



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0120484
(43) 공개일자 2009년11월24일

(51) Int. Cl.

C03C 27/12 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7019128

(22) 출원일자 2008년02월21일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년09월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/002304

(87) 국제공개번호 WO 2008/103419
국제공개일자 2008년08월28일

(30) 우선권주장
60/891,165 2007년02월22일 미국(US)
61/007,418 2007년12월12일 미국(US)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

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

(72) 별명자

조후, 비즈홍

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 매리어트 코트
1212

페어뱅크, 칼, 앤런

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 실번 레이크 300
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박경재

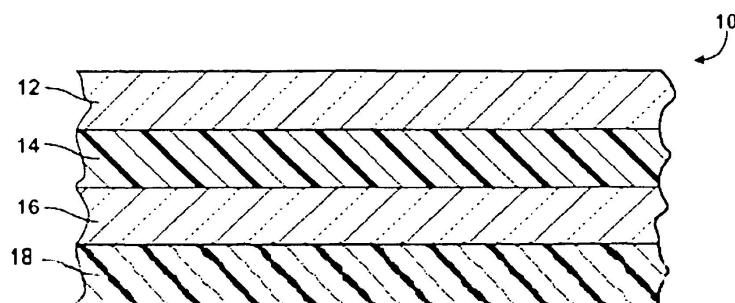
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 우수한 내화성과 내충격성을 갖는 복합체 물품과 그 제조 방법

(57) 요 약

본 발명에 따른 복합체 물품은, 제 1 유리층, 실리콘층, 제 2 유리층 및 유기층을 포함한다. 실리콘층은 제 1 유리층에 인접하게 배치된다. 실리콘층은 경화된 조성물을 포함한다. 제 2 유리층은 실리콘층에 인접하게 배치되고, 상기 제 1 유리층과 실질적으로 평행하게 이격되어 배치된다. 유기층은 경화된 유기 조성물을 포함한다. 제 1 유리층과 상기 제 1 유리층에 인접하게 배치된 중합체층을 포함하는 복합체 물품의 제조 방법은, 이중-구획 챔버를 제공하는 단계를 포함한다. 상기 챔버는 중합체 분리기에 의해 분리된 제 1 구획과 제 2 구획을 포함한다. 상기 분리기는 구획 사이의 압력차를 통해 조종될 수 있다. 압력은 중합체 분리기에 의해 실리콘층과 제 1 유리층 중 적어도 하나에 가해진다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

타블러, 레이먼드, 리

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 우드베리 코트
5703

그리어, 나단, 피.

미국, 미시간 48623, 프리랜드, 스코트 로드 11938

특허청구의 범위

청구항 1

복합체 물품으로서,

제 1 유리층과,

상기 제 1 유리층에 인접하게 배치되고, 경화 실리콘 조성물을 포함하는 실리콘층과,

상기 실리콘층에 인접하게 배치되고, 상기 제 1 유리층으로부터 이격되고 실질적으로 평행한 제 2 유리층과,

상기 제 2 유리층에 인접하게 배치되고, 상기 실리콘층으로부터 이격되고 실질적으로 평행하며, 경화 유기 조성물을 포함하는 유기층을

포함하는, 복합체 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 실리콘층은 섬유 강화제를 포함하는 강화 실리콘층으로 추가 정의되는, 복합체 물품.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 섬유 강화제는 상기 경화 실리콘 조성물로 함침되는, 복합체 물품.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 하이드로실릴화-경화 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 복합체 물품.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 축합-경화 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 복합체 물품.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 미립자 형태의 무기 충전제를 더 포함하는, 복합체 물품.

청구항 7

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 복합체 물품.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은 상기 경화 실리콘 조성물을 상기 제 1 유리층에 부착하기 위해 경화하기 전 적어도 하나의 작용기를 포함하는, 복합체 물품.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 적어도 하나의 작용기는, 실란올기, 알콕시기, 에폭시기, 실리콘 하이드라이드기, 아세톡시기, 및 이들의 조합물의 그룹으로부터 선택되는, 복합체 물품.

청구항 10

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘층과 상기 제 1 유리층 사이에 배치된 접착층을 더 포함하는, 복합체 물품.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 접착층은 규소계 접착제를 포함하는, 복합체 물품.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기층과 상기 제 2 유리층 사이에 배치된 접착층을 더 포함하는, 복합체 물품.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 유기 조성물은 유기 중합체를 포함하는, 복합체 물품.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 유기 중합체는, 폴리카보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리비닐 아크릴레이트, 폴리비닐 부티레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설론 및 이들의 조합물의 그룹으로부터 선택되는, 복합체 물품.

청구항 15

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 상기 유기 중합체는 상기 유기층의 총 중량을 기준으로 적어도 20중량%의 양으로 상기 경화된 유기 조성물 중에 존재하는, 복합체 물품.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기층에 인접하게 배치되고, 상기 제 2 유리층으로부터 이격되고 실질적으로 평행하게 배치된 제 3 유리층을 더 포함하는, 복합체 물품.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM E 119-05a, ASTM E 2010-01, 및 ASTM E 2074-00 중 적어도 하나에 따라 적어도 20분의 내화 등급(fire rating)을 갖는, 복합체 물품.

청구항 18

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, ANSI Z26.1에 따라 적어도 6피트의 높이로부터 강하된 5파운드 강철구의 충격을 견디는, 복합체 물품.

청구항 19

제 1 유리층과 상기 제 1 유리층에 인접하게 배치된 중합체층을 포함하는 복합체 물품을 제조하는 방법으로서, 구획 사이의 압력차를 통해 챔버 내에서 조작할 수 있는 중합체 분리기(polymeric separator)에 의해 분리되는 제 1 구획과 제 2 구획을 갖는 이중-구획 챔버(dual-compartment chamber)를 제공하는 단계와, 상기 제 1 구획 내에 상기 제 1 유리층을 배치하는 단계와, 상기 제 1 유리층에 인접하게 상기 중합체층을 배치하는 단계와, 상기 중합체 분리기로 상기 중합체층과 상기 제 1 유리층 중 적어도 하나에 압력을 가하는 단계를 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 기계적인 압력을 가하는 단계는 상기 제 1 챔버와 상기 제 2 챔버 사이에 압력차를 생성하는 단계를 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 압력차를 생성하는 단계는 상기 제 1 챔버를 진공화하는 단계를 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 22

제 19항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 기계적 압력을 가하는 단계 전에 상기 제 2 챔버를 진공화시키는 단계를 더 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 제 2 챔버 내의 진공을 유지하면서 상기 제 1 챔버를 진공화시키는 단계를 더 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 24

제 19항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 챔버에 가열 요소를 제공하는 단계를 더 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, 중합체 분리기로 상기 중합체층과 상기 제 1 유리층 중 적어도 하나에서 압력을 유지하면서 상기 가열 요소로 상기 복합체 물품을 가열하는 단계를 더 포함하는, 복합체 물품 제조 방법.

명세서

기술 분야

- <1> 이 특허 출원은, 2007년 2월 22일과 2007년 12월 12일에 각각 출원된 미국 특허 출원 번호 제 60/891,165호와 제 61/007,418호의 우선권과 모든 이권을 청구한다.
- <2> 본 발명은, 일반적으로 우수한 충격 강도와 내화성을 갖는 복합체 물품에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 복합체 물품에 내충격성과 내화성을 제공하는 층을 갖는 복합체 물품에 관한 것이다.

배경기술

- <3> 방화 유리(Fire-rated glass)와 창유리(window)는, 화재, 연기 또는 뜨거운 열기가 건물을 통해 전파되는 것을 방지하거나, 오븐과 같은 공간 내에 열 또는 화염을 잡아두도록, 소비자 설비와 자동차 산업뿐만 아니라, 주거용, 상업용 및 산업용 건설 산업에 사용하기 위한 것으로 공지되어 있다. 방화 유리와 창유리는 일반적으로 30, 60, 90, 또는 120분으로 등급이 정해지는데, 이는 시동으로부터 30분 후 843°C, 60분 후 926°C, 120분 후 1010°C, 및 240분 후 1093°C의 노출 온도가 되는 미리 한정된 화재 조건에 방화 유리와 창유리가 노출될 때 방화 유리와 창유리가 고장나는데 걸리는 시간에 좌우된다. 예를 들어, 30분 등급의 방화 유리창은, 유리창이 30분 이상 미리 한정된 상기 화재 조건에 노출될 때 고장이 난다. 고장의 가능한 측정은, 화염의 침투, 유리 또는 창유리로부터 일정한 거리에서 화재 조건에 직접 노출되지 않은 유리 또는 창유리의 면(즉, 유리 또는 창유리의 노출되지 않은 면)에서 코튼볼(cotton ball)에 불을 붙일 수 있는 고온 가스의 방출, 유리 또는 창유리의 노출되지 않은 면에 나타나고 여기서 지속되는 화염(외부 면의 온도는 조건을 초과), 또는 호스 스트립 충격에 의한 유리 또는 창유리의 붕괴를, 특별한 지리적 위치에서 특별한 등급의 명세에 따라 허용하는 관통 구멍(through-hole)을 포함할 수 있다.
- <4> 충분한 방화 등급을 갖는 방화 유리창을 개발하기 위해 많은 작업이 수행되었다. 방화 유리창은 일반적으로 종래의 유리층과 유리에 내화성을 제공하는 층을 포함하는 일련의 층으로 형성된다. 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 서로 다른 많은 재료가 사용되었지만, 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용된 많은 재료가 단점을 갖는다. 예를 들어, 탄소계 물질, 특히 물질 내 모든 분자의 총중량을 기준으로 50중량부 이상의 탄소를 갖는 탄소계 물질이 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용될 때, 상기 물질은 결과적으로 과도한 양의 연기와 독성 가스를 방출하게 될 것이다.
- <5> 주로 탄소계 물질이 사용되는 경우와 비교하여 많은 연기와 독성 가스를 방출하지 않을 다른 비탄소계 물질은 또한 내화성을 제공하는 층을 위해 사용되어 왔다. 예를 들어, 무기 규소계 물질들이 상기 방화 유리창 내에 내화성을 제공하는 층에 사용되어 왔다. 상기 방화 유리창에 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용된 무기 규소계 물질의 특정한 예들은, Gelderie 등의 미국 특허 제 6,159,606호에 기재된 알칼리 금속 폴리실리케이트, Mennig 등의 미국 특허 제 5,716,424호에 기재된 실리케이트의 가수분해와 축합을 통해 얻어진 조성물, 및 독일 특허 출원 제 2826261호에 기재된 실리콘 엘라스토머를 포함한다. 무기 규소계 물질은 까맣게 타더라도, 상기 무기 규소계 물질은 주로 탄소계 물질과 비교하여 연기와 독성 가스를 적게 생산한다. 그러나, 규소계 물질로부터

터 형성된 층들을 포함하여 기존의 방화 유리창은 제조가 극히 노동 집약적이고, 무겁고, 때로 가열 하에 파손되면 구조적 통합성을 불충분하게 유지할 수 있다. 보다 구체적으로, 일단 열로 인해 방화 유리창이 부서지면, 상기 방화 유리창은 기계적으로 파손되기 쉽다. 방화성 또는 내화성을 투명한 물품이 사용되는 경우 다른 용도에 대해 유사한 결점이 존재한다. 그 예는 방화 등급 문과 커튼 벽을 포함한다.

<6> 기존 방화 유리와 유리창의 결점으로 인해, 중량이 더 가볍고, 제조가 용이하며, 가열 하에 복합체 물품의 파손 후에도 우수한 구조 통합성을 유지하는 우수한 충격 강도와 내화성을 갖는 복합체 물품을 제공하는 것이 유리할 것이다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명은, 제 1 유리층, 실리콘층, 제 2 유리층 및 유기층을 포함하는 복합체 물품을 제공한다. 실리콘층은 제 1 유리층에 인접하게 배치되어 있다. 실리콘층은 경화된 실리콘 조성물을 포함한다. 제 2 유리층은 실리콘층에 인접하고, 제 1 유리층으로부터 이격되고 실질적으로 평행하게 배치되어 있다. 유기층은 제 2 유리층에 인접하고, 실리콘 층으로부터 이격되고 실질적으로 평행하게 배치되어 있다. 유기 층은 경화된 유기 조성물을 포함한다.

<8> 본 발명은 또한 제 1 유리층과 상기 제 1 유리층에 인접하게 배치된 중합체층을 포함하는 복합체 물품을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법을 위해, 이중-구획 챔버(dual-compartment chamber)가 제공된다. 챔버는 중합체 분리기(polymeric separator)에 의해 분리된 제 1 구획과 제 2 구획을 포함한다. 분리기는 구획 사이의 압력차를 통해 챔버 내에서 조종할 수 있다. 제 1 유리층은 제 1 구획 내에 배치된다. 실리콘층은 제 1 유리층에 인접하게 배치된다. 압력은 중합체 분리기에 의해 실리콘층과 제 1 유리층 중 적어도 하나에 가해진다.

<9> 상기 복합체 물품에서 실리콘층과 유기층 모두의 존재로 인해, 복합체 물품은 우수한 내화성과 우수한 충격 강도의 조합을 나타낸다. 또한, 실리콘층의 존재로 인해, 복합체 물품은 우수한 구조적 통합성을 유지하고, 열로 인해 창유리를 통해 균열이 일어난 후에도 붕괴에 저항한다. 이와 같이, 본 발명의 복합체 물품은 종래 기술의 복합체 물품으로는 가능하지 않은, 우수한 충격 강도 외에 우수한 내화성을 필요로 하는 로드-베어링(load-bearing) 용도에 적합할 수 있다.

<10> 복합체 물품의 제조 방법에 관하여, 이중-구획 챔버의 사용은 구획을 분리하는 중합체 분리기에 의해, 두 개의 구획 사이의 압력을 단지 변화시켜 중합체 분리기를 통해 압력의 인가를 가능하게 하고, 이는 제조된 복합체 물품의 가공 효율성과 일정한 품질을 제공한다. 구획 사이의 압력차를 통해 중합체 분리기를 조종하는 능력을 아래 더욱 상세히 개시된 다른 가공 이점을 제공한다.

실시 예

<15> 도면을 참조하면, 동일한 번호는 여러 도면 전반에서 대응하는 부분을 나타내고, 복합체 물품은 도 1에서 일반적으로 10으로 도시된다. 복합체 물품(10)은 우수한 충격 강도 및 우수한 내화성을 갖고, 화재, 연기 또는 뜨거운 열기가 건물을 통해 전파되는 것을 방지하거나, 오븐과 같은 공간 내에 열 또는 화염을 잡아두도록 소비자 설비와 자동차 산업뿐만 아니라 주거용, 상업용 및 산업용 건설 산업에 유용하다. 본 발명의 복합체 물품(10)은 또한 우수한 충격 강도를 필요로 하는 용도에 적합할 수 있고, 이는 복합체 물품(10)에 관한 다음 추가 설명을 참조하여 인지될 것이다.

<16> 복합체 물품(10)은 유리로 형성된 제 1 유리층(12)을 포함한다. 제 1 유리층(12)은 일반적으로 적어도 약 80%의 높은 투명도를 갖지만, 약 80% 미만의 투명도를 갖는 유리층은 본 발명의 목적에 또한 적합할 수도 있는 것으로 인식되어야 한다. 상기 제 1 유리층(12)은 종래 창유리에 전형적인 내마모성과 내긁힘성을 제공한다.

<17> 제 1 유리층(12)을 형성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 유리의 특정한 예는, 일반의 실리카계 유리 또는 탄소계 중합체를 포함한다. 일반의 실리카계 유리의 한 가지 특정한 예는 소다-석회-실리카 유리이다.

<18> 제 1 유리층(12)은 창유리 층을 형성하기 위해 당업계에 공지된 임의의 방법을 통해 형성될 수 있다. 일반적으로, 제 1 유리층(12)은 플로트 유리이고, 이는 플로트 공정을 통해 형성된다. 상기 유리는 당업계에 공지된 방법에 의해 어닐링, 열 강화, 또는 화학적으로 또는 열로 탬퍼링될 수 있다. 임의의 공지된 공정을 통해 형성된 임의의 유형의 유리가 본 발명의 목적에 적합할 수 있음이 인식되어야 한다.

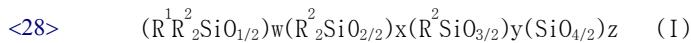
<19> 제 1 유리층(12)은 일반적으로 약 0.002 내지 약 1인치, 일반적으로 약 0.125인치의 두께를 갖는다. 상기 제 1 유리층(12)의 특정 두께는 상기 복합체 물품(10)이 의도하는 특정 용도에 의존한다. 예를 들어, 로드 베어링 용

도 또는 복합체 물품(10)이 상당한 블런트 포스(blunt force)를 견디는 것이 바람직할 수 있는 용도에 대해, 상기 제 1 유리층(12)은 장식 용도보다 더 큰 두께를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 복합체 물품(10)은 로드 베어링 용도에 사용하는 것에 제한되지 않음이 인식되어야 한다.

- <20> 복합체 물품(10)은 실리콘층(14)을 더 포함한다. 실리콘층(14)은 아래 더욱 상세히 기재되는 바와 같이 복합체 물품(10)에 우수한 내화성을 제공한다. 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)에 인접하게 배치된다. 일 실시예에서, 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)에 직접 접착되고, 즉, 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)과 직접 접촉되어 있다. 다른 실시예에서, 접착층(20)은 실리콘층(14)과 제 1 유리층(12) 사이에 배치된다. 실리콘층(14) 및 제 1 유리층(12)이 접착되는 방식은 아래 더욱 상세히 기재된다.
- <21> 실리콘층(14)은 경화 실리콘 조성물을 포함한다. 일 실시예에서, 실리콘층(14)은 상기 경화 실리콘 조성물 외에 섬유 강화제를 포함하는 강화 실리콘층(14)으로 추가 정의된다. 상기 실리콘층(14)이 섬유 강화제를 포함하는 경우, 섬유 강화제는 상기 경화 실리콘 조성물로 채워지고, 즉, 상기 강화 실리콘층(14)은 섬유 강화제와 경화 실리콘 조성물을 포함하는 단일층이다.
- <22> 실리콘층(14)은, 실리콘층(14)이 연소 중 충분히 낮은 수준의 연기와 독성 가스를 방출하는 것을 보장하기 위해 실리콘층(14)의 총중량을 기준으로 일반적으로 약 50중량부 미만의 탄소, 더욱 일반적으로 약 35중량부 미만의 탄소를 갖는다.
- <23> 일 실시예에서, 상기 경화 실리콘 조성물은 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물로 추가 정의된다. 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은, (A) 실리콘 수지와 (B) 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 평균적으로 갖는 유기규소 화합물의 반응 생성물을, (C) 촉매량의 히드로실릴화 촉매의 존재 하에서 포함한다. 당업계에 공지된 임의의 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 본 발명의 목적에 적합할 수 있지만, 몇몇 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 다른 것들보다 더 적합할 수 있다. 보다 구체적으로, 몇몇 실리콘 수지(A)는 다른 것보다 더 적합할 수 있다.
- <24> 실리콘 수지(A)는 일반적으로 규소 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 실리콘 수지(A)는 일 반적으로 $R^2SiO_{3/2}$ 유니트(즉, T 유니트) 및/또는 $SiO_{4/2}$ 유니트(즉, Q 유니트)를, $R^1R^2SiO_{1/2}$ 유니트(즉, M 유니트) 및/또는 $R^2SiO_{2/2}$ 유니트(즉, D 유니트)와 함께 포함하는 공중합체로서, 상기 식에서 R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 그룹 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹이고, 이를 모두 지방족 불포화 그룹이 없으며, R^2 는 R^1 , 알케닐 그룹, 또는 수소인 공중합체이다. 예를 들어, 상기 실리콘 수지는 DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "지방족 불포화 그룹이 없는"이라는 용어는, 하이드로카르빌 또는 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹이 지방족 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하지 않음을 의미한다.
- <25> R^1 로 나타낸 상기 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 그룹 및 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹은 더욱 일반적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3 탄소 원자를 함유하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹은 분자 또는 미분자된 구조를 가질 수 있다. R^1 로 나타낸 하이드로카르빌 그룹의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 테실과 같은 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실과 같은 사이클로알킬 그룹; 페닐 및 나프틸과 같은 아릴 그룹; 툴릴 및 크실릴과 같은 아랄킬 그룹; 및 벤질 및 페네틸과 같은 아랄킬 그룹을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. R^1 로 나타낸 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 디클로로페닐, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <26> R^2 로 알케닐 그룹은 실리콘 수지(A) 내에서 동일하거나 또는 상이할 수 있는 것으로, 일반적으로 2 내지 약 10 개의 탄소 원자, 더욱 일반적으로 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐, 및 옥테닐로 예시되지만, 이에 제한되지 않는다. 일 실시예에서, R^2 는 우세하게는 알케닐 그룹이다. 상기 실시예에서, 일반적으로 상기 실리콘 수지에서 R^2 로 나타낸 그룹의 적어도 약 50몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 65몰%, 가장 일반

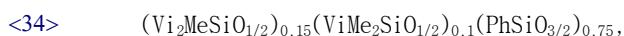
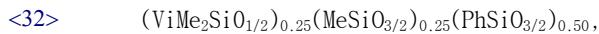
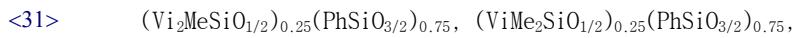
적으로 적어도 약 80몰%는 알케닐 그룹이다. 본원에 사용된 바, R^2 중의 알케닐 그룹의 몰%는 수지 내의 R^2 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 내의 규소 결합 알케닐 그룹의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다. 다른 실시예에서, R^2 는 우세하게는 수소이다. 상기 실시예에서, 상기 실리콘 수지에서 R^2 로 나타낸 그룹의 일반적으로 적어도 약 50몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 65몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 80몰%는 수소이다. R^2 중의 수소의 몰%는 상기 수지 내의 R^2 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 내의 규소 결합 수소의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.

<27> 제 1 실시예에 따라, 실리콘 수지(A)는 다음 화학식을 갖는다:



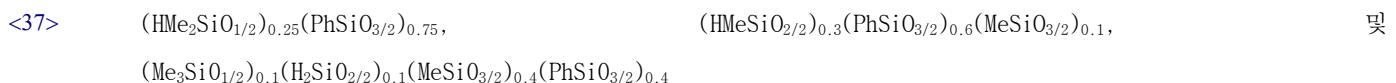
<29> 상기 화학식(I)에서, R^1 및 R^2 는 상기 기재되고 예시된 바와 같고, w , x , y , 및 z 는 몰 분율이다. 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)는 평균적으로 문자당 적어도 2개의 규소 결합 알케닐 그룹을 갖는다. 보다 구체적으로, 첨자 w 는 일반적으로 0 내지 약 0.9, 더욱 일반적으로 약 0.02 내지 약 0.75, 가장 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.3의 값을 갖는다. 첨자 x 는 일반적으로 0 내지 약 0.9, 더욱 일반적으로 0 내지 약 0.45, 가장 일반적으로 0 내지 약 0.25의 값을 갖는다. 첨자 y 는 일반적으로 0 내지 약 0.99, 더욱 일반적으로 약 0.25 내지 약 0.8, 가장 일반적으로 약 0.5 내지 약 0.8의 값을 갖는다. 첨자 z 는 일반적으로 0 내지 약 0.85, 더욱 일반적으로 0 내지 약 0.25, 가장 일반적으로 0 내지 약 0.15의 값을 갖는다. 또한, 비율 $y+z/(w+x+y+z)$ 는 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.99, 더욱 일반적으로 약 0.5 내지 약 0.95, 가장 일반적으로 약 0.65 내지 약 0.9이다. 또한, 비율 $w+x/(w+x+y+z)$ 는 일반적으로 약 0.01 내지 약 0.90, 더욱 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.5, 가장 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.35이다.

<30> R^2 가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)의 특정한 예는 다음 식을 갖는 수치들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:



<35> 상기 식들에서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 화학식(I)에 대해 상술한 바의 w , x , y , 또는 z 에 대응하는 몰분율을 나타낸다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<36> R^2 가 우세하게 수소인 경우, 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)의 특정한 예는 다음 식을 갖는 수치들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

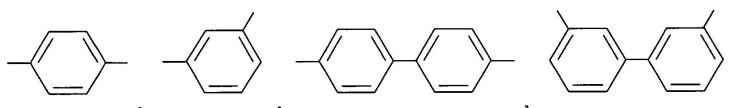


<38> 상기 식들에서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰분율을 나타낸다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

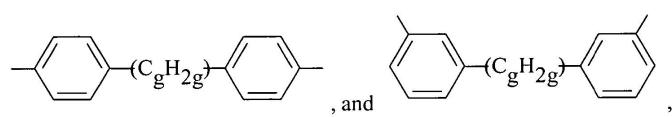
<39> 화학식(I)로 나타낸 상기 실리콘 수지(A)는 일반적으로 약 500 내지 약 50,000, 보다 일반적으로 약 500 내지 약 10,000, 가장 일반적으로 약 1,000 내지 약 3,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖고, 상기 분자량은 작은 각의 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절률 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 젤 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<40> 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)의 점도는 25°C에서 일반적으로 약 0.01 내지 약 100,000 Pa · s, 더욱 일반적으로 약 0.1 내지 약 10,000 Pa · s, 가장 일반적으로 약 1 내지 약 100 Pa · s이다.

- <41> 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)는 ^{29}Si NMR로 측정한 바, 일반적으로 약 10%(w/w) 미만, 더욱 일반적으로 약 5%(w/w) 미만, 가장 일반적으로 약 2%(w/w) 미만의 규소 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.
- <42> 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있으며, 이들 수지의 다수는 상업적으로 구매할 수 있다. 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)는 일반적으로 톨루엔과 같은 유기 용매에서 클로로실란 전구체의 적절한 혼합물을 동시 가수분해시켜 제조된다. 예를 들어, $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 유니트와 $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 유니트를 포함하는 실리콘 수지(A)는, 수성 염산 및 상기 제 1 화합물과 제 2 화합물의 가수분해산물(hydrolyzate)인 실리콘 수지(A)를 형성하기 위해, 식 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$ 를 갖는 제 1 화합물과 식 R^2SiCl_3 를 갖는 제 2 화합물을 톨루엔에서 동시 가수분해시켜(식에서 R^1 및 R^2 는 상기 정의 및 예시된 바와 같음) 제조될 수 있다. 수성 염산과 상기 실리콘 수지(A)가 분리되고, 상기 실리콘 수지(A)는 잔류 산을 제거하기 위해 물로 세척되고, 실리콘 수지(A)는 당업계에 공지된 바와 같이 원하는 정도로 실리콘 수지(A)를 "구현(body)"하기 위해 온화한 축합 촉매의 존재 하에 가열된다.
- <43> 바람직한 경우, 실리콘 수지(A)는 규소 결합 하이드록시 그룹의 함량을 감소시키기 위해 유기 용매 중에서 축합 촉매로 추가 처리될 수 있다. 대안적으로, 클로로 외에 $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC(O)CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHCOCH_3 , 및 $-\text{SCH}_3$ 와 같은 가수분해성 그룹을 함유하는 제 1 또는 제 2 화합물은 동시 가수분해되어 실리콘 수지(A)를 형성할 수 있다. 상기 실리콘 수지(A)의 특성은 제 1 및 제 2 화합물의 유형, 제 1 및 제 2 화합물의 몰비, 축합 정도, 및 가공 상태에 의존한다.
- <44> 유기규소 화합물(B)은 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 대안적으로 분자당 적어도 3개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 실리콘 수지(A) 내의 분자당 알케닐 그룹의 평균 수 및 유기규소 화합물(B) 내의 분자당 규소 결합 수소 원자의 평균 수의 합이 4 이상이고, 각각의 분자는 2개 이상의 반응성 그룹을 갖는 경우에 가교 반응이 발생함은 일반적으로 이해된다. 경화 전에, 상기 유기규소 화합물(B)은 상기 실리콘 수지(A)를 경화시키기에 충분한 양으로 존재한다.
- <45> 유기규소 화합물(B)은 유기수소실란, 유기수소실록산, 또는 이들의 조합물로 추가 정의될 수 있다. 상기 유기규소 화합물(B)의 구조는 선형, 분지, 환식 또는 수지상일 수 있다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 상기 규소 결합 수소 원자는 말단, 펜던트 위치 또는 말단 및 펜던트 위치 모두에 위치할 수 있다. 사이클로실란 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 더욱 일반적으로 3 내지 10개의 실리콘 원자, 가장 일반적으로 3 내지 4개의 실리콘 원자를 갖는다.
- <46> 유기수소실란은, 모노실란, 디실란, 트리실란, 또는 폴리실란일 수 있다. R^2 가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정한 예는, 디페닐실란, 2-클로로에틸실란, 비스[(p-디메틸실릴)페닐]에테르, 1,4-디메틸디실릴에탄, 1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실란, 폴리(메틸실릴렌)페닐렌, 및 폴리(메틸실릴렌)메틸렌을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. R^2 가 우세하게 수소인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:
- <47> Pr_2SiH_2 , PhSiH_3 , MeSiH_3 , PhMeSiH_2 , Ph_2SiH_2 , 및 $(\text{HMeSiO})_4$,
- <48> 상기 식들에서, Pr 은 프로필이고, Me 는 메틸이며, Ph 는 페닐이다.
- <49> 상기 유기수소실란은 또한 다음 화학식을 가질 수 있다:
- <50> $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ (II)
- <51> 상기 식(II)에서, R^1 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^3 은 지방족 불포화 그룹이 없고, 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 하이드로카르빌렌 그룹이고:



<52>



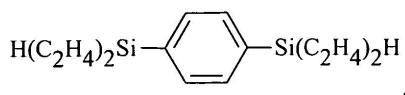
<53>

상기 식에서 g 는 1 내지 6이다.

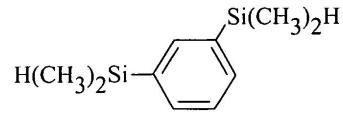
<54>

화학식(II)를 갖는 유기수소실란의 특정한 예(식에서 R^1 및 R^3 은 상기 정의되고 예시된 바와 같음)는 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 유기수소실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

<55>

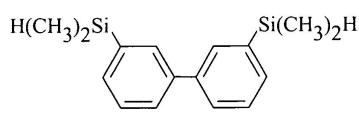
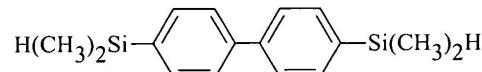


,

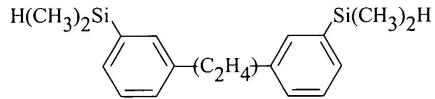
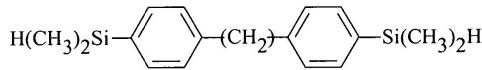


,

<56>



,



<57>

상기 유기수소실란의 제조 방법들은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 유기수소실란은 그리냑드 시약(Grignard reagent)과 알킬 또는 아릴 할라이드의 반응에 의해 제조될 수 있다. 특히, 식 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 을 갖는 유기수소실란은, 해당 그리냑드 시약을 생성하기 위해 식 R^3X_2 를 갖는 아릴 디할라이드를 에테르 중 마그네슘으로 처리한 다음, 이러한 그리냑드 시약을 식 HR^1_2SiCl 을 갖는 클로로실란으로 처리하여 제조될 수 있고, 이 식에서 R^1 및 R^3 은 앞에서 정의 및 예시된 바와 같다.

<59>

유기수소실록산은 디실록산, 트리실록산, 또는 폴리실록산일 수 있다. R_2 가 우세하게 수소인 경우, 유기규소 화합물(B)로 사용하는데 적합한 유기실록산의 예는 다음 식을 갖는 실록산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

<60>

$PhSi(OSiMe_2H)_3$, $Si(OSiMe_2H)_4$, $MeSi(OSiMe_2H)_3$, 및 $Ph_2Si(OSiMe_2H)_2$,

<61>

이 식에서, Me 는 메틸이고, Ph 는 폐닐이다.

- <62> R_2 가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실록산의 특정한 예는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 페닐트리스(디메틸실록시)실란, 1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산, 트리메틸실록시-말단 폴리(메틸수소실록산), 트리메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산/메틸수소실록산), 디메틸수소실록시-말단 폴리(메틸수소실록산), 및 $HMe_2SiO_{1/2}$ 유니트, $Me_3SiO_{1/2}$ 유니트, 및 $SiO_{4/2}$ 유니트(식에서 Me는 메틸임)를 포함하는 수지를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- <63> 유기수소실록산은 또한 유기수소폴리실록산 수지일 수 있다. 상기 유기수소폴리실록산 수지는 일반적으로 $R^4SiO_{3/2}$ 유니트(즉, T 유니트) 및/또는 $SiO_{4/2}$ 유니트(즉, Q 유니트)를, $R^1R^2SiO_{1/2}$ 유니트(즉, M 유니트) 및/또는 $R^2SiO_{2/2}$ 유니트(즉, D 유니트)와 함께 포함하는 공중합체로서, 상기 식에서 R^1 은 상기 기재되고 예시되어 있다. 예를 들어, 상기 유기수소폴리실록산 수지는, DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다.
- <64> R^4 로 나타낸 그룹은 R^1 이거나 또는 적어도 하나의 규소 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬기이다. R^4 로 나타낸 유기실릴알킬기의 예는 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 그룹을 포함하지만, 이에 제한되지 않고,
- $$-CH_2CH_2Me_2Si-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2H$$
,
- $$-CH_2CH_2Me_2Si-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiPhMeH}$$
,
- $$-CH_2CH_2MePhSi-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiPh}_2H$$
,
- $$-CH_2CH_2MePhSi-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2H$$
- <65>
- <66> $-CH_2CH_2SiMe_2H$, $-CH_2CH_2SiMe_2C_nH_{2n}SiMe_2H$, $-CH_2CH_2SiMe_2C_nH_{2n}SiMePhH$, $-CH_2CH_2SiMePhH$, $-CH_2CH_2SiPh_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhC_nH_{2n}SiPh_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhC_nH_{2n}SiMe_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhOSiMePhH$, 및 $-CH_2CH_2SiMePhOSiPh(OSiMePh)_2$,
- <67> 상기 식들에서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 첨자 n은 2 내지 10의 값을 갖는다. 일반적으로, 유기수소폴리실록산 수지 내에서 R^4 로 나타낸 그룹의 적어도 약 50몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 65몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 80몰%는 적어도 하나의 규소 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬 그룹이다. 본원에 사용된 바, R^4 중의 유기실릴알킬 그룹의 몰%는 상기 수지 내의 R^2 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지(A) 내의 규소 결합 유기실릴알킬 그룹의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.
- <68> 상기 유기수소폴리실록산 수지는 일반적으로 다음 화학식을 갖고:
- <69> $(R^1R^2SiO_{1/2})w(R^4SiO_{2/2})x(R^4SiO_{3/2})y(SiO_{4/2})z$ (III)
- <70> 상기 화학식(III)에서, R^1 , R^4 , w , x , y , 및 z 는 각각 상기 정의되고 예시된 바와 같다.
- <71> 상기 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지의 특정한 예는 다음 식을 갖는 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,
- <72> $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.12}(PhSiO_{3/2})_{0.88}$,
- <73> $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.83}$,
- <74> $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(MeSiO_{3/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.66}$,

- <75> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 및
- <76> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$
- <77> $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$,
- <78> 상기 식들에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, C_6H_4 는 파라-페닐렌 그룹을 나타내고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰 분율을 나타낸다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <79> 유기수소폴리실록산 수지의 특정한 예는 다음 식을 갖는 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,
- <80> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.12}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88}$,
- <81> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.83}$,
- <82> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.66}$,
- <83> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 및
- <84> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$
- <85> $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$,
- <86> 상기 식들에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, C_6H_4 는 파라-페닐렌 그룹을 나타내고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰 분율을 나타낸다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <87> 화학식(III)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지는, (a) 화학식(I)로 나타낸 식 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})\text{w}(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})\text{x}(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})\text{y}(\text{SiO}_{4/2})\text{z}$ 를 갖는 실리콘 수지와, (b) 분자당 평균 2 내지 4개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 약 1,000 미만의 분자량을 갖는 유기규소 화합물을 포함하는 반응 혼합물을, (c) 히드로실릴화 촉매와, 선택적으로, (d) 유기 용매의 존재 하에 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 상기 식에서, R^1 , R^2 , w, x, y, 및 z는 각각 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 단, 상기 실리콘 수지(a)는 분자당 평균 적어도 2개의 규소 결합 알케닐 그룹을 갖고, (a) 중의 알케닐 그룹에 대한 (b) 중의 규소 결합 수소 원자의 몰비는 약 1.5 내지 약 5이다. 실리콘 수지(a)는 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물을 형성하기 위해 성분(A)로 사용된 특정 실리콘 수지와 동일하거나 서로 상이할 수 있다.
- <88> 상술한 바와 같이, 유기규소 화합물(b)은 분자당 평균 2 내지 4개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 대안적으로, 상기 유기규소 화합물(b)은 분자당 평균 2 내지 3개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 또한 상술한 바와 같이, 상기 유기규소 화합물(b)은 일반적으로 약 1,000 미만, 더욱 일반적으로 약 750 미만, 가장 일반적으로 약 500 미만의 분자량을 갖는다. 상기 유기규소 화합물(b)은 하이드로카르빌 그룹 및 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹으로부터 선택될 수 있고, 모두 지방족 불포화 그룹이 없고, R^1 에 대해 상기 기재되고 예시된 바와 같은 규소 결합 유기 그룹을 추가로 포함한다.
- <89> 유기규소 화합물(b)은 유기수소실란 또는 유기수소실록산일 수 있고, 이를 각각은 앞에서 상세히 정의되고 예시된다. 유기규소 화합물(b)은 단일 유기규소 화합물 또는 각각 상술한 바의 2개 이상의 상이한 유기규소 화합물의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 유기규소 화합물(B)은 단일 유기수소실란, 2개의 상이한 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 2개의 상이한 유기수소실록산의 혼합물, 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다. 실리콘 수지(A) 내의 알케닐 그룹에 대한 유기규소 화합물(B) 내의 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 약 1.5 내지 약 5, 더욱 일반적으로 1.75 내지 약 3, 가장 일반적으로 약 2 내지 약 2.5이다.
- <90> 히드로실릴화 촉매(c)는 백금족 금속(즉, 백금, 로듐, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐)을 함유하는 잘 알려져 있는 히드로실릴화 촉매 또는 백금족 금속을 함유하는 화합물 중 임의의 것일 수 있다. 일반적으로, 상기 백금족 금속은 히드로실릴화 반응에서 그 높은 활성에 기초하여 백금이다.
- <91> (c)에 적합한 히드로실릴화 촉매는 클로로백금산과 미국 특허 제 3,419,593호에서 Willing에 의해 기재된 특정

비닐-함유 유기실록산의 착물을 포함하고, 상기 특허는 본원에 참조 문헌으로서 인용된다. 이러한 유형의 촉매는 클로로백금산과 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 반응 생성물이다.

<92> 상기 히드로실릴화 촉매(c)는 또한 그 표면에 백금족 금속을 갖는 고체 지지체를 포함하는 지지된 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 지지된 촉매는 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지로부터, 예를 들어, 상기 반응 혼합물을 여과시킴으로써 편리하게 분리될 수 있다. 지지된 촉매의 예는, 탄소 상 백금, 탄소 상 팔라듐, 탄소 상 루테늄, 탄소 상 로듐, 실리카 상 백금, 실리카 상 팔라듐, 알루미나 상 백금, 알루미나 상 팔라듐, 및 알루미나 상 루테늄을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<93> 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(a)와 유기규소 화합물(b)의 첨가 반응을 촉매하는데 충분하다. 일반적으로, 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(a)와 유기규소 화합물(b)을 더한 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 1000ppm의 백금족 금속, 더욱 일반적으로 약 1 내지 약 500ppm의 백금족 금속, 가장 일반적으로 약 5 내지 약 150ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다. 반응 속도는 0.1ppm 미만의 백금족 금속에서 매우 느린다. 약 1000ppm 이상의 백금족 금속을 사용하더라도 반응 속도가 크게 증가하지 않고, 따라서 비경제적이다.

<94> 유기 용매(d)는 적어도 하나의 유기 용매이다. 상기 유기 용매(d)는 본 방법의 조건 하에 실리콘 수지(a), 유기 규소 화합물(b), 또는 생성된 유기수소폴리실록산 수지와 반응하지 않고, 성분 (a), (b), 및 유기수소폴리실록산 수지와 혼화성인 임의의 비양성자성 또는 쌍극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다.

<95> 본 발명의 목적에 적합한 유기 용매(d)의 예는, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸과 같은 포화된 지방족 탄화수소; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크릴렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란(THF) 및 디옥산과 같은 환식 에테르; 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)과 같은 케톤; 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 알кан; 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 유기 용매(d)는 단일 유기 용매 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 서로 상이한 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 유기 용매(d)의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 99%(w/w), 더욱 일반적으로 약 30 내지 약 80%(w/w), 가장 일반적으로 약 45 내지 약 60%(w/w)이다.

<96> 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지를 형성하기 위한 반응은 히드로실릴화 반응에 적합한 임의의 표준 반응기 내에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기는 유리 및 테플론-라인드 유리 반응기를 포함한다. 일반적으로, 상기 반응기는 교반과 같은 진탕 수단을 장착한다. 또한, 일반적으로, 상기 반응은 습기의 부재 하에 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기에서 수행된다.

<97> 실리콘 수지(a), 유기규소 화합물(b), 히드로실릴화 촉매(c), 및 선택적으로 유기 용매(d)가 임의의 순서로 혼합될 수 있다. 일반적으로, 유기규소 화합물(b)과 히드로실릴화 촉매(c)는 실리콘 수지(a)와, 선택적으로 유기 용매(d)를 도입하기 전에 혼합된다. 반응은 일반적으로 0 내지 약 150°C, 더욱 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 115°C의 온도에서 수행된다. 온도가 0°C 미만인 경우, 반응 속도는 일반적으로 매우 느린다. 상기 반응 시간은 실리콘 수지(a) 및 유기규소 화합물(b)의 구조, 및 온도와 같은 여러 가지 인자에 의존한다. 상기 반응 시간은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 150°C의 온도에서 1 내지 24시간이다. 최적 반응 시간은 일상적 실험에 의해 측정될 수 있다.

<98> 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지는 분리 없이 사용될 수 있고, 또는 상기 유기수소폴리실록산 수지의 정제는 종래의 증발 방법에 의해 대부분의 유기 용매(d)로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물은 감압 하에 가열될 수 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매(c)가 상술한 바의 지지된 촉매인 경우, 상기 유기수소폴리실록산 수지는 히드로실릴화 촉매(c)로부터 반응 혼합물을 여과시킴으로써 용이하게 분리될 수 있다. 그러나, 상기 히드로실릴화 촉매(c)는 유기수소폴리실록산 수지와 혼합된 채로 남겨질 수 있고, 히드로실릴화 촉매(c)로서 사용될 수 있다.

<99> 상기 유기규소 화합물(B)은 단일 유기규소 화합물 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 상이한 유기규소 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기규소 화합물(B)은 단일 유기수소실란, 2개의 상이한 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 2개의 상이한 유기수소실록산의 혼합물, 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다 특히, 상기 유기규소 화합물(B)은 화학식(III)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지를 유기규소 화합물(B)의 총 중량을 기준으로 적어도 약 0.5%(w/w), 더욱 일반적으로 적어도 약 50%(w/w), 가장 일반적으로 적어도 약 75%(w/w)의 양으로 유기수소실란 및/또는 유기수소실록산을 추가로 포함하는 유기규소 화합물(B)과 함께 포함하는 혼합물일 수 있고, 후자는 유기수소폴리실록산 수지와 상이하다.

- <100> 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A)를 경화(가교)시키기에 충분하다. 유기규소 화합물(B)의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 의존한다. 유기규소 화합물(B)의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A) 내의 알케닐 그룹의 몰당 약 0.4 내지 약 2몰의 규소 결합 수소 원자, 더욱 일반적으로 약 0.8 내지 약 1.5몰의 규소 결합 수소 원자, 가장 일반적으로 약 0.9 내지 약 1.1몰의 규소 결합 수소 원자를 제공하기에 충분하다.
- <101> 히드로실릴화 촉매(C)는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 반응을 촉진시키는 적어도 하나의 히드로실릴화 촉매를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 유기수소폴리실록산 수지를 생산하기 위해 상술한 히드로실릴화 촉매(c)와 동일할 수 있다. 또한, 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금족 금속을 포함하는 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유 촉매일 수 있다. 마이크로캡슐화된 히드로실릴화 촉매 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 제 4,766,176호 및 그에 인용된 참조 문헌, 및 미국 특허 제 5,017,654호에 예시된 바와 같이 당업계에 잘 공지되어 있다. 히드로실릴화 촉매(C)는 단일 촉매 또는 구조, 형태, 백금족 금속, 착물화 리간드, 및 열가소성 수지와 같이 적어도 하나의 특성이 상이한 2개 이상의 상이한 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <102> 다른 실시예에서, 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 적어도 하나의 광활성화된 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 상기 광활성화된 히드로실릴화 촉매는 약 150 내지 약 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 히드로실릴화를 촉매할 수 있는 임의의 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 상기 광활성화된 히드로실릴화 촉매는 백금족 금속 또는 백금족 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 잘-공지된 히드로실릴화 촉매들 중의 임의의 것일 수 있다. 백금족 금속은 백금, 로듐, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함한다. 일반적으로, 상기 백금족 금속은 히드로실릴화 반응에서 그의 고도의 활성에 기초하는 백금이다. 본 발명의 상기 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정 광활성화된 히드로실릴화 촉매의 적합성을 일상적 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- <103> 본 발명의 목적에 적합한 광활성화된 히드로실릴화 촉매의 특정한 예는, 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트), 백금(II) 비스(2,4-헥산디오에이트), 백금(II) 비스(2,4-헵탄디오에이트), 백금(II) 비스(1-페닐-1,3-부탄디오에이트), 백금(II) 비스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오에이트), 백금(II) 비스(1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오에이트)와 같은 백금(II) β -디케토네이트 착물; (Cp)트리메틸백금, (Cp)에틸디메틸백금, (Cp)트리에틸백금, (클로로-Cp)트리메틸백금, 및 (트리메틸실릴-Cp)트리메틸백금(여기서 Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄)과 같은 (η -사이클로펜타디에닐)트리알킬백금 착물; Pt[C₆H₅NNNOCH₃]₄, Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-H₃CO-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, 1,5-사이클로옥타디엔.Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂, 1,5-사이클로옥타디엔.Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂, [(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂, 및 Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂ (여기서 x는 1, 3, 5, 11, 또는 17임)와 같은 트리아젠 옥사이드-전이 금속 착물; (η ⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)디페닐백금, (η ⁴-1,3,5,7-사이클로옥타테트라에닐)디페닐백금, (η ⁴-2,5-노르보라디에닐)디페닐백금, (η ⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-디메틸아미노페닐)백금, (η ⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-아세틸페닐)백금, 및 (η ⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-트리플루오르메틸페닐)백금과 같은 (η -디올레핀)(σ -아릴)백금 착물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일반적으로, 상기 광활성화된 히드로실릴화 촉매는 Pt(II) β -디케토네이트 착물이고 더욱 일반적으로 촉매는 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트)이다. 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 단일 광활성화된 히드로실릴화 촉매 또는 2개 이상의 상이한 광활성화된 히드로실릴화 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <104> 광활성화된 히드로실릴화 촉매의 제조 방법들은 당업계에 잘 공지되어 있다. 예를 들어, 백금(II) β -디케토네이트의 제조 방법은, Guo 등에 의해 보고되었다(Chemistry of Materials, 1998, 10, 531~536). (η -사이클로펜타디에닐)-트리알킬백금 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 4,510,094호에 기재되어 있다. 트리아젠 옥사이드-전이 금속 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 5,496,961호에 기재되어 있다. 또한, (η -디올레핀)(σ -아릴)백금 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 4,530,879호에 교시되어 있다.
- <105> 상기 히드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A)과 유기규소 화합물(B)의 첨가 반응을 촉매하기에 충분하다. 히드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 합한 중량을 기준으로 일반적으로 약 0.1 내지 약 1000ppm의 백금족 금속, 더욱 일반적으로 약 0.5 내지 약 100ppm의 백금족 금속, 가장 일반적으로 약 1 내지 약 25ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다.
- <106> 선택적으로, 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 다음 그룹으로부터 선택된 식을 갖는 (D) 실리콘 고무를

추가로 포함하고,

<107> (i) $R^1 R^2 SiO(R^2 SiO)_a SiR^2 R^1$; 및

<108> (ii) $R^5 R^1 SiO(R^1 R^5 SiO)_b SiR^1 R^5$;

<109> 상기 식들에서 R^1 및 R^2 는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R_5 는 R^1 또는 $-H$ 이고, 첨자 a 및 b 는 각각 1 내지 4, 2 내자 4 또는 2 내자 3의 값을 갖고, w , x , y , 및 z 는 또한 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 단 실리콘 수지 및 실리콘 고무 (D)(i) 각각은 분자당 평균적으로 적어도 2개의 규소 결합 알케닐 그룹을 갖고, 상기 실리콘 고무(D)(ii)는 분자당 평균적으로 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 실리콘 수지(A) 내의 규소 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D) 내의 규소 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 몰비는 약 0.01 내지 약 0.5이다.

<110> 성분(D)(i)로 사용하기 적합한 실리콘 고무의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<111> $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_a SiMe_2Vi$, $ViMe_2SiO(Ph_2SiO)_a SiMe_2Vi$, 및

<112> $ViMe_2SiO(PhMeSiO)_a SiMe_2Vi$,

<113> 상기 식들에서 Me 는 메틸이고, Ph 는 폐닐이고, Vi 는 비닐이고, 첨자 a 는 1 내지 4의 값을 갖는다. 실리콘 고무 (D)(i)는 단일 실리콘 고무 또는 각각 (D)(i)에 대한 식을 만족시키는 2개 이상의 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<114> 실리콘 고무(D)(H)로서 사용하기 적합한 실리콘 고무의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<115> $HMe_2SiO(Me_2SiO)_b SiMe_2H$, $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_b SiMe_2H$, $HMe_2SiO(PhMeSiO)_b$,

<116> $SiMe_2H$, 및 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2(Me_2SiO)_2 SiMe_2H$,

<117> 상기 식들에서 Me 는 메틸이고, Ph 는 폐닐이고, 첨자 b 는 1 내지 4의 값을 갖는다. 성분(D)(ii)는 단일 실리콘 고무 또는 각각 (D)(ii)에 대한 식을 만족시키는 2개 이상의 상이한 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<118> 실리콘 수지(A) 내의 규소 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D) 내의 규소 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 약 0.01 내지 약 0.5, 더욱 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.4, 가장 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.3이다.

<119> 상기 실리콘 고무(D)가 (D)(i)인 경우, 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A) 및 실리콘 고무(D)(i) 중의 규소 결합 알케닐 그룹의 몰수의 합에 대해 유기규소 화합물(B) 중의 규소 결합 수소 원자의 몰수의 비율이 일반적으로 약 0.4 내지 약 2, 더욱 일반적으로 약 0.8 내지 약 1.5, 가장 일반적으로 약 0.9 내지 약 1.1이 되도록 한다. 또한, 상기 실리콘 고무(D)가 (D)(II)인 경우, 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A) 중의 규소 결합 알케닐 그룹의 몰수에 대해 유기규소 화합물(B) 및 실리콘 고무(D)(ii) 중의 규소 결합 수소 원자의 몰수의 합의 비율이 일반적으로 약 0.4 내지 약 2, 더욱 일반적으로 약 0.8 내지 약 1.5, 가장 일반적으로 약 0.9 내지 약 1.1이 되도록 한다.

<120> 실리콘 고무 함유 규소 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있고; 이를 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

<121> 본 발명의 다른 실시예에서, 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 (A') 고무-변성 실리콘 수지와 유기규소 화합물(B)의 (C) 촉매량의 히드로실릴화 촉매 존재 하의 반응 생성물을 포함한다. 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 실리콘 수지(A) 및 다음 식을 갖는 실리콘 고무(D)(iii)를,

<122> $R^5 R^1 SiO(R^1 R^5 SiO)_c SiR^1 R^5$, $R^1 R^2 SiO(R^2 SiO)_d SiR^2 R^1$,

<123> (상기 식들에서 R^1 및 R^5 는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, c 및 d 각각은 약 4 내지 약 1000, 더욱 일반적으로 약 10 내지 약 500, 가장 일반적으로 약 10 내지 약 50의 값을 가짐), 히드로실릴화 촉매(c) 및, 선택적으로

유기 용매의 존재하에 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 단 상기 실리콘 수지(A)는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 알케닐 그룹을 갖고, 상기 실리콘 고무(D)(iii)는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 실리콘 수지(A) 중의 규소 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)(iii) 중의 규소 결합 수소 원자의 몰비는 약 0.01 내지 약 0.5이다. 유기 용매가 존재하는 경우, 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 유기 용매 중 혼화성이고, 미립자 또는 혼탁액을 형성하지 않는다.

<124> 실리콘 수지(A), 실리콘 고무(D)(iii), 히드로실릴화 촉매(c), 및 유기 용매는 임의의 순서로 혼합될 수 있다. 일반적으로, 실리콘 수지(A), 실리콘 고무 (D)(iii), 및 유기 용매는 히드로실릴화 촉매(c)의 도입 전에 혼합된다.

<125> 반응은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 150°C, 더욱 일반적으로 실온 내지 약 100°C의 온도에서 수행된다. 반응 시간은 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(iii)의 구조 및 온도를 포함하는 여러 가지 요인에 의존한다. 상기 성분들은 일반적으로 히드로실릴화 반응을 완료하기에 충분한 시간 동안 반응하도록 허용된다. 이는 FTIR 분광계로 측정된 바, 실리콘 고무(D)(iii) 내에 원래 존재하는 규소 결합 수소 원자의 적어도 약 95몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 98몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 99몰%가 히드로실릴화 반응에서 소비될 때까지 상기 성분들이 일반적으로 반응하도록 허용되는 것을 의미한다. 상기 반응 시간은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 100°C에서 약 0.5 내지 약 24시간이다. 최적 반응 시간은 일상적 실험에 의해 결정될 수 있다.

<126> 실리콘 수지(A) 중의 규소 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무 (D)(iii) 중의 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 약 0.01 내지 약 0.5, 더욱 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.4, 가장 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.3이다.

<127> 상기 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(iii)의 첨가 반응을 촉매하는데 충분하다. 일반적으로, 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 수지 및 고무의 합한 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 1000ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다.

<128> 유기 용매의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 95%(w/w), 더욱 일반적으로 약 10 내지 약 75%(w/w), 가장 일반적으로 약 40 내지 약 60%(w/w)이다.

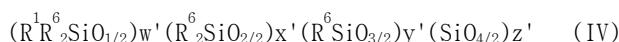
<129> 고무-변성 실리콘 수지(A')는 분리 또는 정제 없이 사용될 수 있고, 또는 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 일반의 증발 방법에 의해 대부분의 용매로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물은 감압 하에 가열될 수 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매(c)가 상술한 바의 지지된 촉매인 경우, 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 히드로실릴화 촉매(c)로부터 반응 혼합물을 여과시킴으로써 용이하게 분리될 수 있다. 그러나, 고무-변성 실리콘 수지(A')가 고무-변성 실리콘 수지(A')를 제조하기 위해 사용된 히드로실릴화 촉매(c)로부터 분리되지 않은 경우, 상기 히드로실릴화 촉매(c)는 히드로실릴화 촉매(C)로서 사용될 수 있다.

<130> 본 발명의 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 바의 추가의 성분을 포함할 수 있다. 추가의 성분의 예는 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 비닐사이클로실록산, 및 트리페닐포스핀과 같은 히드로실릴화 촉매 억제제; 미국특허 제 4,087,585호 및 동 제 5,194,649호에 교시된 접착 촉진제와 같은 접착 촉진제; 염료; 안료; 항산화제; 열안정제; UV 안정제; 난연제; 흐름 조절 첨가제; 및 유기 용매 및 반응성 희석제와 같은 희석제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<131> 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물에 대한 대체물로서, 축합-경화 실리콘 조성물이 또한 본 발명의 실리콘 조성물에 적합하다.

<132> 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 일반적으로 규소 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹을 갖는 실리콘 수지(A'') 및 선택적으로, 규소 결합 가수분해성 그룹을 갖는 가교제(B'), 및 선택적으로 축합 촉매(C)의 반응 생성물을 포함한다. 상기 실리콘 수지(A'')는 일반적으로 T 및/또는 Q 실록산 유니트를 M 및/또는 D 실록산 유니트와 조합하여 함유하는 공중합체이다.

<133> 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 바의 임의의 축합-경화 실리콘 조성물일 수 있다. 그러나, 특정 축합-경화 실리콘 조성물은 본 발명의 목적에 특히 적합하다. 일 실시예에 따라, 상기 실리콘 수지(A'')는 다음 식을 갖고:



<135> 상기 식에서, R^1 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^1 , $-H$, $-OH$, 또는 가수분해성 그룹이고, w' 는 0 내지 약 0.8, 더욱 일반적으로 약 0.02 내지 약 0.75, 가장 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.3이고, x' 는 0 내지 약 0.95, 더욱 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.8, 가장 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.3이고, y' 는 0 내지 약 1, 더욱 일반적으로 약 0.25 내지 약 0.8, 가장 일반적으로 약 0.5 내지 약 0.8이고, z' 는 0 내지 약 0.99, 더욱 일반적으로 약 0.2 내지 약 0.8, 가장 일반적으로 약 0.4 내지 약 0.6이고, 상기 실리콘 수지(A")는 분자당 평균으로 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹을 갖는다. 본 명세서에 사용된 바와 같이 용어 "가수분해성 그룹"은 상기 규소 결합 그룹이 촉매의 부재하에 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 100 °C의 임의의 온도에서 몇 분, 예를 들어 30분 동안 물과 반응하여 실란올(Si-OH) 그룹을 형성하는 것을 의미한다. R^6 으로 나타낸 가수분해성 그룹의 예는 $-Cl$, $-Br$, $-OR^7$, $-OCH_2CH_2OR^7$, $CH_3C(=O)O-$, $Et(Me)C=N-O-$, $CH_3C(=O)N(CH_3)-$, 및 $-ONH_2$ 를 포함하지만, 이에 제한되지 않고, 식들에서 R^7 은 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐-치환 하이드로카르빌이다.

<136> R^7 로 나타낸 상기 하이드로카르빌 및 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹은 일반적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 일반적으로 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹은 분자 또는 미분자된 구조를 가질 수 있다. R^7 로 나타낸 하이드로카르빌 그룹의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸, 및 옥틸과 같은 미분자 및 분자된 알킬; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실과 같은 사이클로알킬; 페닐; 툴릴 및 크실릴과 같은 알카릴; 벤질 및 페네틸과 같은 아랄킬; 비닐, 알릴, 및 프로페닐과 같은 알케닐; 스티릴과 같은 아릴알케닐; 및 에티닐 및 프로피닐과 같은 알카닐을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. R^7 로 나타낸 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 및 디클로로페닐을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

<137> 일반적으로, 실리콘 수지 내에서 그룹 R^6 의 적어도 약 5몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 15몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 30몰%는 수소, 하이드록시, 또는 가수분해성 그룹이다. 본원에 사용된 바와 같이, R^6 내 그룹의 몰%는 실리콘 수지(A") 내의 R^6 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지(A") 내의 규소 결합 그룹의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.

<138> 실리콘 수지(A")로부터 형성된 경화 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식을 갖는 경화 실리콘 수지들을 포함하지만 이에 제한되지 않고:

<139> $(MeSiO_{3/2})_n$, $(PhSiO_{3/2})_n$, $(Me_3SiO_{1/2})_{0.8}(SiO_{4/2})_{0.2}$,

<140> $(MeSiO_{3/2})_{0.67}(PhSiO_{3/2})_{0.33}$,

<141> $(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.40}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$,

<142> $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$, 및

<143> $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.5}$,

<144> 상기 식들에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치적 첨자는 몰분율을 나타내고, 첨자 n은 상기 실리콘 수지가 약 500 내지 약 50,000의 수-평균 분자량을 갖도록 하는 값을 갖는다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<145> 상술한 바와 같이, 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A")는 일반적으로 약 500 내지 약 50,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖는다. 대안적으로, 상기 실리콘 수지(A")는 적어도 약 300, 더욱 일반적으로 약 1,000 내지 약 3,000의 Mn을 가질 수 있고, 여기서 상기 분자량은 낮은 각도 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절률 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 젤 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<146> 25°C에서 실리콘 수지(A")의 점도는 일반적으로 약 0.01 Pa · s 내지 고체, 더욱 일반적으로 약 0.1 내지 약

100,000 Pa · s, 가장 일반적으로 약 1 내지 약 1,000 Pa · s이다.

<147> 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A'')의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있고, 이들 수지의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A'')는 일반적으로 톨루엔과 같은 유기 용매 중에서 클로로실란 전구체의 적절한 혼합물을 동시 가수분해시킴으로써 제조된다. 예를 들어, $R^1R^6_2SiO_{1/2}$ 유니트 및 $R^6SiO_{3/2}$ 유니트를 포함하는 실리콘 수지는, 식 $R^1R^6_2SiCl$ 을 갖는 제 1 화합물과, R^6SiCl_3 를 갖는 제 2 화합물을 톨루엔 중에서 동시 가수분해시킴으로써 제조될 수 있고, 식에서 R^1 및 R^6 은 상기 정의되고 예시된 바와 같다. 상기 동시 가수분해 공정은 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물의 견지에서 상기 정의된다. 상기 동시 가수분해된 반응물은 가교성 그룹의 양 및 점도를 조절하기 위한 목적하는 정도까지 추가로 "구현"될 수 있다.

<148> 화학식(IV)에서 Q 유니트는 상기 실리콘 수지(A'') 내에서 분리된 입자 형태로 존재할 수 있다. 상기 입자 크기는 일반적으로 약 1nm 내지 약 20 μ m이다. 이들 입자들의 예는 약 15nm 직경의 실리카($SiO_{4/2}$) 입자들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<149> 상기 축합 경화 실리콘 조성물은 실리카, 알루미나, 탄산 칼슘, 및 마이카와 같은 무기 충전제를 추가로 함유할 수 있다.

<150> 다른 실시예에서, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 고무-변성 실리콘 수지(A'') 및 다른 선택적 성분들의 반응 생성물을 포함한다. 상기 고무-변성 실리콘 수지(A'')는, (i) 식 $(R^1R^6_2SiO_{1/2})_w(R^6_2SiO_{2/2})_x(R^6SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 를 갖는 실리콘 수지, (ii) (i)의 가수분해성 전구체로부터 선택된 유기규소 화합물, (iii) 물의 존재 하에 식 $R^8_3SiO(R^1R^8SiO)_mSiR^8_3$ 을 갖는 실리콘 고무, (iv) 축합 축매, 및 (v) 유기 용매를 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 식에서 R^1 및 R^6 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^8 은 R^1 또는 가수분해성 그룹이고, m 은 약 2 내지 약 1,000, 더욱 일반적으로 약 4 내지 약 500, 가장 일반적으로 약 8 내지 약 400이고, w , x , y , 및 z 는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 실리콘 수지(i)는 문자당 평균으로 적어도 2개의 규소 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹을 갖고, 상기 실리콘 고무(iii)는 문자당 평균으로 적어도 2개의 규소 결합 가수분해성 그룹을 갖고, 상기 실리콘 수지(i) 내의 규소 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹에 대한 상기 실리콘 고무(iii) 내의 규소 결합 가수분해성 그룹의 몰비는 약 0.01 내지 약 1.5, 대안적으로 약 0.05 내지 약 0.8, 대안적으로 약 0.2 내지 약 0.5이다.

<151> 일반적으로 상기 실리콘 수지(i) 내의 그룹 R^6 의 적어도 약 5몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 15몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 30몰%는 하이드록시 또는 가수분해성 그룹이다.

<152> 상기 실리콘 수지(i)는 일반적으로 적어도 약 300, 더욱 일반적으로 약 500 내지 약 10,000, 가장 일반적으로 약 1,000 내지 약 3,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖고, 여기서 상기 분자량은 낮은 각도 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절률 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<153> 실리콘 수지(i)로 형성된 경화 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식을 갖는 경화 실리콘 수지들을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<154> $(MeSiO_{3/2})_n$, $(PhSiO_{3/2})_n$,

<155> $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(phMeSiO_{2/2})_{0.05}$, 및

<156> $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.1}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4}$,

<157> 상기 식들에서 Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 밖의 수치적 첨자는 몰분율을 나타내고, 첨자 n은 상기 실리콘 수지가 약 500 내지 약 50,000의 수-평균 분자량을 갖도록 하는 값을 갖는다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다. 실리콘 수지(i)는 단일 실리콘 수지 또는 각각 특정 식을 갖는 2개 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<158> 본 명세서에 사용된 바와 같이, "가수분해성 전구체"라는 용어는, 실리콘 수지(i)를 제조하기 위해 출발 물질(전구체)로서 사용하기 적합한 가수분해성 그룹을 갖는 실란을 의미한다. 상기 가수분해성 전구체(ii)는 다음

식들 R^1R^2SiX , R^2SiX_2 , R^2SiX_3 , 및 SiX_4 로 나타낼 수 있고, 식들에서 R^1 , R^2 및 X 는 상기 정의되고 예시된 바와 같다.

<159> 가수분해성 전구체(ii)의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

$Me_2ViSiCl$, Me_3SiCl , $MeSi(OEt)_3$, $PhSiCl_3$, $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2 , $PhMeSiCl_2$,

$SiCl_4$, Ph_2SiCl_2 , $PhSi(OMe)_3$, $MeSi(OMe)_3$, $PhMeSi(OMe)_2$, 및 $Si(OEt)_4$,

<162> 상기 식들에서 Me 는 메틸이고, Et 는 에틸이고, Ph 는 폐닐이다.

<163> 실리콘 고무(iii)의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

$(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{55}Si(OEt)_3$, $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{16}Si(OEt)_3$,

$(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$, 및 $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$,

<166> 상기 식들에서 Me 는 메틸이고 Et 는 에틸이다.

<167> 상기 반응은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 180°C, 대안적으로 실온 내지 약 100°C의 온도에서 수행된다.

<168> 상기 반응 시간은 실리콘 수지(i) 및 실리콘 고무(iii)의 구조, 및 온도를 포함하는 여러 인자들에 의존한다. 상기 성분들은 일반적으로 축합 반응을 완료하기에 충분한 시간 동안 반응하도록 허용된다. 이는 ^{29}Si NMR 분광계로 측정한 바 실리콘 고무(iii)에 원래부터 존재하는 규소 결합 가수분해성 그룹의 적어도 약 95몰%, 더욱 일반적으로 적어도 약 98몰%, 가장 일반적으로 적어도 약 99몰%가 축합 반응에서 소비될 때까지 상기 성분들이 반응하도록 허용되는 것을 의미한다. 반응 시간은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 100°C의 온도에서 약 1 내지 약 30시간이다. 최적 반응 시간은 일상적인 실험에 의해 측정될 수 있다.

<169> 적합한 축합 촉매(iv)는 아래 더욱 상세히 기재되어 있고, 적합한 유기 용매(v)는 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')의 문맥에서 상기 기재되어 있다. 상기 축합 촉매(iv)의 농도는 실리콘 수지(i)와 실리콘 고무(iii)의 축합 반응을 촉매하기에 충분하다. 일반적으로, 축합 촉매(iv)의 농도는 실리콘 수지(i)의 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 2%(w/w), 더욱 일반적으로 약 0.01 내지 약 1%(w/w), 가장 일반적으로 약 0.05 내지 약 0.2%(w/w)이다. 유기 용매(v)의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 95%(w/w), 더욱 일반적으로 약 20 내지 약 85%(w/w), 가장 일반적으로 약 50 내지 약 80%(w/w)이다.

<170> 반응 혼합물 중의 물의 농도는 유기규소 화합물 중의 그룹 R^8 의 특성 및 실리콘 고무 중의 규소 결합 가수분해성 그룹의 특성에 의존한다. 실리콘 수지(i)가 가수분해성 그룹을 함유하는 경우, 물의 농도는 실리콘 수지(i) 및 실리콘 고무(iii) 중의 가수분해성 그룹의 가수분해를 실시하기에 충분하다. 예를 들어, 물의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(i) 및 합한 실리콘 고무(iii) 중의 가수분해성 그룹의 몰당, 약 0.01 내지 약 3몰, 더욱 일반적으로 약 0.05 내지 약 1몰이다. 상기 실리콘 수지(i)가 가수분해성 그룹을 함유하지 않는 경우, 단지 미량, 예, 100ppm의 물이 반응 혼합물에 요구된다. 미량의 물은 보편적으로 반응물 및/또는 용매 중에 존재한다.

<171> 상술한 바와 같이, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 가교제(B')의 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교제(B')는 식 $R^7_qSiX_{4-q}$ 을 가질 수 있고, 상기 식에서 R^7 은 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐-치환 하이드로카르빌이고, X 는 가수분해성 그룹이고, q 는 0 또는 1이다. R^7 로 나타낸 상기 하이드로카르빌 및 할로겐-치환 하이드로카르빌 그룹, 및 X 로 나타낸 가수분해성 그룹은 상기 기재되고 예시된 바와 같다.

<172> 가교제(B')의 특정한 예는, $MeSi(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$, $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$, $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, 및 $Si(OC_3H_7)_4$ 와 같은 알콕시 실란; $CH_3Si(OCOCH_3)_3$, $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$, 및 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ 와 같은 유기아세톡시실란; $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$, $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$, 및 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 와 같은 유기이미노옥시실란; $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 및

$C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 와 같은 유기아세트아미도실란; $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$ 및 $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$ 과 같은 아미노 실란; 및 유기아미노옥시실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<173> 상기 가교제(B')는 단일 실란 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 상이한 실란의 혼합물일 수 있다. 또한, 트리- 및 테트라-관능성 실란의 제조 방법들은 당업계에 잘 알려져 있으며; 이들 실란의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

<174> 사용되는 경우, 상기 축합-경화 실리콘 조성물의 형성 전의 상기 가교제(B')의 농도는 축합-경화 실리콘 수지를 경화(가교)시키기에 충분하다. 상기 가교제(B')의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 의존하고, 실리콘 수지(A'') 내의 규소 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹의 몰수에 대한 가교제(B') 내의 규소 결합 가수분해성 그룹의 몰수의 비율이 증가함에 따라 일반적으로 증가한다. 일반적으로, 상기 가교제(B')의 농도는 상기 실리콘 수지(A'') 내에서 규소 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹의 몰당 약 0.2 내지 약 4몰의 규소 결합 가수분해성 그룹을 제공하기에 충분하다. 상기 가교제(B')의 최적량은 일상의 실험에 의해 용이하게 측정될 수 있다.

<175> 축합 촉매(C)는 규소 결합 하이드록시(실란을) 그룹들의 축합을 고무시켜 Si-O-Si 연결기를 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 축합 촉매일 수 있다. 축합 촉매의 예는 아민; 및 납, 주석, 아연 및 철과 카복실산의 착물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특히, 상기 축합 촉매(C)는 주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 및 테트라부틸 주석과 같은 주석(II) 및 주석(IV) 화합물; 및 티탄 테트라부록사이드와 같은 티탄 화합물로부터 선택될 수 있다.

<176> 존재하는 경우, 상기 축합 촉매(C)의 농도는 일반적으로 상기 실리콘 수지(A'')의 총중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10%(w/w), 더욱 일반적으로 약 0.5 내지 약 5%(w/w), 가장 일반적으로 약 1 내지 약 3%(w/w)이다.

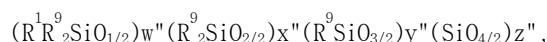
<177> 상기 축합-경화 실리콘 조성물이 상기 축합 촉매(C)의 존재 하에 형성되는 경우, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 일반적으로 실리콘 수지(A'') 및 축합 촉매(C)가 별개의 부분 내에 존재하는 2-부분 조성물로부터 형성된다.

<178> 본 발명의 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 바와 같고, 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물에 대해 상술한 바의 추가의 성분을 포함할 수 있다.

<179> 다른 실시예에서, 상기 실리콘 조성물은 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물일 수 있다. 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 예는 과산화물-경화 실리콘 조성물, 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 방사선-경화 실리콘 조성물, 및 높은 에너지 방사선-경화 실리콘 조성물을 포함한다. 일반적으로, 상기 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 실리콘 수지(A'') 및, 선택적으로, 가교제(B'') 및/또는 자유 라디칼 개시제(C'') (예, 자유 라디칼 광개시제 또는 유기 과산화물)의 반응 생성물을 포함한다.

<180> 상기 실리콘 수지(A'')는 (i) 상기 실리콘 수지를 자유 라디칼 광개시제의 존재 하에 약 150 내지 약 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시키는 방법, (ii) 실리콘 수지(A'')를 유기 과산화물의 존재 하에 가열하는 방법, 및 (iii) 상기 실리콘 수지(A'')를 전자 빔에 노출시키는 방법으로부터 선택되는 적어도 하나의 방법에 의해 경화(즉, 가교)될 수 있는 임의의 실리콘 수지일 수 있다. 상기 실리콘 수지(A'')는 일반적으로 T 실록산 유니트 및/또는 Q 실록산 유니트를 M 및/또는 D 실록산 유니트와 조합하여 함유하는 공중합체이다.

<181> 예를 들어, 상기 실리콘 수지(A'')는 다음 식을 가질 수 있고:



<183> 상기 식에서 R^1 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^2 는 R^1 , 알케닐, 또는 알키닐이고, w'' 는 0 내지 약 0.99, x'' 는 0 내지 약 0.99, y'' 는 0 내지 약 0.99, 및 z'' 는 0 내지 약 0.85이고, $w''+x''+y''+z'' = 1$ 이다.

<184> R^2 로 나타낸 상기 알케닐 그룹들은 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 R^2 의 설명에 정의되고 예시된 바와 같다.

<185> R^2 로 나타낸 상기 알키닐 그룹들은 동일하거나 상이할 수 있고, 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자, 더욱 일반적으로 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 헥시닐, 및 옥ти닐로 예시되지만, 이에 제한되지 않는다.

<186> 상기 실리콘 수지(A'')는 일반적으로 적어도 약 300, 더욱 일반적으로 약 500 내지 약 10,000, 가장 일반적으로 약 1,000 내지 약 3,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖고, 여기서 상기 분자량은 굴절률을 검출기 및 실리콘 수지

(MQ) 표준을 사용하는 갤 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<187> 상기 실리콘 수지(A'')는 ^{29}Si NMR로 측정한 바, 약 10%(w/w) 미만, 더욱 일반적으로 약 5%(w/w) 미만, 가장 일반적으로 약 2%(w/w) 미만의 규소 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.

<188> 본 발명의 목적에 적합한 실리콘 수지(A'')의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실리콘 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<189> $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$, $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$,

<190> $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$,

<191> $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75} (\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ 및

<192> $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$,

<193> 상기 식들에서 Me는 메틸, Vi는 비닐, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자는 몰분율을 나타낸다. 선행하는 식들에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<194> 본 발명 방법의 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은, 실리콘 고무; 불포화된 화합물; 자유 라디칼 개시제; 유기 용매; UV 안정제; 감작제; 염료; 난연제; 항산화제; 강화 충전제, 확장 충전제, 및 도전성 충전제와 같은 충전제; 및 접착 촉진제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는 추가의 성분을 포함할 수 있다.

<195> 상기 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은, (i) 분자당 적어도 하나의 규소 결합 알케닐 그룹을 갖는 적어도 하나의 유기규소 화합물, (ii) 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 적어도 하나의 유기 화합물, 및 (iii) (i) 및 (ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택된 불포화된 화합물의 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있고, 상기 불포화된 화합물은 약 500 미만의 분자량을 갖는다. 더욱 일반적으로, 상기 불포화된 화합물은 약 400 미만 또는 약 300 미만의 분자량을 갖는다. 또한, 상기 불포화된 화합물은 선형, 분지, 또는 환식 구조를 가질 수 있다.

<196> 상기 유기규소 화합물(i)은, 유기실란 또는 유기실록산일 수 있다. 상기 유기실란은 모노실란, 디실란, 트리실란, 또는 폴리실란일 수 있다. 마찬가지로, 상기 유기실록산은 디실록산, 트리실록산, 또는 폴리실록산일 수 있다. 사이클로실란 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 더욱 일반적으로 3 내지 10개의 실리콘 원자, 가장 일반적으로 3 내지 4개의 실리콘 원자를 갖는다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 상기 규소 결합 알케닐 그룹(들)은 말단, 웨던트 위치 또는 말단 및 웨던트 위치 모두에 위치할 수 있다.

<197> 유기실란의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<198> Vi_4Si , PhSiVi_3 , MeSiVi_3 , PhMeSiVi_2 , Ph_2SiVi_2 , 및 $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$,

<199> 상기 식들에서 Me는 메틸, Ph는 페닐, 및 Vi는 비닐이다.

<200> 유기실록산의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실록산을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<201> $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$, $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_4$, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$, 및 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_2$,

<202> 상기 식들에서 Me는 메틸, Vi는 비닐, 및 Ph는 페닐이다.

<203> 상기 유기 화합물은 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 유기 화합물일 수 있고, 단 상기 화합물은 실리콘 수지 필름을 형성하기 위해 상기 실리콘 수지(A'')가 경화되는 것을 방지하지 않는다. 상기 유기 화합물은 알켄, 디엔, 트리엔, 또는 폴리엔일 수 있다. 또한, 비환식 유기 화합물에서, 상기 탄소-탄소 이중 결합(들)은 말단, 웨던트 위치 또는 말단 및 웨던트 위치 모두에 위치할 수 있다.

<204> 상기 유기 화합물은 지방족 탄소-탄소 이중 결합 이외에 1개 이상의 작용기를 함유할 수 있다. 적합한 작용기의 예는, $-0-$, $>\text{C}=0$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, 및 $-\text{I}$ 를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정한 불포화된 유기 화합물의 적합성은 일상적인 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

<205> 상기 유기 화합물은 실온에서 액체 또는 고체 상태를 가질 수 있다. 또한, 상기 유기 화합물은 경화 전에 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물에 용해되거나, 부분적으로 용해되거나 또는 불용성일 수 있다. 화합물 내의 작용기

의 분자량, 구조 및 수 및 특징에 의존하는 유기 화합물의 기준 비등점은 광범위한 범위에 걸쳐 변화할 수 있다. 일반적으로, 상기 유기 화합물은 조성물의 경화 온도보다 높은 기준 비등점을 갖는다. 그렇지 않으면, 상당한 양의 유기 화합물이 경화 중에 휘발에 의해 제거될 수 있다.

- <206> 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 화합물의 예는, 1,4-디비닐벤젠, 1,3-헥사디에닐벤젠, 및 1,2-디에테닐사이클로부탄을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <207> 상기 불포화된 화합물은 단일 불포화된 화합물 또는 각각 상술한 바의 2개 이상의 상이한 불포화된 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 불포화된 화합물은 단일 유기실란, 2개 이상의 상이한 유기실란의 혼합물, 단일 유기실록산, 2개 이상의 상이한 유기실록산의 혼합물, 유기실란과 유기실록산의 혼합물, 단일 유기 화합물, 2개 이상의 상이한 유기 화합물의 혼합물, 유기실란과 유기 화합물의 혼합물, 또는 유기실록산과 유기 화합물의 혼합물일 수 있다.
- <208> 상기 불포화된 화합물의 농도는 일반적으로 경화에 앞서 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 총중량을 기준으로 0 내지 약 70%(w/w), 더욱 일반적으로 약 10 내지 약 50%(w/w), 가장 일반적으로 약 20 내지 약 40%(w/w)이다.
- <209> 규소 결합 알케닐 그룹을 함유하는 유기실란 및 유기실록산, 및 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 화합물의 제조 방법들은 당업계에 잘 공지되어 있고; 이들 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.
- <210> 상기 자유 라디칼 개시제는 일반적으로 자유 라디칼 광개시제 또는 유기 과산화물이다. 또한, 상기 자유 라디칼 광개시제는 약 200 내지 약 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시킴에 따라 실리콘 수지의 경화(가교)를 개시할 수 있는 임의의 자유 라디칼 광개시제일 수 있다.
- <211> 자유 라디칼 광개시제의 예는, 벤조페논; 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논; 할로겐화 벤조페논; 아세토페논; α -하이드록시아세토페논; 디클로로아세토페논 및 트리클로로아세토페논과 같은 클로로 아세토페논; 2,2-디에톡시아세토페논과 같은 디알콕시아세토페논; 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤과 같은 α -하이드록시알킬페논; 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로파오페논과 같은 α -아미노알킬페논; 벤조인; 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 및 벤조인 이소부틸 에테르와 같은 벤조인 에테르; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논과 같은 벤질 케탈; 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드와 같은 아실포스핀옥사이드; 크산톤 유도체; 티오크산톤 유도체; 플루오레논 유도체; 메틸 페닐 글리옥실레이트; 아세토나프톤; 안트라퀴논 유도체; 방향족 화합물의 설포닐 클로라이드; 및 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시탄소일)옥심과 같은 0-아실 α -옥시미노케톤을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <212> 상기 자유 라디칼 광개시제는 미국 특허 제 4,260,780호(그의 개시 내용은 그것이 페닐메틸폴리실란에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 West에 의해 정의된 페닐메틸폴리실란; 미국 특허 제 4,314,956호(그의 개시 내용은 그것이 아민화된 메틸폴리실란에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 Baney 등에 의해 정의된 아민화된 메틸폴리실란; 미국 특허 제 4,276,424호(그의 개시 내용은 그것이 메틸폴리실란에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 Peterson 등의 메틸폴리실란; 및 미국 특허 제 4,324,901호(그의 개시 내용은 그것이 폴리실라스티렌에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 West 등에 의해 정의된 폴리실라스티렌과 같은 폴리실란일 수도 있다.
- <213> 상기 자유 라디칼 광개시제는 단일 자유 라디칼 광개시제 또는 2개 이상의 상이한 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 혼합물일 수 있다. 상기 자유 라디칼 광개시제의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A'')의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 6%(w/w), 대안적으로 약 1 내지 약 3%(w/w)이다.
- <214> 상기 자유 라디칼 개시제는 유기 과산화물일 수도 있다. 유기 과산화물의 예는 디벤조일 과산화물, 디-p-클로로벤조일 과산화물, 및 비스-2,4-디클로로벤조일 과산화물과 같은 디아로일 과산화물; 디-t-부틸 과산화물 및 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸페옥시)헥산과 같은 디알킬 과산화물; 디쿠밀 과산화물과 같은 디아랄킬 과산화물; t-부틸 쿠밀 과산화물 및 1,4-비스(t-부틸페옥시이소프로필)벤젠과 같은 알킬 아랄킬 과산화물; 및 t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, 및 t-부틸 퍼옥토에이트와 같은 알킬 아로일 과산화물을 포함한다.
- <215> 상기 유기 과산화물은 단일 과산화물 또는 2개 이상의 상이한 유기 과산화물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 상기 유기 과산화물의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A'')의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 5%(w/w), 대안적으로 약 0.2 내지 약 2%(w/w)이다.
- <216> 상기 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 적어도 하나의 유기 용매의 존재 하에 추가로 형성될 수 있다. 상기 유기 용매는 실리콘 수지(A'') 또는 추가의 성분(들)과 반응하지 않고, 상기 실리콘 수지(A'')와 혼화성인 임의의

비양성자성 또는 쌍극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다. 유기 용매의 예는, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸과 같은 포화된 지방족 탄화수소; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란 (THF) 및 디옥산과 같은 환식 에테르; 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)과 같은 케톤; 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 알кан; 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 유기 용매는 단일 유기 용매 또는 2개 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있고, 각각은 상술한 바와 같다.

<217> 상기 유기 용매의 농도는 일반적으로 경화 전의 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 총중량을 기준으로 0 내지 약 99%(w/w), 더욱 일반적으로 약 30 내지 약 80%(w/w), 가장 일반적으로 약 45 내지 약 60%(w/w)이다.

<218> 상술한 바의 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물이 1개 이상의 추가의 성분, 예를 들어, 자유 라디칼 개시제로부터 형성되는 경우, 상기 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물은 단일 부분 내에 실리콘 수지(A'') 및 선택적 성분(들)을 포함하는 일-파트 조성물 또는 2개 이상의 부분에 성분들을 포함하는 멀티-파트 조성물로부터 형성될 수 있다.

<219> 상술한 바의 실리콘 조성물 외에, 다른 경화 실리콘 조성물이 또한 본 발명의 목적에 적합하다. 예를 들어, 적합한 실리콘 조성물은, 본 발명의 목적 상, PCT 출원 제JP2006/315901호에 기재되어 있고, 그의 기재 내용은 그것이 실리콘 조성물에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용한다. 또한, 폴리실세스퀴옥산은 또한 본 발명의 목적에 적합할 수 있다.

<220> 상술한 바와 같이, 상기 실리콘층(14)은 섬유 강화제를 포함하는 강화 실리콘층(14)일 수 있다. 상기 섬유 강화제는 섬유를 포함하는 임의의 강화제일 수 있다. 상기 섬유 강화제는 일반적으로 25°C에서 적어도 약 3GPa의 영률(Young's modulus)을 갖는다. 예를 들어, 상기 강화제는 일반적으로 25°C에서 약 3 내지 약 1,000GPa, 더욱 일반적으로 약 3 내지 약 200GPa, 가장 일반적으로 약 10 내지 약 100GPa의 영률을 갖는다. 또한, 상기 강화제는 일반적으로 25°C에서 적어도 약 50 MPa의 인장 강도를 갖는다. 예를 들어, 상기 강화제는 일반적으로 25°C에서 약 50 내지 약 10,000MPa, 더욱 일반적으로 약 50 내지 약 1,000 MPa, 가장 일반적으로 약 50 내지 약 500MPa의 인장 강도를 갖는다.

<221> 상기 섬유 강화제는, 직물, 예, 천; 부직포, 예, 매트 또는 조방사(roving); 또는 느슨한 (개체) 섬유일 수 있다. 상기 강화제 내의 섬유는 일반적으로 원통형 형상이고, 약 1 내지 약 100 μ m, 더욱 일반적으로 약 1 내지 약 20 μ m, 가장 일반적으로 약 1 내지 약 10 μ m의 직경을 갖는다. 느슨한 섬유는 일반적으로 연속적이고, 상기 섬유가 일반적으로 연속적인 방식으로 상기 실리콘층(14)을 통해 연장되는 것을 의미한다.

<222> 상기 섬유 강화제는 일반적으로 사용 전에 열-처리되어 유기 오염물을 제거한다. 예를 들어, 상기 섬유 강화제는 일반적으로 승온에서, 예를 들어, 약 575°C에서 적합한 시간 동안, 예를 들어 약 2시간 동안 가열된다.

<223> 본 발명의 목적에 적합한 섬유 강화제의 특정한 예는, 유리 섬유; 석영 섬유; 흑연 섬유; 나일론 섬유; 폴리에스테르 섬유; Kevlar® 및 Nomex®과 같은 아라미드 섬유; 폴리에틸렌 섬유; 폴리프로필렌 섬유; 실리콘 카바이드 섬유; 알루미나 섬유; 실리콘 옥시카바이드 섬유; 강철 와이어와 같은 금속 와이어; 및 이들의 조합물을 포함하는 강화제들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<224> 상술한 바와 같이, 상기 섬유 강화제는 일반적으로 실리콘 조성물과 함침된다. 상기 섬유 강화제는 다양한 방법을 사용하여 실리콘 조성물과 함침된다. 예를 들어, 상술한 바의 상기 실리콘 조성물은 릴리스 라이너에 도포되어 실리콘 필름을 형성할 수 있다. 상기 실리콘 조성물 스핀 코팅(spin coating), 디핑(dipping), 분무, 브러싱, 또는 스크린-인쇄와 같은 일반의 코팅 기술을 사용하여 릴리스 라이너에 도포될 수 있다. 상기 실리콘 조성물은 섬유 강화제를 함침시키기에 충분한 양으로 도포된다. 상기 릴리스 라이너는 실리콘 수지가 경화된 후 라미네이션 제거에 의한 손상 없이 상기 강화 실리콘층(14)이 제거될 수 있는 표면을 갖는 임의의 강성 또는 가요성 물질일 수 있다. 릴리스 라이너의 예는 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 및 폴리이미드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

<225> 이어서, 상기 섬유 강화제는 상기 실리콘 필름 내에 내장됨으로써, 내장된 섬유 강화제를 형성한다. 섬유 강화제는 단순히 상기 강화제를 실리콘 필름 상에 놓고 상기 실리콘 조성물이 강화제를 함침하게 함으로써 실리콘 필름 내에 내장될 수 있다. 그러나, 상기 섬유 강화제는 최초로 릴리스 라이너 상에 침착되고, 이어서 실리콘 조성물이 섬유 강화제 상으로 도포될 수 있음이 인식되어야 한다. 다른 실시예에서, 상기 섬유 강화제가 직물 또는 부직포인 경우, 상기 강화제는 이를 릴리스 라이너의 사용 없이 실리콘 조성물을 통해 통과시킴으로써, 상기 실리콘 조성물과 함침될 수 있다. 상기 실시예에서, 상기 직물은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C)에서 약 1 내

지 약 1,000cm/s의 속도로 실리콘 조성물을 통해 통과된다.

<226> 이어서, 상기 내장된 섬유 강화제는 선택적으로 탈기된다. 상기 내장된 섬유 강화제는 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 60°C의 온도에서, 내장된 강화제 중의 포집된 공기를 제거하기에 충분한 시간 동안 진공에 적용됨으로써 탈기될 수 있다. 예를 들어, 상기 내장된 섬유 강화제는 일반적으로 이를 실온에서 약 5 내지 약 60분 동안 약 1,000 내지 약 20,000Pa의 압력에 적용함으로써 탈기될 수 있다.

<227> 탈기 후, 추가의 실리콘 조성물이 상기 내장된 섬유 강화제에 도포되어 함침된 섬유 강화제를 형성한다. 상기 실리콘 조성물은 상술한 바와 같이 일반의 방법을 사용하여 상기 탈기 내장된 섬유 강화제에 도포될 수 있다. 실리콘 조성물의 추가의 탈기 및 도포 주기들이 발생할 수도 있다.

<228> 상기 함침된 섬유 강화제는 과량의 실리콘 조성물 및/또는 포집된 공기를 제거하고, 상기 함침된 섬유 강화제의 두께를 감소시키기 위해 압축될 수도 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 스테인레스강 롤러, 유압 프레스, 고무 롤러, 또는 라미네이팅 롤 세트와 같은 일반의 장비를 사용하여 압축될 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 약 1,000Pa 내지 약 10MPa의 압력에서 및 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 50°C의 온도에서 압축된다.

<229> 상기 함침된 섬유 강화제는 실리콘 조성물을 경화시키고 강화 실리콘층(14)을 형성하기에 충분한 온도에서 가열된다. 상기 함침된 섬유 강화제는 대기압, 대기압-아래 또는 대기압-초과 압력에서 가열될 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 대기압에서 실온(~23 ± 2°C) 내지 약 250°C, 더욱 일반적으로 실온 내지 약 200°C, 가장 일반적으로 실온 내지 약 150°C의 온도에서 가열된다. 상기 함침된 섬유 강화제는 상기 실리콘 조성물을 경화(가교)시키기에 충분한 시간 동안 가열된다. 예를 들어, 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 약 150 내지 약 200°C의 온도에서 약 0.1 내지 약 3시간 동안 가열된다.

<230> 대안적으로, 상기 함침된 섬유 강화제는 진공에서 약 100 내지 약 200°C의 온도 및 약 1,000 내지 약 20,000 Pa의 압력에서 약 0.5 내지 약 3시간 동안 가열되어 강화 실리콘층(14)을 형성할 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 일반의 진공 배깅(bagging) 공정을 사용하여 진공에서 가열될 수 있다. 일반적인 공정에서, 블리더(예, 폴리에스테르)가 상기 함침된 섬유 강화제 위로 인가되고, 브리더(예, 나일론, 폴리에스테르)가 상기 블리더 위로 인가되고, 진공 노즐로 장착된 진공 배깅 필름(예, 나일론)이 상기 브리더 위로 인가되고, 상기 어셈블리는 테이프에 의해 시일링되고, 진공(예, 약 1,000 Pa)이 상기 시일링된 어셈블리에 인가되고, 상기 진공 처리된 백은 상술한 바와 같이 가열된다.

<231> 다른 실시예에서, 상기 실리콘층(14)은 섬유 강화제를 포함하지 않고, 상기 실리콘층은 실리콘 필름을 형성하기 위해 방출 라이너에 실리콘 조성물을 도포함으로써 형성될 수 있다. 상기 실리콘 필름은 강화 실리콘층(14)의 맥락에서 상술한 바와 동일한 방식으로 탈기 및/또는 압축될 수 있다. 일반적으로, 상기 실리콘 필름은 강화 실리콘층(14)의 맥락에서 상술한 바와 동일한 방식으로 가열되어, 상기 실리콘 조성물을 경화시키고, 그에 따라 상기 실리콘층(14)을 형성한다.

<232> 상기 실리콘층(14)의 두께는 상기 복합체 물품(10)의 의도된 용도에 의존한다. 일반적으로, 상기 실리콘층(14)은 적어도 약 1밀, 더욱 일반적으로 약 2 내지 약 100밀, 가장 일반적으로 약 5밀의 두께를 갖는다.

<233> 상술한 바와 같이, 상기 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)에 인접하게 배치된다. 보다 구체적으로, 상기 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)에 접착된다. 일 실시예에서, 도 1에 나타내고 상술한 바와 같이, 상기 실리콘층(14)은 제 1 유리층(12)에 직접 접착될 수 있다. 상기 실시예에서, 실리콘 조성물은 경화 실리콘 조성물, 및 실리콘층(14)을 상기 제 1 유리층(12)에 접착시키기 위해 경화 단계에 앞서 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 상기 적어도 하나의 작용기는 실란올기, 알콕시기, 에폭시기, 실리콘 하이드라이드기, 아세톡시기, 및 이들의 조합물의 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

<234> 상기 실리콘층(14)을 제 1 유리층(12)에 직접 접착하기 위해, 상기 실리콘 필름은 상술한 바와 같이 형성될 수 있다. 마찬가지로, 실리콘층(14)이 강화 실리콘층(14)인 경우, 함침된 섬유 강화제는 상술한 바와 같이 형성될 수 있다. 이어서, 실리콘 필름 또는 함침된 섬유 강화제는 상기 실리콘 필름 또는 함침된 섬유 강화제를 완전히 경화시키기에 앞서 제 1 유리층(12) 위에 배치될 수 있다. 일단 실리콘 필름 또는 함침된 섬유 강화제가 제 1 유리층(12) 위에 배치되면, 상기 실리콘 필름 또는 함침된 섬유 강화제는 가열되어 실리콘 조성물을 경화시키고, 실리콘층(14) 또는 강화 실리콘층(14)을 형성하고, 상기 실리콘층(14) 또는 강화 실리콘층(14)을 제 1 유리층(12) 상으로 접착시킨다.

<235> 다른 실시예에서, 도 2에 나타낸 바와 같이, 상기 복합체 물품(10)은 실리콘층(14)과 제 1 유리층(12) 사이에 배치된 접착층(20)을 추가로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 실시예에서, 실리콘층(14)은 접착층(20)에

의해 제 1 유리층(14)에 접착된다. 상기 접착층(20)은 일반적으로 규소계 접착제를 포함하지만; 유리에 실리콘을 접착시키는데 적합한 임의의 접착제가 본 발명의 목적에 적합할 수 있음이 인식되어야 한다. 상기 규소계 접착제는 주로 탄소계 접착제를 사용함으로써 가능할 수 없는 복합체 물품(10)에 추가의 내화성을 제공할 수 있다. 상기 규소계 접착제는 일반적으로 실리콘층(14)에 접착층(20)을 접착시키기 위해서 및 제 1 유리층(12)에 접착층(20)을 접착시키기 위해서 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 상기 적어도 하나의 작용기는 실란을기, 알록시기, 에폭시기, 실리콘 하이드라이드기, 아세톡시기, 및 이들의 조합물의 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 규소계 접착제는 당업계에 공지되어 있다. 상기 규소계 접착제는 일 파트 또는 멀티-파트 시스템으로서 제공될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 접착제는 실리콘층(14)을 형성하기 위해 사용되는 동일한 실리콘 조성물로부터 형성될 수 있다.

<236> 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 복합체 물품(10)은 유리로 형성된 제 2 유리층(16)을 포함한다. 상기 제 2 유리층(16)은 실리콘층(14)에 인접하게, 상기 제 1 유리층(12)으로부터 이격되고 평행하게 배치된다. 즉, 상기 실리콘층(14)은 일반적으로 제 1 유리층(12)과 제 2 유리층(16) 사이에 샌드위치되어 실리콘층(14)이 굽히거나 이와 달리 손상되는 것으로부터 보호한다. 상기 제 2 유리층(16)은 상기 제 1 유리층(12)과 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 제 1 유리층(12)을 형성하기 위해 사용된 유리와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 유리층(12) 및 제 2 유리층(16)은 상이한 두께를 가질 수 있고, 상술한 바와 상이한 유형의 유리로 형성될 수 있다. 상기 실리콘층(14) 및 제 2 유리층(16)은 상기 실리콘층(14) 및 제 1 유리층(12)이 접착되는 것과 동일한 방식으로 접착될 수 있다.

<237> 또한, 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 복합체 물품(10)은 유기층(18)을 추가로 포함한다. 상기 유기층(18)은 제 2 유리층(16)에 인접하게, 실리콘층(14)으로부터 이격되고 실질적으로 평행하게 배치된다. 상기 유기층(18)은 상기 복합체 물품에 우수한 충격 강도를 제공한다. 상기 유기층(18)은 경화된 유기 조성물을 포함한다. 전형적으로, 상기 경화된 유기 조성물은 유기 중합체를 포함한다. 적합한 유기 조성물들의 예는 폴리카보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리비닐 아크릴레이트, 폴리비닐 부티레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰 및 이들의 조합물의 그룹으로부터 선택되는 것들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일반적으로, 유기 중합체는 상기 경화된 유기 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 약 20중량%, 더욱 일반적으로 약 60 내지 약 90중량%의 양으로 상기 경화된 유기 조성물 내에 존재한다. 상기 유기층(18)의 밸런스는 충전제, 안료, 가소제 등과 같은 다른 중합체 또는 비-중합체 성분일 수 있다. 상기 유기층이 상기 강화 실리콘층(14)에 대해 상술한 섬유 강화제와 동일하거나 또는 상이한 다른 섬유 강화제와 같은 다른 성분들을 포함할 수 있지만, 상기 유기층(18)은 일반적으로 그러한 섬유 강화제가 없다.

<238> 상기 유기층(18)은 일반적으로 적어도 약 0.5밀, 더욱 일반적으로 약 1 내지 약 500 밀, 가장 일반적으로 약 4 내지 약 150밀의 두께를 갖는다. 상기 유기층(18)은 상기 실리콘층(14)이 상기 제 1 유리층(12)에 접착되는 것과 동일한 방식으로 제 2 유리층(16)에 접착될 수 있다. 예를 들어, 도 2에 나타낸 바와 같이, 추가의 접착층(20)이 상기 유기층(18)과 제 2 유리층(16) 사이에 배치될 수 있다. 상기 접착층(20)은 상술한 바와 같다.

<239> 상기 복합체 물품은 상기 유기층(18)에 인접하게, 상기 제 2 유리층(16)으로부터 이격되고 실질적으로 평행하게 배치된 제 2 유리층(22)을 추가로 포함할 수 있다. 즉, 상기 유기층(18)은 상기 제 2 유리층(16)과 제 3 유리층(22) 사이에 샌드위치될 수 있다. 그러나, 상기 유기층(18)은 일반적으로 스크래칭 및 손상에 대한 충분한 내성이 있어 제 3 유리층(22)이 불필요할 수 있다. 그러나, 존재하는 경우, 제 3 유리층은 상기 제 1 유리층(12) 및 제 2 유리층(16)과 동일할 수 있다.

<240> 도시하지 않았더라도, 일 실시예에서, 상기 복합체 물품(10)은 추가의 내화성을 상기 복합체 물품(10)에 제공하기 위해 추가의 실리콘층(14) 또는 층들(14)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 복합체 물품(10)은 추가의 충격 강도를 상기 복합체 물품(10)에 제공하기 위해 추가의 유기층(18) 또는 층들(18)을 추가로 포함할 수 있다.

<241> 본 발명의 복합체 물품(10)은 우수한 충격 강도를 갖는다. 보다 구체적으로, 본 발명의 복합체 물품(10)은 일반적으로 ANSI Z26.1에 따라 적어도 6 피트, 더욱 일반적으로 약 6피트 내지 약 20피트, 가장 일반적으로 약 8피트 내지 약 14피트의 높이로부터 강하된 5파운드 강철구의 충격을 견딜 수 있다. 충격 강도는 ANSI Z97.1에 명시된 것과 상이한 시험 방법들을 사용하여 평가될 수도 있음을 인식해야 한다.

<242> 본 발명의 복합체 물품(10)은 또한 우수한 내화성을 갖는다. 보다 구체적으로, 본 발명의 복합체 물품(10)은 일반적으로 호스 스트림 충격 없이 ASTM E 119-05a, 호스 스트림 충격 하에 ASTM E 2010-01, 및 ASTM E 2074-00 중의 적어도 하나에 따라 적어도 20분, 일반적으로 적어도 30분의 내화 등급을 갖는다. 상기 실리콘층(14) 내의 섬유 강화제의 존재는 상기 복합체 물품(10)의 내화성을 추가로 증진시킨다. 상기 내화 등급은 상기 복합체 물

품(10)의 내화성의 지시자이고, 노에 의해 제공된 열에 노출되는 경우, 상기 복합체 물품(10)에 틈을 형성하는 데 얼마나 오래 걸리는지에 관한 측정치이다. ASTM E 119-05a에 따른 방화 등급을 확립하기 위해, 상기 복합체 물품(10)은 노의 한쪽 오프닝 상으로 장착되고, 화염은 노에서 시작되어 노 내부의 온도를 실온에서 약 200°F로 상승시키고, 화염으로의 연로의 공급은 점차 증가되어 소정의 온도 프로파일을 발생시키고, 190분 기간의 종료 시에 약 1950°F의 온도에 도달하게 된다. 상기 틈이 열에 노출되는 동안 상기 복합체 물품(10) 내에 형성되더라도, 상기 복합체 물품(10)의 유리층(12, 18)을 형성하기 위해 사용된 유리는 일반적으로 용융되고, 상기 실리콘 층(14)은 일반적으로 까맣게 탄다.

<243> 본 발명의 복합체 물품(10)은 상술한 방법들을 통해 제조될 수 있고, 본 발명은 복합체 물품(10)의 다른 제조 방법을 제공한다. 다음 방법을 통해 제조되는 복합체 물품은 상기 복합체 물품(10)으로만 제한되지 않음이 인식되어야 한다. 특히, 다음 방법은 본원에 기재된 특정 복합체 물품(10)을 제조하기 위해서뿐만 아니라, 제 1 유리층 및 상기 제 1 유리층에 인접하게 배치된 중합체층을 포함하는 임의의 복합체 물품을 제조하기 위해 사용될 수도 있음이 인식되어야 한다. 그러나, 예시적인 목적상, 추가의 방법은 본 발명의 복합체 물품(10)의 제조 방법의 맥락에서 본원에 기재된다.

<244> 추가 방법을 위해, 이중-구획 챔버(24)가 제공된다. 보다 구체적으로, 상기 챔버(24)는 제 1 구획(26) 및 제 2 구획(28)으로 분할되는 내부 공간을 한정한다. 일반적으로, 각각의 구획(26, 28)은 각각의 구획(26, 28)의 가압 또는 진공화를 가능하게 하는 포트(30, 32)를 포함한다.

<245> 상기 제 1 구획(26) 및 제 2 구획(28)은 중합체 분리기(34)에 의해 분리된다. 상기 중합체 분리기(34)는 구획(26, 28) 사이의 압력차를 통해 챔버(24) 내에서 조작될 수 있다. 보다 구체적으로, 제 1 구획(26) 또는 제 2 구획(28) 내의 압력을 변화시킴으로써, 상기 중합체 분리기(34)의 위치는 상기 챔버(24)의 내부 공간 내에서 이동할 수 있다. 상기 중합체 분리기(34)는 일반적으로 고무와 같은 탄성 물질로부터 형성되고, 이는 조작 후 원래 상태로 되돌아갈 수 있다.

<246> 일반적으로, 상기 챔버(24)는 가열 요소(36)를 추가로 포함한다. 상기 가열 요소(36)는 제 1 구획(26) 내에 배치될 수 있다. 상기 가열 요소는 챔버(24) 내에 형성된 복합체 물품(10)을 가열하도록 제공되고, 그에 따라 실리콘층(14), 유기층(18) 및/또는 접착층(20)을 경화시킨다.

<247> 본 발명의 방법을 통해 최소한으로 복합체 물품(10)을 제조하기 위해, 상기 실리콘층(14)이 제 1 유리층(12)에 인접하게 배치된다. 상기 실리콘층(14)은 경화된 상태(접착층(20))이 제 1 유리층(12) 및 실리콘층(14)을 접착시키기 위해 사용되는 경우 등) 또는 미경화 상태(제 1 유리층(12) 및 실리콘층(14)이 직접 접착되는 경우 등)일 수 있다. 본 발명의 복합체 물품(10)의 맥락에서, 상기 복합체 물품(10)의 다양한 층들(12, 14, 16, 18, 22)이 상술한 바와 같이 어셈블되고, 단 실리콘층(14) 및/또는 유기층(18)은 각각의 유리층(12, 16, 22)에 직접 또는 접착층(20)을 통해 접착되지만, 복합체 물품(10)을 가열하지 않고도 각각의 층들(14, 18) 내의 실리콘 조성물 또는 유기 조성물을 경화시킨다.

<248> 제 1 유리층(12)은 제 1 구획(26) 내에 배치되고, 상기 실리콘층(14)은 상기 제 1 유리층(12)에 인접하게 배치된다. 제 1 구획(26) 내에 제 1 유리층(12)을 배치하는 단계는 실리콘층(14)을 상기 제 1 유리층(12)에 인접하게 배치하는 단계 전 또는 후에 발생할 수 있다. 달리 진술되었지만, 본 발명의 복합체 물품(10)의 맥락에서, 상기 복합체 물품(10)은 챔버(24) 내에 어셈블될 수 있거나 또는 제 1 구획(26) 내에 제 1 유리층(12)을 배치하는 단계 이전에 어셈블될 수 있다.

<249> 일단 복합체 물품(10)의 다양한 층들(12, 14, 16, 18, 22)이 제 1 구획(26) 내에 어셈블되고 배치되면, 상기 제 2 구획(28)은 중합체 분리기(34)가 복합체 물품(10)으로부터 멀리 이동하여 제 1 구획(26)의 부피를 확장시키도록 진공 처리된다. 이어서, 상기 제 1 챔버(26)는 상기 제 2 챔버(28) 내의 진공을 유지하면서 진공화될 수 있고, 복합체 물품(10)을 탈기시키고, 상기 제 1 구획(26)이 진공화되고 있는 동안 중합체 분리기(34)를 관련없는 위치에 유지하도록 기능한다.

<250> 일단 제 1 구획(26)이 진공화되고, 상기 복합체 물품(10)의 임의의 탈기가 수행되면, 중합체 분리기(34)에 의해 압력이 복합체 물품(10)에 가해진다. 보다 구체적으로, 기계적 압력을 인가하는 단계는 일반적으로 제 1 챔버와 제 2 챔버 사이에 압력차를 생성하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 상기 압력차는 제 2 구획(28)을 통기시키고, 그에 따라 제 1 구획(26) 내의 진공이 중합체 분리기(34)를 끌어당겨 복합체 물품(10)과 물리적으로 접촉하게 함으로써 생성된다. 압력차를 생성하는 단계는 제 2 챔버(28)를 진공화하지 않고 제 1 챔버(26)를 진공화할 수 있고, 중합체 분리기(34)에 의해 복합체 물품(10)에 압력을 인가하는 다른 방법들은 본원에 기재된

방법들을 통해서보다 더 수행될 수 있음을 인식해야 한다. 예를 들어, 제 1 챔버(26)가 진공화되는 동안 상기 제 2 챔버(28)는 가압될 수 있다.

<251> 상기 방법은, 가열 요소(36)에 의해 복합체 물품(10)을 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 가열 단계는 실리콘층(14) 내의 실리콘 조성물, 유기층(18) 내의 유기 조성물, 및/또는 접착층(들)(20)을 경화시키는 기능을 한다. 상기 가열 단계는 중합체 분리기(34)에 의해 복합체 물품(10) 상에 압력을 유지하면서 수행될 수 있다. 일단 복합체 물품(10) 내의 필요한 층들이 경화되면, 압력은 이완되고, 상기 복합체 물품(10)은 챔버(24)로부터 이동될 수 있다. 대안적으로, 가열 요소(36)에 의해 복합체 물품(10)을 가열하는 단계는 복합체 물품(10) 상의 압력이 이완된 후 발생할 수 있다. 가열 요소(36)에 의해 가장 효율적으로 복합체 물품(10)을 가열하기 위해, 상기 복합체 물품(10)은 일반적으로 제 1 구획(26) 내의 가열 요소(36) 상에 설치된다.

<252> 다음 예들은 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<253> 예

<254> 복합체 물품은 일련의 유리층, 강화 실리콘층, 유기층, 및 접착층을 제공함으로써 형성된다. 보다 구체적으로, 유리층들은 약 0.125인치의 두께를 갖는 어닐링된 플로트 유리로 형성된다. 상기 강화 실리콘층들은 경화 실리콘 조성물 및 섬유 강화제를 포함한다. 상기 경화 실리콘 조성물은 SiH-관능성 가교제에 의해 가교된 비닐-말단 폐널실레스퀴옥산의 반응 생성물을 포함하고, 이는 미시건주 Midland 소재 Dow Corning Corporation으로부터 상업적으로 구매할 수 있다. 상기 섬유 강화제는 Style 106 유리 직물을 포함하고, 약 1.5밀의 두께를 갖는다. 경화에 앞서, 접착층은 SiVi-말단 폴리디메틸실록산 약 30중량%와 SiMe₂Vi 및 SiMe₃-말단 폴리디메틸실록산 약 70중량%를 포함한다. 접착층은 상기 접착층의 취급을 허용하도록 릴리스 라이너 상에 제공된다. 상기 유기층은 폴리카보네이트 약 100중량% 또는 폴리메틸 메타크릴레이트 약 100 중량%로 형성된다.

<255> 예는 다음 구성의 층으로 이루어지고,

<256> 예 1 : G/AFA/G/ACA/G

<257> 예 2: G/AFA/G/AMA/G

<258> 비교예: G/AFA/G

<259> 여기서, G는 유리층을 나타내고, A는 접착층을 나타내며, F는 강화 실리콘층을 나타내고, C는 0.125인치 두께의 폴리카보네이트층을 나타내며, M은 0.25인치 두께의 폴리메틸 메타크릴레이트층을 나타낸다. 도 3에 나타낸 바의 이중-구획 챔버(24)가 제공되고, 상기 복합체 물품은 챔버(24)의 제 1 구획(26) 내에 놓인다. 도 3에 예시된 순서가 이어진다. 순서 말기에, 상기 챔버(24)의 내부 공간은 약 120°C의 온도로 가열되고, 그 온도로 약 1시간 동안 유지된다. 이어서, 상기 온도는 약 150°C로 상승하고, 그 온도로 약 1시간 동안 유지된다. 이어서, 상기 복합체 물품은 상기 챔버(24)로부터 제거하기 전에 철야 상기 챔버(24) 내에서 냉각된다. 상기 복합체 물품은 ANSI Z26.1에 따라 강철구 강하 시험을 위한 프레임 상에 설치되고, 여기서 5파운드 강철구가 상이한 높이에서 강하되어 복합체 물품에 충격을 가하여 그러한 충격에 견디는 복합체 물품의 능력을 측정한다. 다양한 예에 대한 결과는 표 1에 나타낸다.

<260> [표 1]

예	3피트 충격	6피트 충격	9피트 충격	12피트 충격
비교예	통과	실패	---	---
예 1	---	---	---	통과
예 2	---	---	---	통과

<262> 명백하게, 본 발명의 다수의 변형 및 변화는 상기 교시 내용에 비추어 가능하고, 본 발명은 첨부된 특허 청구 범위 내에서 명시된 것과 다르게 실시될 수 있다.

산업상 이용 가능성

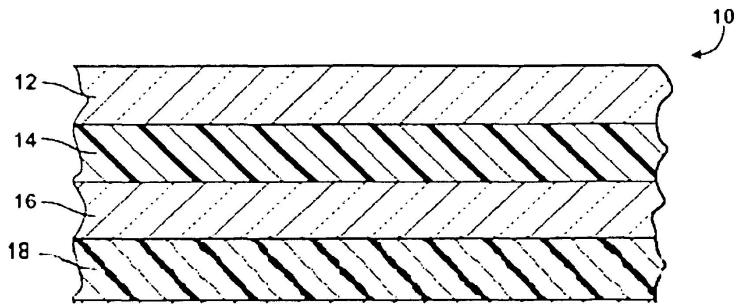
<263> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 일반적으로 우수한 충격 강도과 내화성을 갖는 복합체 물품을 제공하고, 보다 구체적으로, 복합체 물품에 내충격성과 내화성을 제공하는 층을 갖는 복합체 물품을 제공하는데 사용된다.

도면의 간단한 설명

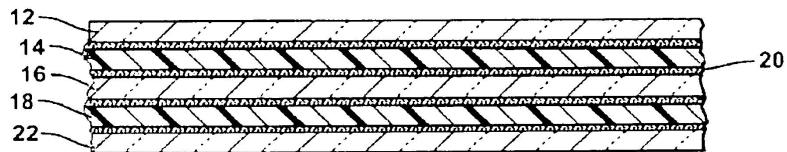
- <11> 본 발명의 다른 장점들은 용이하게 인식될 것이고, 수반된 도면과 연관시켜 고려할 때 다음 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해될 것이다.
- <12> 도 1은, 본 발명의 복합체 물품의 단면도.
- <13> 도 2는, 본 발명의 복합체 물품의 다른 실시예의 단면도.
- <14> 도 3은, 본 발명의 방법의 일 실시예를 개략적으로 나타내는 도면.

도면

도면1



도면2



도면3

