제로 원위치에서 처리된다.

- [0103] 취급 첨가제 조성물은, 그것이 공정의 나머지 동안 철저하게 분산되는 한, 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물을 최종화하는 상기 공정 동안에 임의의 시간에서 첨가될 수 있다. 베이스 안으로 다른 (선택적인) 성분 및 촉매/경화 패키지 이전에 취급 첨가제 조성물을 부가하는 것이 바람직한데, 이는 혼합되는 물질의 개선된 취급성 때문에 나머지 성분을 부가하는 것이 보다 쉬워지기 때문이다. 과산화물이 실리콘 탄성중합체 베이스에 첨가되기 전, 또는 보강하는 충전제가 첨가되기 전에 폴리머 단독 안으로 취급 첨가제 조성물을 부가하는 것이 또한 적합할 수 있다.
- [0104] 실리콘 탄성중합체 베이스는 전형적으로 ASTM D-926-08에 따라 측정될 때 적어도 50mm/100의 윌리엄스 가소성을 초래하는 점도를 가질 수 있다. 보다 낮은 점도 베이스는 상이한 유형의 장비 상에서 일반적으로 혼합되고 이 과정에 의해 부여된 유형의 취급성 개선을 필요하지 않는다.
- [0105] 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물 또는 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물에서 취급 첨가제 조성물의 양은 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물/실리콘 탄성중합체 스톱 조성물의 중량을 기준으로 0.05 내지 10 % wt., 대안적으로, 0.1 내지 5 wt.%, 대안적으로 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물/실리콘 탄성중합체 스톱 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 2 wt.%, 대안적으로 실리콘 탄성중합체 베이스 조성물/실리콘 탄성중합체 스톱 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1 wt.%일 수 있다.
- [0106] 수득한 조성물은 사출 성형, 캡슐화 성형, 프레스 성형, 압출, 트랜스퍼 성형, 프레스 가황, 칼렌더링, 또는 블로우 성형에 의해 가공될 수 있다.
- [0107] 과산화물 촉매를 함유하는 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물은 원하는 정도까지 스톱을 가황시키기에 충분한 기간 동안 선택된 유기 과산화물 촉매의 활성화 온도 이상의 온도로 가열함에 의해 경화된다. 가열 전에, 스톱은 성형, 압출, 칼렌더링 또는 다른 이러한 성형 작업의 일반적인 단계에 의해 원하는 형상으로 형성될 수 있다. 그와 같은 단계 및 절차는 당업계에 잘-알려져 있다.
- [0108] 경화는 예를 들어 몰드에서 발생하여 성형된 실리콘 물품을 형성할 수 있다. 본 조성물은 예를 들어 물품을 형성하기 위해 사출 성형될 수 있거나, 본 조성물은 물품 주위 또는 기관 상에 사출 성형에 의해 과성형될 수 있다.
- [0109] 일 구현예에서, 본 발명은 경화성 실리콘 탄성중합체 스톱 조성물로부터 경화된 물품에 관한 것이다. 그와 같은 물품은 박막 막, 스위치 커버, 불꽃-플러그 커넥터, 전기 절연체, 단일-와이어 썸, 플러그 커넥터 썸, 자동차 성분, 예컨대 커넥터 썸 및 스파크 플러그 부츠, 전기 및 전자 부품, 예컨대 복사기의 롤에 사용될 수 있는 것들을 포함한다.
- [0110] 본 발명의 실리콘 탄성중합체 조성물의 경화로부터 수득된 경화된 물품은 기관에 대한 기계적 결합이 일어나는 복합 부품을 제공할 수 있다.
- [0111] 기관은 강성이거나 가요성일 수 있다. 기관의 예는 플라스틱 기관, 열가소성 기관, 금속 기관 및 텍스타일 기관을 포함한다.
- [0112] 본 취급 첨가제 조성물은 이들을 함유하는 실리콘 탄성중합체에서 회수될 수 있는 이점이 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0113] 본 발명은 또한 실리콘 탄성중합체 조성물용 취급 첨가제 조성물에서의 상기에 기재된 바와 같은 봉산 유도체의 사용을 제공한다. 이전에 논의된 바와 같이, 봉산 유도체는 보린산, 보론산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 적합한 특정 예는 비제한적으로 페닐보론산, 4-플루오로페닐보론산, 3,4-디플루오로페닐보론산, 3,4,5-트리플루오로페닐보론산, n-부틸보론산, 2-티에닐보론산, 1,4-페닐렌디보론산, 비스(펜타플루오로페닐)보린산, 디페닐보린산, 디메틸보린산, 비스(3,4-디메틸페닐)보린산, 보린산, B,B-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐) 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0114] **실시예**
- [0115] 달리 나타내지 않는 한 모든 가소성 측정은 ASTM D-926-08에 따른 윌리엄스 가소성 측정이다. 윌리엄스 가소성에 관한 모든 측정은 촉매화되지 않은 실리콘 고무 베이스 조성물 또는 취급 첨가제를 함유하는 개질된 실리콘 고무 베이스 조성물에 대해 착수되었다.
- [0116] **고무 베이스**

- [0117] 고무 베이스 1 - 낮은 경도계, (30 Shore A) 실리콘 검, OH-중결된 실리콘 유체, 실리카를 함유한다.
- [0118] 고무 베이스 2 - 높은 경도계 (70 Shore A), 고무 베이스 1에 비하여 증가된 양으로 실리콘 검, OH-중결된 실리콘 유체, 실리카를 함유한다.
- [0119] 고무 베이스 3: 터보 충전 호스(TCH)의 접착 강도 시험용 70 Shore A 실리콘 고무 베이스.
- [0120] **붕산 유도체**
- [0121] · 페닐보론산 CAS# 98-80-6
- [0122] · 4-플루오로페닐보론산 CAS# 1765-93-1
- [0123] · 3,4-디플루오로페닐보론산 CAS# 168267-41-2
- [0124] · 3,4,5-트리플루오로페닐보론산 CAS# 143418-49-9
- [0125] · n-부틸보론산 CAS# 4426-47-5
- [0126] · 트리부틸 보레이트 CAS# 688-74-4
- [0127] · 2-티에닐보론산 CAS# 6165-68-0
- [0128] · 1,4-페닐렌디보론산 CAS# 4612-26-4
- [0129] 달리 나타내지 않는 한, 베이스 및 취급 첨가제의 양은 중량%로 표시되고 점도 측정은 25℃에서 수행되었으며, 주어진 점도 값은 100,000 mPa.s 미만의 점도에 대해서는 ASTM D 1084 - 16 방법 B(컵/스핀들용)을 사용하여 이루어졌다. 100,000 mPa.s 점도 이상의 점도는 달리 나타내지 않는 한 10 S<sup>-1</sup> 전단 속도에서 ASTM D 4287 - 00(2014)(콘/플레이트)을 사용하여 결정된다.
- [0130] 취급 첨가제 조성물 및 비교 취급 첨가제 조성물은 하기 표 1에 표시된 성분을 혼련기 혼합기에서 혼합함에 의해 제조되었다. 붕산 유도체는 상기 목록에서 확인된 바와 같이 보린산 또는 보론산이었다.
- [0131] 취급 첨가제 조성물은 2 롤 밀 또는 혼련기 혼합기를 사용하여 고무 베이스와 조합될 수 있다.

**표 1**

| 성분                             | 비교 취급 첨가제<br>조성물 (% wt.) | 본 발명에 따른 취급 첨가제<br>조성물(% wt.) |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 대략 500,000(GPC)의 Mw 를 갖는 실리콘 검 | 23.80                    |                               |
| 30000 mPa.s 의 실리콘 유체           | 23.80                    | 23.80                         |
| PTFE 분말                        | 23.80                    | 23.80                         |
| 50 mPa.s 의 점도의 실리콘 유체          | 4.80                     | 4.40                          |
| 붕산                             | 23.80                    | -                             |
| 붕산 유도체                         | -                        | 48.00                         |
| 총 투여량                          | 100.00                   | 100.00                        |

[0132]

- [0133] 참조예 및 비교예 1이 제조되었다. 참조예는 100%의 고무 베이스 1이었고, 비교예 1은 표 1에 묘사된 비교 취급 첨가제 조성물을 0.2 중량%로 포함했다. 비교예 1 및 2는 하기 표 2에서 표시된 바와 같이 제조되었다. 참조 및 비교 1 베이스 조성물의 윌리엄스 가소성은 ASTM D-926-08에 따라 7일 기간에 걸쳐 표시된 바와 같이 주기적으

로 측정되었다.

**표 2**

|              | 참조예 1     | 비교예 1                           |
|--------------|-----------|---------------------------------|
| 고무 베이스 1     | 100%      | 99.8 %                          |
| 붕산           | 무(블랭크 샘플) | 붕산을 함유하는 0.2 % 비교<br>취급 첨가제 조성물 |
| 가소성 (mm/100) |           |                                 |
| 초기           | 156       | 169                             |
| 1 일          | 157       | 221                             |
| 3 일          | 162       | 240                             |
| 7 일          | 170       | 244                             |
| 가소성 증가?      |           | 예                               |
| CAS#         |           | 10043-35-3                      |

[0134]

[0135]

참조예에 비교하여, 비교예 1은 본 발명자가 위에서 기재된 바와 같이 대체하고자 하는 붕산의 존재에 크게 기 인하여 윌리엄스 가소성에서 유의미한 증가를 나타냈다는 것을 알 수 있다. 가소성 결과가 증가한 경우, 점착성 이 줄어들었다는 것도 또한 주목했다.

[0136]

**실시예 1 내지 6: 고무 베이스 1 내 붕산 유도체 - 낮은 듀로 - 표 3**

[0137]

실시예 1 내지 6은 각각 상이한 붕산 유도체를 함유하는 6개 취급 첨가제 조성물(HA)을 비교한다. 취급 첨가제 조성물은 표 2에서 설명된 바와 같이 양을 변화시키며 실리콘 고무 베이스 1에 혼입되었다. 각각의 실시예 1 내 지 6에서 사용하기 위해 선택된 선정된 붕산 유도체가 또한 표 2에 표시되어 있다. 다시, 윌리엄스 가소성 값은 하기 표 3에서 볼 수 있듯이 ASTM D-926-08에 따라 7일 기간에 걸쳐 주기적으로 결정되었다.

**표 3**

|                 | 실시예 1      | 실시예 2       | 실시예 3          | 실시예 4             | 실시예 5      | 실시예 6      |
|-----------------|------------|-------------|----------------|-------------------|------------|------------|
| 고무 베이스 1 (wt.%) | 99.5%      | 99.5%       | 99.5%          | 99.5%             | 99.5%      | 99.01%     |
| HA 의 양 (wt. %)  | 0.5%       | 0.5%        | 0.5%           | 0.5%              | 0.5%       | 0.99%      |
| HA 내 봉산 유도체     | 페닐보론산      | 4-플루오로페닐보론산 | 3,4-디플루오로페닐보론산 | 3,4,5-트리플루오로페닐보론산 | n-부틸보론산    | 트리부틸보레이트   |
| 가소성 (mm/100)    |            |             |                |                   |            |            |
| 초기              | <b>230</b> | <b>205</b>  | <b>225</b>     | <b>223</b>        | <b>223</b> | <b>235</b> |
| 1 일             | <b>218</b> | <b>215</b>  | <b>222</b>     | <b>202</b>        | <b>224</b> | <b>259</b> |
| 3 일             | <b>215</b> | <b>226</b>  | <b>224</b>     | <b>209</b>        | <b>220</b> | <b>258</b> |
| 7 일             | <b>215</b> | <b>214</b>  | <b>217</b>     | <b>202</b>        | <b>215</b> | <b>255</b> |
| 참조예에 대해 가소성 증가? | 예          | 예           | 예              | 예                 | 예          | 예          |
| CAS#            | 98-80-6    | 1765-93-1   | 168267-41-2    | 143418-49-9       | 4426-47-5  | 688-74-4   |

[0138]

[0139] 윌리엄스 가소성은 순수한 고무 베이스 1에 상응하는 참조예에 비교할 때 전체적으로 증가했다.

[0140] **비교예 2 내지 5: 고무 베이스 1 - 낮은 듀로 - 표 4**

[0141] 비교예 2 내지 5는 가소성을 증가시키지 않는 대안적인 취급 첨가제, 예컨대 펜타에리트리톨, 25 무니 단위(MU) 점도의 FKM 검, 10MU 점도의 FKM 검, 및 PTFE를 검토한다.

표 4

|                 | 비교예 2         | 비교예 3                        | 비교예 4                         | 비교예 5                     |
|-----------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 고무 베이스 1        | 99.01%        | 99.01%                       | 99.01%                        | 99.01%                    |
| 대안적인 취급 첨가제     | 0.99% 펜타에리트리톨 | 0.99% 2605 (FKM 검, 25 MU 점도) | 0.99% A-100 (FKM 검, 10 MU 점도) | 0.99% MP1000 (~10um PTFE) |
| 가소성 (mm/100)    |               |                              |                               |                           |
| 초기              |               | 156                          | 156                           | 154                       |
| 1 일             |               |                              |                               |                           |
| 3 일             |               |                              | 162                           | 159                       |
| 7 일             | 160           | 160                          | 167                           | 162                       |
| 참조예에 대해 가소성 증가? | 거의 없음         | 거의 없음                        | 거의 없음                         | 거의 없음                     |

[0142]

[0143]

이들 취급 조성물의 어느 것도 상기에 따른 실시예와 같은 양호한 효과를 가지지 않음을 알 수 있다.

[0144]

참조예 2는 임의의 취급 첨가제가 없는 고무 베이스 2이다. 비교예 6은 0.1 %의 붕산을 함유한다. 가소성은 비교예 6에 비해 증가된다.

표 5

|              | 참조예 2  | 비교예 6      |
|--------------|--------|------------|
| 고무 베이스 2     | 100%   | 99.9%      |
| 붕산 (BA)      | 블랭크 샘플 | 0.1% 붕산    |
| 가소성 (mm/100) |        |            |
| 초기           | 375    | 391        |
| 1 일          | 386    | 743        |
| 3 일          | 396    | 855        |
| 7 일          | 422    | 865        |
| 가소성 증가?      |        | 예          |
| CAS#         |        | 10043-35-3 |

[0145]

[0146]

실시예 7 내지 11: 고무 베이스 2 내 붕산 유도체 - 높은 듀로 - 표 6

[0147]

실시예 7 내지 11은 표 6에 설명된 바와 같이 다양한 양으로 고무 베이스 2에 사용된 5개의 상이한 붕산 유도체

를 검토한다.

**표 6**

|              | 실시예 7       | 실시예 8                    | 실시예 9         | 실시예 10        | 실시예 11            |
|--------------|-------------|--------------------------|---------------|---------------|-------------------|
| 고무 베이스 2     | 99.8%       | 99.8%                    | 99.8%         | 99.8%         | 99.8%             |
| 붕산(BA) 대안체   | 0.2 % 페닐보론산 | 0.2 % 3,4,5-트리플루오로 페닐보론산 | 0.2% n-부틸 보론산 | 0.2% 2-티에닐보론산 | 0.2 % 1,4-페닐렌디보론산 |
| 가소성 (mm/100) |             |                          |               |               |                   |
| 초기           | <b>582</b>  | <b>448</b>               | <b>612</b>    | <b>628</b>    | <b>518</b>        |
| 1 일          | 800         | 750                      | 643           | 682           | 748               |
| 3 일          | 812         | 820                      | 708           | 708           | 825               |
| 7 일          | 855         | 830                      | 765           | 727           | 829               |
| 가소성 증가?      | 예           | 예                        | 예             | 예             | 예                 |
| CAS#         | 98-80-6     | 143418-49-9              | 4426-47-5     | 6165-68-0     | 4612-26-4         |

[0148]

[0149]

가소성은 순수한 고무 베이스 2에 상응하는 참조예 2에 비교될 때 전체적으로 증가된다. 가소성 증가는 붕산 기반인 비교예 8에 대해서보다 더 높다.

[0150]

**비교예 7 내지 11: 고무 베이스 2 - 높은 듀로 - 표 7**

[0151]

비교예 9 내지 11은 가소성을 증가시키지 않는 대안적인 취급 첨가제, 예컨대 25MU 점도의 FKM 검, 175MU 점도의 FKM 검, PTFE를 검토한다.

**표 7**

|              | 비교예 7                        | 비교예 8                           | 비교예 9                     |
|--------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 고무 베이스 2     | 99.01%                       | 99.01%                          | 99.01%                    |
| 대안적인 취급 첨가제  | 0.99% 2605 (FKM 검, 25 MU 점도) | 0.99% 2602-3 (FKM 검, 175 MU 점도) | 0.99% MP1000 (~10um PTFE) |
| 가소성 (mm/100) |                              |                                 |                           |
| 초기           | 375                          | 375                             | 370                       |
| 1 일          | 419                          | 387                             | 378                       |
| 3 일          | 480                          | 409                             | 415                       |
| 7 일          | 545                          | 426                             | 415                       |
| 가소성 증가?      | 조금 증가                        | 거의 없음                           | 거의 없음                     |

[0152]

[0153]

**실시예 12 및 비교예 10: 결합 강도**

- [0154] 실시예 12는 상업적 플루오로실리콘 고무 베이스와 결합하도록 설정된 (다른 성분 중에 48%wt 페닐보론산을 포함하는 취급 첨가제 조성물로부터) 0.4 % 페닐보론산을 함유하는 실리콘 고무 베이스 3을 사용한다. 결합 강도는 0.67 N/mm(HCR/FSR)에서 측정되었다. 테스트 방법: 실시예 12 및 비교예 10에서 제조된 샘플은 50 mm/분의 크로스헤드 속도에서 Inston 인장계를 사용하여 180° 박리 시험을 거쳤다.
- [0155] 비교예 10은 상업적 플루오로실리콘 고무 베이스와 결합하도록 설정된 (다른 성분 중에 23.8%wt 붕산을 포함하는 비교 취급 첨가제 조성물로부터) 0.2 % 붕산을 함유하는 실리콘 고무 베이스 3을 사용한다. 결합 강도는 0.71 N/mm(HCR/FSR)에서 상기에 기재된 바와 동일한 테스트 방법을 사용하여 측정되었다.
- [0156] 이 테스트는 결합 강도가 붕산을 함유하는 취급 첨가제 조성물에 비교될 때 본 발명에 따른 취급 첨가제 조성물에 대해 동등하다는 것을 나타낸다.