(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09J 183/07
C08K 5/54

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0225019
(24) 등록일자 1999년07월15일

(21) 출원번호 10-1992-0004039
(22) 출원일자 1992년03월12일
(65) 공개번호 특1992-0018190
(43) 공개일자 1992년10월21일

(30) 우선권주장 7/669266 1991년03월14일 미국(US)
(73) 특허권자 제너럴 일렉트릭 캄파니 제이 엘. 차스킨
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드제너럴 일렉트릭 캄파니 버나드 스나이더
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드제너럴 일렉트릭 캄파니 아더 엠. 킹
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자 타이론 던칸 미첼
미합중국 뉴욕 14830 코닝 스펜서 힐 로오드 47
마크 웨인 데이비스
미합중국 뉴욕 12065 클립톤 파크 맨체스터 드라이브 20
스튜어트 로버트 컬 3세
미합중국 뉴욕 12182 트로이 비스캐인 불러바드 9
(74) 대리인 이병호

심사관 : 이하연

(54) 부가 경화성, 무용매 실리콘 조성물

요약

본 발명은 (A) 비닐-함유 폴리디오가노실록산 조상물; (B) (A)의 올레핀 불포화 라디칼에 대한 (B)의 실리콘-결합된 수소원자가 접착을 촉진시키는 몰비를 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 수소-말단 폴리실록산; (C) 촉매량의 백금-함유 하이드로실화 촉매; (D) (i) 비스[3-(트리메톡시실릴)알킬]-푸마레이트, (ii) 비스[3-(트리메톡시실릴)알킬]말리에이트, (iii) 알릴-[(트리메톡시실릴)알킬]말리에이트, (iv) 알릴-[3-(트리메톡시실릴)알킬]푸마레이트, 및 (v) N-[3-(트리메톡시실릴)알킬]말레이미드로 이루어진 그룹중에서 선택된 유효량의 접착 촉진제; (E) 증량 충진제 약 0 내지 약 200부; 및 (F) 보강 충진제 약 0 내지 약 50부 [단, (F)는 (A) (ii)가 부재하는 경우에만 존재해야 한다]를 포함함을 특징으로 하는, 경화되어 우수한 물리적 특성 및 개선된 랩 전단 접착 특성을 갖는 접착제를 형성하는, 신속하게 경화되는 부가-경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

부가 경화성, 무용매 실리콘 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 부가 경화성 실리콘 조성물(addition-curable silicone composition)에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 플라스틱, 금속 및 유리와 같은 각종 지지체에 점착성(self-bonding)인 부가 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다.

부가 경화성 실리콘 조성물은 다양한 목적을 위해 다양한 지지체에 도포될 수 있다. 예를 들면, 이러한 조성물은 다양한 합성 섬유 지지체에 도포되어 생성된 적층물(laminate)에 증진된 물리적 특성을 부여함으로써 적층물이 가스킷(gasket), 난방기 호오스 등과 같은 목적에 사용될 수 있도록 할 수 있다. 또한, 금속 및 유리와 같은 다양한 경질 지지체에는 수득된 적층 제품에 개선된 내후성을 부여하도록 한다.

종종, 부가 경화성 실리콘 조.성물을 예를 들면 폴리을레핀과 같은 감열성 지지체에 도포할 필요가 있다. 경화시키기 위해 고온을 필요로 하는 도료 조성물은 일반적으로 감열성 지지체와 비상용성이다. 따라서, 예를 들면, 약 2 내지 3시간의 적당한 시간내에 저온에서 경화되는 부가 경화성 실리콘 조성물을 제공하는 것이 더욱 바람직하다.

현재, 부가 경화성 실리콘 조성물이 각종 지지체에 도포되는 경우, 프라이머(prilner)를 사용하는 것이 종종 요구되는데, 즉 지지체 표면에 프라이머를 도프시킨 후, 그 위에 실리콘 고무 조성물울 도포하여 지지체 위에서 경화시킨다. 많은 경우, 실리콘 고무 조성물이 프라이머의 부재하에 지지체에 도포되는 경우, 실리콘 고무와 지지체 사이의 결합은 바람직한 정도로 강하지는 못하다. 결합을 논하는데 있어서, 실리콘 고무층과 지지체 사이의 결합에서 발생할 수 있는 두 가지 유형의 파괴, 즉 응집성 파괴와 접착

성 파괴를 구분할 필요가 있다. 본 발명에 관한 한, 2개의 층이 접하는 지점에서 실리콘 고무층이 지지체로부터 분리될 때, 즉 실리큰 고무층과 지지체 사이의 결합이 실리콘 고무충 또는 지지체 앞에서 파괴될 때 접착성 파괴가 발생한다. 응집성 파괴는, 실리콘 고무층과 지지체 ㄱ+이의 결합이 파괴되기 전에 실리콘 고무층 또는 지지체가 파괴될 때 발생한다.

프라이머를 사용하면 적층물의 제조에 있어 추가의 단계를 수반하므로 비용이 들 뿐만 아니라 시간 소모적이다. 따라서, 지지체의 표면에 도포되는 프라이머 이후의 프라이머 위에 도포된 실리콘 조성물을 필요로 하지 않는 부가 경화성 실리콘 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

임계 SiH:Si 비닐 몰 비를 실릴푸마레이트, 실릴말레에이트 또 실릴말레이미드 화합물로부터 선택된 접착 촉진제와 조합하고, 비교적 저온에서 적합한 시간내에 경화되어 물리적 특성과 랩 전단 접착 특성(lap shear adhesive property)이 우수한 접착제를 형성하며, 프라이머를 사용하지 않고도 각종 지지체 에 접착되는 부가 경화성 무용매 실리콘 조성물에 관한 것이다.

실리콘 조성물중의 접착 촉진제로서의 실릴푸마레이트 및 실릴말레에이트의 용도는 당해 기술분야에 공지되어 있다. 열 경화성 실리콘 고무 조성물중의 점착성 부가제로서의 말레에이트, 푸마레이트, 실릴말레에이트 또는 실릴푸마레이트 화합물의 용도가 기술된 미합중국 특허 제3,94L,741호(De Ztlba et a1.)를 참고로 인용할 수 있다. 추가의 참고 문헌으로는 미합중국 특허 제4,273,,698호(Smith, Jr. et al.), 제4,308,372호(Smith, Jr. et al.) 및 제4,395507호(Dziark et al.)가 있으며, 이들 문헌에는 실온 경화성 실리콘 조성물중의 접착 촉진제로서 실릴 말레에이트, 실릴 푸마레이트 또는 실릴 석시네이트의 용도가 기술되어 있다.

부가 경화성 실리콘 조성물에서의 접착 촉진제로서의 실릴푸마레이트 및 실릴말레에이트 화합물의 용도 또한 당해 기술분야에 공지되어 있다[참조 : 예를 들면, 미합중국 특허 제4,891,407호(Mitchell)].

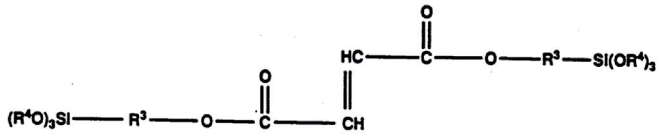
미첼의 미합중국 특허 제4,891,407호는 두가지 중합체 망상 구조를 함유하는 상호 침투성 매트릭스(interpenetrating matrix)를 갖는 조성물에 관한 것이다. 제1중합체는 신장, 연신 또는 팽창되어 매우 작은 피브릴에 의해 상호 연결된 결절(node)을 특징으로 하는 미세구조를 수득할 수 있는 임의의 중합체, 바람직하게 폴리테트라플루오로에틸렌이다. 제2중합체 망상구조는 알케닐 함유 폴리디오 가노실록산, 오가노하이드로겐폴리실록산, 유기 과산화물 또는 귀금속 함유 촉매, 및 임의로 강화 오가노폴리실록산 수지, 중량 충전제 및/또는 강화 충전제를 함유하는 부가 경화성 실리콘 조성물일 수 있다. 부가 경화성 조성물은 바람직하게는 미첼의 접착 촉진제를 추가로 함유하는데, 이는 버거(Berger) 등의 미합중국 특허 제3,759,968호에 기술된 임의의 말레에이트 및 푸마레이트 관능성 실란으로서, 예를 들면, 비스[3-(트리메톡시실릴):프로필]말레에이트 또는 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]푸마레이트와 같은 실릴말레에이트 또는 실릴푸마레이트일 수 있다. 미첼의 문헌에 기술된 경화 온도는 약 2시간의 경화 시간 동안 200 내지 300℃의 범위이다(참조; 6단, 6 내지 7행 및 8 단, 57행). 미첼의 문헌에는, 발명의 바람직한 양대에서 부가 경화성 실리콘 조성물이 100℃ 미만에서 경화를 방지하는 억제제를 함유함이 추가로 기술되어 있다(참조; 5단, 55 내지 58행).

본 발명은 임계 몰비의 SiH : Si 비닐과 혼합된 특정한 실릴푸마레이트, 실릴말레에이트 또는 실릴말레이미드 화합물로부터 선택된 접착 촉진제를 함유하는 부가 경화성 실리콘 조성물이, 예를 들면, 약 15분 내지 약 2시간의 적합한 시간내에 약 100 내지 약 150℃의 저온에서 경화하여 물리적 특성과 랩 전단 접착 특성이 우수한 접착제를 형성한다는 발견을 기초로 한다.

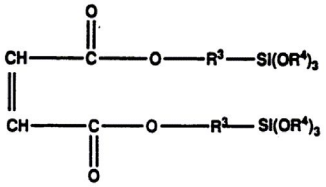
본 발명은, (A)(1) 비닐 함량이 약 0.02 내지 약 2.0중량%인, 일반식(I)의 필수적으로 비환식인 비닐 말단화된 폴리디오가노실록산 약 50 내지 약 100중량부와, (2) $R^1_3SiO_{1/2}$ 단위(여기서, R^1은 각각 비닐 라디칼 또는 지방족 포화되고 탄소수가 6 이하인 1가 탄화수소 라디칼이다) 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 $R^1_3SiO_{1/2}$ 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 비가 약 0.5 : 1 내지 약 1.5 : 1이 되도록 포함하는, 비닐 함량이 약 1.5 내지 약 3.5 중량% 고형의 벤젠 가용성 비닐 함유 수지 공중합체 약 0 내지 약 50중량부를 포함하는 비닐 함유 폴리디오가노실록산 조성물 100중량부, (B) 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자가 존재하는 일반식(II)의 평균 단위를 갖는, (A)의 올레핀계 불포화 라디칼에 대한 (B)의 규소 결합된 수소원자의 몰 비가 접착을 촉진시키도록 충분한 양으로 존재하는 수소 함유 폴리실록산, (C) 촉매량의 하이드로실화 촉매, (D), (i) 일반식(III)의 비스[3-(트리메톡시실릴)알킬]푸마레이트, (ii) 일반식(IV)의 비스[3-(트리메톡시실릴)알킬]말레에이트, (iii), (i)과 (ii)의 혼합물, (iv) 일반식(V)의 알릴-[3-(트리메톡시실릴)알킬]말레에이트, (v) 일반식(VI)의 알릴-[3-(트리메톡시실릴)알킬]푸마레이트 및 (vi) 일반식(VII)의 N-[3-(트리메톡시실릴)알킬]말레이미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 유효량의 접착 촉진제, (E) 증량 충전제 약 0 내지 약 200중량부, (F) 강화 충전제 약 0 내지 약 50중량부[단, (F)는 (A), (2)가 부재하는 경우 반드시 존재한다]를 포함하는, 비교적 저온에서 경화되어 물리적 특성과 접착 특성이 우수한 접착제를 형성하는 부가 경화성, 무용매 실리콘 조성물을 제공한다.

$$R_2ViSiO(R_2SiO)_m(RViSiO)_nSiR_2Vi \quad (I)$$

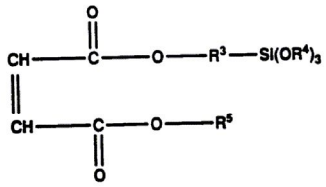
$R^2_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (II)



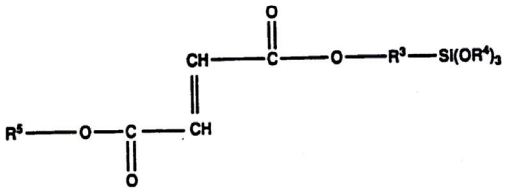
(III)



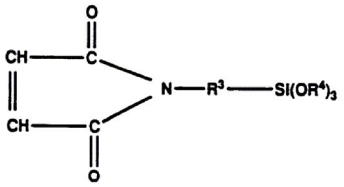
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

상기식에서, Vi는 비닐 라디칼이고, R은 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼, 페닐 라디칼, 탄소수 3 내지 10의 플루오로알킬 라디칼 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, R_2는 지방족 포화된 탄소수 1 내지 약 10의 1가 탄화수소 라디칼 또는 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼이고, R^3, R^4 및 R^5는 각각 탄소수 1 내지 약 8의 알킬 라디칼이며, $^{m+n}$은 25℃에서 100 내지 약 100,000센티푸아즈(centipoise)의 점도를 제공하기에 충분한 수이고, a 및 b는 각각 약 0 내지 약 3의 수이며, a와 b의 합은 0 내지 3이다.

본 발명은 또한 위에서 기술한 경화 상태의 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 공업용 다층 적층물에서 및 주형봉입 조성물(potting composition) 또 봉입제로서 사용하기 위한 우수한 접착제를 제공한다.

본 발명의 조성물의 성분(A), (1)은 일반식(I)의 필수적으로 비환식인 비닐 말단화된 폴리디오가노실록산이다.

$R_2ViSiO(R_2SiO)_m(RViSiO)_nSiR_2Vi$ (I)

상기식에서, Vi는 비닐 라디칼이고, R은 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼, 페닐 라디칼, 탄소수 3 내지 10의 플루오로알킬 라디칼 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 여기서 R 라디칼의 95% 이상, 바람직하게는 100%는 메틸이고, m+n은 25℃에서 100 내지 약 100,000센티푸아즈(cP)의 점도를 제공하기에 충분한 수이다.

일반식(I)의 비닐 말단화된 폴리디오가노실록산의 25℃에서의 점도는 바람직하게는 약 3,000 내지 약 95,000cP이다. 라디칼 R은 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 메틸이다.

성분(A), (2)는 $R^1_3SiO_{1/2}$ 단위(M 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위)를 포함하는 벤젠 가용성 비닐 함유 실록산 수지로서, 여기서 R^1은 각각 비닐 라디칼 또는 지방족 포화된 탄소수 6 이하의 1가 탄화수소 라디칼이며,

$SiO_{4/2}$ 단위에 대한 $R^1_3SiO_{1/2}$ 단위의 비는 약 0.5 : 1 내지 약 1.5 : 1이고, 수지의 비닐 함량은 약 1.5 내지 약 3.5중량%이다. 성분(A), (2)를 때로는 본 발명에서 비닐 MQ 수지로 언급하기도 한다.

성분(A), (2)는 추가로 $R^1_2SiO_{2/2}$ 단위, $R^1SiO_{1/2}$ 단위 또는 둘 다를 함유할 수 있는데, 여기서 $R^1_2SiO_{2/2}$ 단위는 성분(A), (2)중의 실록산 단위의 총 몰 수를 기준으로 하여 약 0 내지 약 10㏖%양으로 존재하고, $R^1SiO_{1/2}$ 단위는 성분(A), (2)중의 실록산 단위의 총 몰 수를 기준으로 하여 약 0 내지 약 10㏖%의 양으로 존재한다.

성분(A)는 약 50 내지 약 100중량부, 바람직하게는 약 60 내지 약 100중량부, 가장 바람직하게는 약 60 내지 약 75중량부의 성분(A), (1)과 약 0 내지 약 50중량부, 바람직하게는 약 0 내지 약 40중량부, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 40중량부의 (A), (2)를 포함한다.

본 발명의 조성물의 한가지 바람직한 양태에 있어서, 성분(A)는 (1) 25℃에서의 점도가 65,000 내지 약 95,000cP인 비닐 말단화된 폴리디오가노실록산 약 60 내지 약 75중량부와 (2) 비닐 함유 MQ 수지 약 25 내지 약 40중량부를 포함한다.

본 발명의 조성물의 또다른 바람직한 양태에 있어서, 성분(A)는 (1) 25℃에서의 점도가 3,000 내지 약 5,000cP인 비닐 말단화된 폴리디오가노실록산 약 60 내지 약 75중량부와 (2) 비닐 함유 MQ 수지 약 25 내지 약 40중량부를 포함한다.

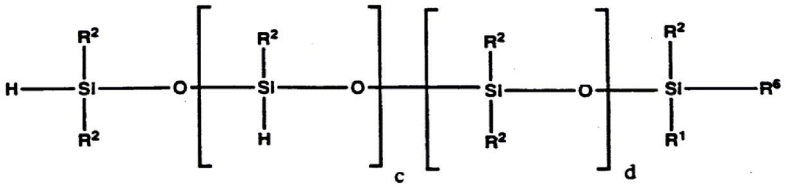
본 발명의 조성물의 바람직한 양태에서, 성분(A)는 (1) 25℃에서의 점도가 3,000 내지 약 5,000cP인 일반식(I)의 비닐 함유 폴리디오가노실록산 약 25 내지 약 35중량부와 25℃에서의 점도가 75,000 내지 약 95,000cP인 일반식(I)의 비닐 함유 폴리디오가노실록산 약 65 내지 약 75중량부를 함유하는 블렌드(blend) 100중량부를 포함한다[여기서, (1)의 총량은 100중량부이다]. 바람직하게는, 성분(A)는 추가로 (2) 평균 하나 이상의 비닐디오가노실록시 말단 그룹을 갖고, 비닐 함량이 약 0.2 내지 약 0.3중량%이며, 25℃에서의 점도가 약 400 내지 약 700cP인 저점도 폴리디오가노실록산 조성물 약 5.5 내지 약 7.5중량부, (3) 비닐 함량이 약 1.4 내지 약 2.0중량%이고, 25℃에서의 점도가 약 300 내지 약 600cP인 저점도 비닐디오가노 말단 종결된 비닐오가노디오가노폴리실록산 약 5.5 내지 약 7.5중량부, 및 (4) 비닐 MQ 수지 0중량부를 함유한다. 바람직하게는, 성분(A)가 상기한 비닐 중합체 블렌드를 포함하는 경우, 성분(A) 내지 (E)를 함유하는 조성물중에 강화 충전제가 존재한다.

본 발명의 조성물의 성분(B)는 오가노하이드로겐실록산이다. 다음 일반식의 오가노하이드로겐폴리실록산은 가교결합제로서 작용하며, 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자가 존재한다.

$$(R^2)_a(H)_bSiO_{(4-a-b)/2} \qquad (II)$$

상기식에서, R^2는 지방족 포화되고 탄소수가 1 내지 약 10인 1가 탄화수소 라디칼 또는 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼이며, a 및 b는 각각 약 0 내지 약 3의 수이고, a와 b의 합은 0 내지 3이다.

본 발명에 있어서 가교결합제로서 바람직한 오가노하이드로겐실록산은 일반식(II')의 화합물로서, 오가노하이드로겐실록산 유체의 수소 함량은 약 0.02 내지 약 1.6중량%이다.



(II')

상기식에서, R^2는 위에서 정의한 바와같고, R^6은 R^2 또는 수소이며, c 및 d는 c와 d의 합이 약 10 내지 약 1,000의 점도를 제공하기에 충분한 수이다.

위에서 기술한 일반식(II')의 화합물은 선형 화합물이지만, 하이드라이드 함유 측쇄 중합체는 또한 본발명에 있어서 하이드라이드 가교결합제로서 사용될 수도 있다.

그러나 일반식(II')의 중합체와 같은 선형 중합체는, 그것이 최적 물리적 특성을 갖는 경화된 탄성체를 생성시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

일반식(II')에서, R^2는 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼, 페닐, 탄소수 3 내지 10의 플루오로알킬 라디칼 및 수소로부터 선택되며, 바람직한 플루오로알킬 라디칼은 트리플루오로프로필이다.

가장 바람직하게는, R^2는 메틸 라디칼을 나타낸다.

일반식(II')의 하이드라이드 폴리실록산 중합체의 점도는 25℃에서 약 10 내지 약 1,000cP, 바람직하게는 약 10 내지 약 150cP이다.

본 발명에 사용될 수 있는 기타 하이드라이드 가교결합제는, $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(M), $SiO_{4/2}$ 단위(Q) 및 $H(R^2)_2SiO_{1/2}$ 단위(M^H), $HR^2SiO_{2/2}$ 단위(D^H) 및 $R^2_2SiO_{2/2}$ 단위(D) 등과 같은 단위들로 이루어진 실록산 공중합체 수지 유체 및 본 발명에서 참고문헌으로 인용된 미합중국 특허 제3,627,851호에 기술된 폴리오가노실록산 유체와 실록산 공중합체 수지 유체의 혼합물을 포함한다. 바람직한 수지는, 디오가노하이드로겐

실록시 단위(M^H 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위)를 포함하는 M^HQ 수지로서 공지되어 있으며, 여기서 Q 단위에 대한 디오가노하이드로겐실록시 단위(M^H 단위)의 비 0.4 : 1.0 내지 2.0 : 1.0이다. 반응성 수소원자를 갖는 규소원자에 결합된, 하나이상의 R^1 그룹, 바람직하게는 메틸 그룹을 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산이 바람직하다. 평균 단위의 일반식이 지시된 바와 같고 지적된 혼화성이 실현되는 한, 성분(B)는 단일 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있음을 인지해야 한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 하이드라이드 수지성 실록산은, 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제4,061,609호(Bobear)에 기술되어 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 기타 수소 함유 실록산은 25℃에서의 점도가 약 15 내지 약 40센티스토크(centistoke)이고 수소 함량이 1.6중량%인 선형 트리오가노 말단 종결된 오가노하이드로겐-폴리실록산 유체이다. 이들 하이드라이드는 통상적으로 다음 일반식으로 나타내어진다.

$(R^2)_3SiO(HR^2SiO)_eSi(R^2)_3$

상기식에서, R^2는 위에서 정의한 바와 같고, e는 25℃에서의 점도를 약 15 내지 약 40센티스토크로 제공하기에 충분한 수이다.

성분(B)는 하이드라이드 함량이 0.05 내지 1.6%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1중량%인 것이 바람직하다.

성분(B)는 조성물중에 성분(A)의 올레핀계 불포화 라디칼에 대한 성분(B)의 규소 결합된 수소원자의 몰비가 접착을 촉진시키도록 충분한 양으로 존재해야 한다. 이 비는 사용된 특정 성분(A) 및 성분(B)에 좌우된다. 일반적으로, 성분(B) 성분(A)의 올레핀계 불포화 라디칼에 대한 성분(B)의 규소 결합된 수소원자의 몰 비를 약 1.60 : 1 이상, 바람직하게는 약 1.6 내지 약 10 : 1, 가장 바람직하게는 약 1.6 : 1 내지 약 3.5 : 1로 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 그러나, 성분(A)가 25℃에서의 점도가 3,000 내지 5,000cP인 비닐 말단화된 폴리디오가노폴리실록산이고 성분(B)가 트리오가노 말단 종결된 오가노하이드로겐실록산인 경우, SiH : Si 비닐의 비는 2.1 : 1 이상, 바람직하게는 약 2.1 : 1 내지 약 10 : 1, 가장 바람직하게는 약 2.1 : 1 내지 약 3.5 : 1이어야 한다.

본 발명의 조성물중의 성분(C)는 하이드로실화 반응을 촉진시키는 촉매이다.

하이드로실화 경화 반응을 촉진시키기에 유용한 촉매로는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 이들 금속의 착체를 사용하는 촉매와 같은 귀금속 촉매를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 하이드로실화 촉매의 예는 문헌[참조 : 미합중국 특허 제3,159,601호 및 제3,159,662호(Ashby) ; 제3,220,970호(Lamoreaux) ; 제3,814,730호(Karstedt) ; 제3,516,946호(Modic) 및 제4,029,629호(Jeram)]에 기술되어 있으며, 이러한 특허는 모두 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된다.

바람직하게는, 하이드로실화 촉매는 백금 함유 촉매이다. 하나의 바람직한 백금 함유 촉매는 90.9중량% 옥틸알콜 및 9.1중량% 클로로백금산을 함유하는 백금 옥탄올 착체이다.

또다른 바람직한 백금 함유 촉매는, 에탄올 용액중의 중탄산나트륨의 존재하에 수화용 물 4㏖을 함유하는 클로로백금산을 테트라비닐사이클로테트라실록산과 반응시킴으로써 형성된 백금 착체이다. 이 촉매는, 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된 카르스테트(Karstedt)의 미합중국 특허 제3,775,452호에 기술되어 있다.

촉매는 하이드로실화 반응을 촉진시키기에 충분한 양인 촉매량으로 사용되어야 한다. 일반적으로, 백금 금속 부로 환산하여 0.1ppm 이상의 백금 촉매를 사용해야 한다.

본 발명의 조성물중의 성분(D)는 상기 제시된 일반식(III) 내지 (VII)의 화합물중에서 선택된 접착 촉진제이다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 접착 촉진제는 일반식(III)의 비스[3-(트리메톡시실릴)알킬]푸마레이트, 특히 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]푸마레이트이다.

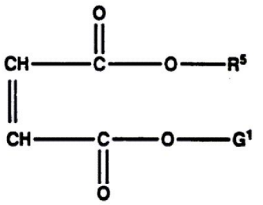
바람직하게는, 일반식(III) 내지 (VII)에 있어서, R^3, R^4 및 R^5는 각각 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 R^3은 프로필이고 R^4 및 R^5는 각각 메틸이다.

가장 바람직한 접착 촉진제는 비스[3-(트리알콕시실릴)알킬]푸마레이트, 비스[3-(트리알콕시실릴)알킬]말레에이트 또는 이들의 혼합물이다. 가장 바람직하게 접착 촉진제는 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]푸마레이트 또는 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]말레에이트이다.

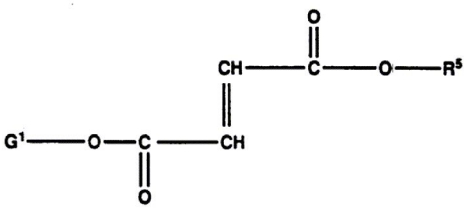
일반식(III) 내지 (VI)의 화합물 및 이들의 제조방법은, 모두 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제3,759,968호(Berger et al.) ; 제3,941,741호(De Zuba et al.) ; 제4,308,372호(Smith, Jr. et al.) ; 및 제4,256,870호(Eckberg)에 기술되어 있다.

일반식(III) 내지 (VI)의 화합물은 일반식(VIII) 및 (IX)의 화합물을 일반식(X)의 하이드로실란과 백금 촉

매의 존재하에 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



(VIII)



(IX)

$HSiR^{7}_{n}X_{3-n}$ (X)

상기식에서, R^{5}는 불포화 1가 탄화수소 라디칼 및 불포화 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고, G^{1}은 수소, 1가 탄화수소 라디칼, 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼, 불포화 1가 탄화수소 라디칼 및 불포화 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되며, R^{7}은 1가 탄화수소 라디칼 및 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고, X는 할로겐, 바람직하게는 염소이며, n은 0 내지 3 사이의 어떠한 수도 될 수 있다.

일반식(Ⅷ) 및 (IX)에서 G^{1}이 R^{5}와 동일한 경우, 즉 불포화 1가 탄화수소 라디칼인 경우, 일반식(X)의 하이드로실란 2㏖을 일반식(Ⅷ) 및 (IX)의 화합물 1㏖과 반응시킴으로써 일반식(X)의 하이드로실란을 R^{5} 라디칼의 불포화 결합들 모두에 가할 수 있다. 한편, 단일 치환체가 바람직한 경우, 일반식(X)의 하이드로실란 1㏖을 일반식(Ⅷ) 및 (IX)의 말레에이트 및/또는 푸마레이트 중의 어느 하나의 1㏖과 반응시켜 단일 부가 생성물을 수득하게 된다.

반응은 바람직하게는 실온에서 수행하며, 용매는 필요하지 않다. 이러한 경우, 톨루엔, 크실렌, 미네랄 스피리트(mineral spirit), 벤젠 등과 같은 어떠한 불활성 용매도 사용될 수 있다. 일반식(Ⅷ) 및 (X)의 화합물에 일반식(X)의 실란을 부가하기에 적합한 촉매는 당해 기술분야에 공지된 각종 백금 및 백금 화합물촉매이다. 이들 촉매에는 목탄 또는 알루미늄에 부착될 수 있는 미분 상태의 원소상 백금 및 미합중국 특허 제3,159,601호 및 제3,159,602호에 제시된 유형의 백금탄화수소 착체, 클로로백금산과 같은 각종 백금 화합물, 및 미합중국 특허 제3,220,972호(Lamoreaux)에 기술된 클로로백금산으로부터 제조된 백금 알콜성 착체를 포함한다.

염소원자를 치환시키기 위하여, 할로실릴 에스테르 또는 이미드를 알콜 또는 일반식 $R^{8}OH$, $R^{8}COOH$의 산(여기서, R^{8}은 1가 탄화수소 라디칼 및 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고 바람직하게는 알킬과 같은 탄소수 8 이하의 포화 1가 탄화수소이다)과 반응시킬 수 있다. 반응 혼합물을 제조함에 있어서, 1㏖의 할로실릴말레에이트를, 알콜 또는 산의 몰 수가 규소원자에 결합된 할로겐 몰 수를 초과하도록 과량의 알콜 또는 산과 반응시키고, 반응이 용매의 부재하에 수행되는 경우 감압 및 보통 온도에서 진행되도록 한다. 알콕실화 또는 아실화 반응으로부터 형성되는 산이 비등 제거되어 목적하는 생성물을 오염시키지 않도록 감압 및 보통온도가 바람직하다. 따라서, 반응을 75 내지 100℃의 온도 범위에서 100㎜미만의 수은압하에 수행하는 것이 바람직하다.

대안으로서, 알콕실화 또는 아실화 반응은 탄화수소 용매의 존재하에 수행할 수있는데, 이때 용매에서 방출되는 염화수소는 불용성이기 때문에 반응이 진행되는 동안, 방출되는 산은 일반식(Ⅷ) 및 (IX)의 영역내에 있는 실릴말레에이트 또는 실릴푸마레이트 생성물에 영향을 주지 않는다. 다른 대안으로서, 일반식(Ⅷ), (IX)의 말레에이트 및 푸마레이트는 모두 일반식(X)의 하이드로할로실란 대신 하이드로알콕시실란과 반응할 수 있다. 그러나, 알콕시실란을 사용하는 경우에는, 일반식(X)의 실란이 사용되는 경우에서보다 백금 촉매의 존재하에 SiH-을레핀 부가가 보다 서서히 진행된다.

일반식(Ⅶ)의 접착 촉진제는 0.125㏖의 메틸트리메톡시실란 및 0.095㏖의 말레산 무수물을 약간 가열시키면서 혼합한 후, 교반시키면서 0.095㏖의 아미노프로필트리메톡시실란을 적가함으로써 제조할 수 있다.

성분(D)의 접착 촉진제는 이의 접착성을 증진시키기에 충분한 유효량으로 본 발명의 조성물중에 존재한다. 일반적으로, 성분(D)의 접착 촉진제는 약 0.5 내지 약 2.0중량%, 바람직하게는 약 0.75 내지 약 1.25중량% 범위의 양으로 존재한다.

본 발명의 조성물은 또한 성분(E)의 어떠한 통상의 증량 충전제 및/또는 성분(F)의 강화 충전제를 함유할 수 있다. 조성물은 약 0 내지 약 200중량부, 바람직하게는 약 10 내지 약 100중량부의 성분(E)의 증량 충전제 및 약 0 내지 약 50중량부, 바람직하게는 약 20 내지 약 50중량부의 성분(F)의 강화 충전제를 함유한다.

본 발명에서 유용한 성분(E)의 증량 충전제의 예로는 알파-석영, 분쇄된 석영, 산화알루미늄, 규산알루미늄, 규산지르코늄, 산화마그네슘, 산화아연, 활석, 희규조토, 산화철, 탄산칼슘, 점토, 티타니아, 지르코니아, 운모, 유리(예 : 분쇄유리 또는 유리 섬유), 모래, 카본 블랙, 흑연, 황산바륨, 황산아연, 목재 분말, 코르크, 플루오로카본 중합체 분말 등을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 증량 충전제는 알파-석영이다.

성분(F)의 강화 충전제의 예로는 열분해법 실리카(fumed silica) 및 침강 실리카와 같은 실리카 및, 예를 들면, 오가노할로실란, 디실록산 또는 디실라잔과 반응시킨 열분해법 실리카 또는 침강 실리카와 같은 처리된 실리카 충전제를 포함한다. 열분해법 실리카는 특히 본 발명의 실리콘 성분에 대한 강화 충전제로서 효과적이다. 특히 바람직한 처리된 열분해법 실리카로는, 열분해법 실리카를 먼저 사이클릭 폴리실록산, 예를 들면, 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제2,938,009호(Lucas)에 교시된 바와 같이, 당해 기술분야에 공지된 방법에 따라 디메틸사이클릭 사량체로 처리한 다음, 예를 들면, 본 발명에서 참고 문헌으로 인용된 미합중국 특허 제3,635,743호(Smith) 및 제3,847,848호(Beers)에 교시된 바와같이 헥사메틸디실라잔과 같은 실라잔으로 처리하여 4량체로 처리된 실리카 표면의 대부분의 유리 실란올을 제거한 실리카이다. 이러한 충전제를 본 발명에서는 종종 처리된 열분해법 실리카''라고 언급한다.

본 발명의 조성물은, 적합한 혼합 수단, 예를 들면, 스파툴라(spatula), 드럼 롤러, 기계적 교반기, 3롤 밀, 시그마 블레이드 혼합기, 빵 반죽 혼합기 및 2롤 밀을 사용하여 성분(A) 내지 (F) 및 어떠한 임의의 성분들을 균질하게 혼합함으로써 제조할 수 있다.

성분(A) 내지 (F)의 혼합 순서는 중요하지 않다. 그러나, 가장 바람직하게는 최종 혼합 단계에서, 성분(D)의 존재하에 성분(B) 및 (C)를 함께 도입시키는 것이 바람직하다. 따라서, 경화성 조성물을 사용하고자 하기 직전에 모든 성분들을 하나의 혼합 단계에서 혼합할 수 있다. 또다른 방법으로, 특정 성분들을 예비 혼합하여 저장할 수 있는 2개 이상의 패키지를 형성할 수 있고, 필요한 경우, 이를 사용하고자 하기 직전에 최종 단계에서 혼합할 수 있다.

충전제 및 용매와 같은 특정한 임의 성분들과 함께 성분(C), 성분(D), 및 성분(A)의 일부를 혼합하여 제1 패키지를 제공하고, 있다면, 성분(A)의 나머지 부분과 함께 성분(B)를 혼합하여 제2 패키지를 제공하는 것이 바람직하다.

이후에, 이들 2개의 패키지를 본 발명의 조성물이 필요할 때까지 저장한 후 균일하게 혼합할 수 있다.

경화성 조성물의 경화는 전형적으로 약 100℃ 이상의 온도, 바람직하게는 약 100 내지 약 150℃의 온도에서 수행한다. 경화 시간은 일반적으로 약 15분 내지 약 2시간으로 다양하다.

본 발명의 부가 경화성 조성물은 프라이머의 부재하에서도 각종 플라스틱, 금속, 유리 및 석조 지지체에 바로 점착된다. 조성물을 점착시키는 가소성 지지체의 예로는 폴리페닐렌/스티렌 블렌드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 컨디셔닝된 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 플루오로 중합체 및 비수지 함유 폴리에테르이미드로부터 선택된 가소성 지지체를 포함한다.

금속 지지체의 예로는 구리, 앨클래드(alclad) 알루미늄, 음극화된 알루미늄, 도금강, 냉각 압연 강, 주조 알루미늄 및 주조 마그네슘으로부터 선택된 금속 지지체를 포함한다. 폴리카보네이트에 대한 용어 ''컨디셔닝''이란, 폴리카보네이트 지지체내의 수분이, 접착 경화되는 동안 방출되는 물이 계면에서 결합하는 것을 방해하지 않는 정도로 감소되어야함을 의미한다. 컨디셔닝은 일반적으로 약 120℃에서 약 12 내지 24시간 동안 폴리카보네이트 지지체를 건조시킴으로써 수행한다.

지지체 위의 접착제 조성물의 두께는 전형적으로 약 20 내지 약 60mil이다.

본 발명의 조성물은 롤링(rolling), 산포(spreading) 및 분무 등과 같은 어떠한 적합한 수단에 의해서도 지지체의 표면에 도포된다. 접착제 조성물을 지지체 위에 도포한 후, 조성물을 본 발명에서 이미 기술한 경화 시간 및 경화 온도에서 경화시킨다.

당해 분야의 숙련가들이 본 발명을 보다 잘 이해하도록 하기 위하여, 다음과 같은 실시예가 설명을 위해 제시되어 있으나, 이는 첨부된 특허청구의 범위에 상세히 기술된 본 발명을 제한하고자 하려는 것은 아님을 인지해야 한다. 실시예에서 모든 부는 중량부이다.

[실험]

[용어해설]

하기 실시예 및 표에 사용된 용어는 다음과 같이 정의된다.

(1) LV 중합체-I : 25℃에서의 점도가 약 3,300 내지 3,900센티스토크인 저점도 비닐디메틸 말단 종결된 폴리디메틸실록산.

(2) 촉매 : 옥틸 알콜 90.9중량% 및 클로로백금산 9.1중량%를 함유하는 백금 옥탄올 착체.

(3) 처리된 열분해법 실리카-I : 본 발명에서 이미 기술한 방식으로 우선 옥타메틸 사이크로로테트라실록산으로 처리한 다음, 헥사메틸디실라잔으로 처리한 열분해법 실리카 충전제 (표면적 : 200㎡/g).

(4) BTMSPF : 비스(3-트리메톡시실릴프로필)푸마레이트.

(5) 하이드라이드 수지 : $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 함유하는 하이드라이드 실록산 수지로서, 수지 하이드라이드의 수소 함량은 약 0.8 내지 1.2중량%이다.

(6) 가교결합제 : (a) 저점도 중합체-I 100부 및 (b) 하이드라이드 수지 100부를 함유하는, 수소 함량이 약 0.43 내지 0.46중량%인 디메틸하이드로겐실록산 가교결합제.

(7) HV 중합체-I : 25℃에서의 점도가 약 75,000 내지 95,000cP인 비닐 말단 종결된 디메틸폴리실록산.

(8) HV 중합체/수지 블렌드 : (i) HV 중합체-I 75부 및 (ii) MQD^1 단위(여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위이고, Q는 $SiO_{4/2}$ 단위이며 D^1은 (CH_3), $(Vi)SiO_{2/2}$ 단위이다)를 함유 하는 비닐 실리콘 수지 (여기서, 수지의 비닐 함량은 약 1.5 내지 약 3.5중량%이다) 25부를 함유하는, 25℃에서의 점도가 60,000 내지 75,000cP인 블렌드.

(9) 억제제 : 3, 5-디메틸-헥신-3-올.

(10)하이드라이드 유체 : 25℃에서의 점도가 약 50 내지 150센티스토크이고, 하이드라이드 함량이 0.18 내지 0.28중량%인 선형 하이드라이드 유체.

(11) 메틸 말단 차단된 하이드라이드 유체 : 25℃에서의 점도가 약 15 내지 40센티 스토크이고 하이드라이드 함량이 약 1.6% 인 트리메틸 종결된 선형 폴리메틸하이드로겐실록산 유체.

(12)비닐 블렌드-I : (a) 25℃에서의 점도가 약 80,000cP인 HV 중합체-I 70중량부 및 (b) 25℃에서의 점도가 약 4,000cP인 LV 중합체-I 30중량부를 함유하는, 25℃에서의 점도가 약 35,000 내지 약 45,000cP인 블렌드.

(13) LV 중합체-II : 비닐 함량이 약 0.2 내지 약 0.3중량%이고, 25℃에서의 점도가 약 400 내지 약 700cP인, 평균 하나 이상의 비닐디오가노실록시 말단 그룹을 갖는 저점도 폴리디오가노실록산 조성물.

(14) LV 중합체-III : 비닐 함량이 약 1.4 내지 약 2.0중량%이고, 25℃에서의 점도가 약 300 내지 약 600cP인, 저점도 비닐디오가노 말단 종결된 비닐오가노디오가리실록산.

(15) LV 중합체/수지 블렌드 : (i) LV 중합체-I 75부 및 (ii) MQD^1 단위[여기서, M은 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위이고, Q는 $SiO_{4/2}$ 단위이며, D^1은 (CH_3),$(Vi)SiO_{2/2}$ 단위이EK]를 함유하고, 비닐 함량이 약 1.5 내지 약 3.5중량%인 비닐 실리콘 수지 25부를 함유하는, 25℃에서의 점도가 3,000 내지 5,000cP인 블렌드.

(16) 비닐 블렌드 II : (a) 비닐 블렌드-I 64.1중량부, (b) 처리된 열분해법 실리카-I 27.7 중량부, (c) LV 비닐 중합체-II 4.1중량부 및 (d) LV 비닐 중합체-III 4.1중량부를 함유하는 블렌드.

(17) psi : 파운드/in^2

(18) H/C_2H_3 : SiH : Si 비닐 그룹의 비

(19) 150℃/1시간, 100℃/2시간 및 100℃/18시간 : 문제시 되는 샘플이 경화 온도에 노출되는 시간 및 경화온도.

[실시예 1내지 4]

다음표 1에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어(shore) A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 1에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 1]

[실시예 1 내지 4 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	1	2	3	4
HV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 유체	5.6	4.3	2.9	2
H/C_2H_3	2.09	1.61	1.08	0.75
쇼어 A	60	53	40	28
인장강도	850	792	663	455
연신률	255	283	378	380
100℃ 랩 전단률(Lap Shear) (응집파괴율 %)	720(100)	612(95)	270(0)	245(20)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율%)	776(100)	737(100)	607(100)	467(100)

[비교 실시예 A 내지 D]

다음표 2에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어(shore) A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 2에 나타

내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 2]

[비교 실시예 A 내지 D : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	A	B	C	D
HV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 유체	5.6	4.3	2.9	2
H/C_2H_3	2.09	1.61	1.08	0.75
쇼어 A	64	60	55	36
인장 강도	920	895	760	620
연신률	220	240	240	365
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	615(65)	510(50)	185(0)	115(20)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	800(100)	700(100)	325(10)	405(35)

[실시예 5 내지 8]

다음표 3에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어(shore) A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 3에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 3]

[실시예 5 내지 8 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	5	6	7	8
LV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 유체	6.5	5	3.4	2.3
H/C_2H_3	2.11	1.62	1.10	0.75
쇼어 A	63	56	45	27
인장강도	1050	985	657	353
연신률	102	101	165	207
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	830(100)	655(85)	122(0)	84(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	785(100)	620(100)	532(75)	193(25)

[실시예 9 내지 12]

다음표 4에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어(shore) A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 4에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 4]

[실시예 9 내지 12 : 제형 및 특성]

성분	실시예 번호 9	10	11	12
LV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
처리된 열분해법 실리카-I	20	20	20	20
BTMSPF	1	1	1	1
촉매	0.036	0.036	0.036	0.036
하이드라이드 유체	6.5	5	3.4	2.3
H/C_2H_3	2.11	1.62	1.10	0.75
쇼어 A	64	57	47	31
인장강도	960	920	775	415
연신률	140	155	260	290
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	625(100)	465(100)	80(0)	70(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	670(100)	715(100)	405(75)	150(0)

[비교 실시예 E 내지 H]

다음 표 5에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 이들 조성물은 BTMSPF가 존재하지 않는 점을 제외하고는, 실시예 9 내지 12에서 제조한 것과 동일하다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 5에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 5]

[실시예 E 내지 H : 제형 및 특성]

성분	실시예 번호 E	E	G	H
LV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
처리된 열분해법 실리카	20	20	20	20
촉매	0.036	0.036	0.036	0.036
하이드라이드 유체	6.5	5	3.4	2.3
H/C_2H_3	2.11	1.62	1.10	0.75
쇼어 A	60	58	52	37
인장강도	1005	1045	845	890
연신률	160	180	190	370
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	625(100)	580(100)	595(100)	250(100)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	705(100)	835(100)	705(100)	460(100)

비교실시예 E 내지 H에서 제조된 조성물중에서의 접착 촉진제의 부재가 조성물의 물리적 특성 또는 랩 전단 접착 특성에 유해한 영향을 미치지 않는 이유에 대해서는 인지되어 있지 않다. 본 명세서에 제시된 기타 모든 실시예에서 제조된 조성물이 양호한 물리적 특성 및 랩 전단 접착 특성을 갖기 위해서는 접착 촉진제의 존재를 명백히 필요로 한다.

[실시예 13 내지 16]

다음 표 6에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 6에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 6]

[실시예 13 내지 16 : 제형 및 특성]

성분	실시예 번호 13	14	15	16
LV 중합체-1	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 유체	1.45	1.1	0.75	0.53
H/C_2H_3	2.07	1.57	1.07	0.76
쇼어 A	22	지나치게 연성	지나치게 연성	지나치게 연성
인장강도	185	-	-	-
연신률	185	-	-	-
100℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	135(100)	75(100)	35(100)	분리
150℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	185(100)	135(100)	45(100)	분리

[실시예 17 내지 20]

다음 표 7에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 7에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 7]

[실시예 17 내지 20 : 제형 및 특성]

성분	실시예 번호 17	18	19	20
HV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 수지	6.4	5.6	4.3	2.9
H/C_2H_3	2.39	2.09	1.61	1.08
쇼어 A	59	61	60	42
인장강도	850	865	840	656
연신률	255	240	260	330
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	615(100)	700(100)	445(50)	260(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	840(100)	805(100)	785(100)	590(65)

[비교 실시예 I 내지 L]

다음 표 8에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 이들 조성물은, 비교 실시예 I 내지 L의 조성물이 BTMSPF를 함유하지 않는 점을 제외하고는, 상기 실시예 17 내지 20에서 제조된 것과 동일하다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 8에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 8]

[비교 실시예 I 내지 L : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	I	J	K	L
HV 중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 수지	6.4	5.6	4.3	2.9
H/C_2H_3	2.39	2.09	1.61	1.08
쇼어 A	64	65	67	50
인장강도	840	850	895	745
연신률	225	265	240	290
100℃ 랩 전단률	95(0)	95(0)	70(0)	분리
150℃ 랩 전단률	180(0)	205(0)	240(0)	175(0)

[실시예 21 내지 24]

다음표 9에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 9에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 9]

[실시예 21 내지 24 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	21	22	23	24
LV 중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
하이드라이드 수지	7.4	6.5	5	3.4
H/C_2H_3	2.40	2.11	1.62	1.10
쇼어 A	55	60	61	49
인장강도	850	970	1025	810
연신률	120	125	118	165
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	660(100)	680(100)	565(60)	231(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	885(100)	915(100)	705(100)	650(65)

[실시예 25 내지 28]

다음표 10에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 10에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 10]

[실시예 25 내지 28 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	25	26	27	28
LV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
처리된 열분해법 실리카-I	20	20	20	20
BTMSPF	1	1	1	1
촉매	0.036	0.036	0.036	0.036
하이드라이드 수지	7.4	6.5	5	3.4
H/C_2H_3	2.40	2.11	1.62	1.10
쇼어 A	55	60	60	50
인장강도	830	830	960	740
연신률	210	175	180	225
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	620(100)	565(100)	470(65)	150(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	645(100)	770(100)	705(100)	630(65)

[비교 실시예 M 내지 P]

다음표 11에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 이들 조성물은 비교 실시예 M 내지 P의 조성물 BTMSPF를 함유하지 않는 점을 제외하고는 실시예 25 내지 28에서 제조된 것과 동일하다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 11에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 11]

[비교 실시예 M 내지 P : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	M	N	O	P
LV 중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
처리된 열분해법 실리카-I	20	20	20	20
촉매	0.036	0.036	0.036	0.036
하이드라이드 수지	7.4	6.5	5	3.4
H/C_2H_3	2.40	2.11	1.62	1.10
쇼어 A	51	55	60	53
인장강도	895	925	1060	980
연신률	270	215	195	210
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	30(0)	30(0)	40(0)	30(0)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	80(0)	120(0)	140(0)	105(0)

[실시예 29 내지 32]

다음표 12에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 12에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 12]

[실시예 29 내지 32 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	29	30	31	32
HV-중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
메틸 종결된 하이드라이드 유체	3.2	2.4	1.7	1.1
H/C_2H_3	2.13	1.60	1.13	0.73
쇼어 A	56	48	35	28
인장강도	765	724	621	465
연신률	279	317	398	398
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	560(100)	480(100)	435(100)	280(100)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	660(100)	550(100)	460(100)	390(100)

[실시예 33 내지 36]

다음표 13에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 9에 나타내었다.

[표 13]

[실시예 33 내지 36 : 제형]

	실시예 번호			
성분	33	34	35	36
LV 중합체/수지 블렌드	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
메틸 종결된 하이드라이드 유체	3.6	2.8	1.9	1.3
H/C_2H_3	2.07	1.61	1.09	0.75
쇼어 A	62	58	43	33
인장강도	1037	942	521	263
연신률	123	135	140	140
100℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	780(100)	465(100)	430(100)	260(100)
150℃ 랩 전단률(응집 파괴율 %)	765(100)	730(100)	695(100)	325(100)

[실시예 37 내지 40]

다음표 14에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 14에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 14]

[실시예 37 내지 40 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	37	38	39	40
LV 중합체-I	100	100	100	100
알파-석영	47.2	47.2	47.2	47.2
$CaCO_3$	3	3	3	3
BTMSPF	1.6	1.6	1.6	1.6
촉매	0.048	0.048	0.048	0.048
억제제	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
메틸 종결된 하이드라이드 유체	0.82	0.63	0.43	0.29
H/C_2H_3	2.08	1.60	1.09	0.74
쇼어 A	29	지나치게 연성	지나치게 연성	지나치게 연성
인장강도	210	-	-	-
연신률	150	-	-	-
100℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	145(100)	60(100)	30(100) 2	분리
150℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	245(100)	85(100)	5(100)	분리

[실시예 41 내지 44]

다음표 15에 나타낸 제형을 갖는 4가지 조성물을 제조한다. 100℃에서 2시간 동안 경화시킨 샘플과 150℃에서 1시간 동안 경화시킨 샘플의 쇼어 A, 인장강도, 연신률 및 랩 전단률을 다음 표 15에 나타내었다. 지지체는 앨클래드 알루미늄이다.

[표 15]

[실시예 41 내지 44 : 제형 및 특성]

	실시예 번호			
성분	41	42	43	44
LV 중합체-I	100	100	100	100
처리된 열분해법 실리카-I	20	20	20	20
BTMSPF	1	1	1	1
촉매	0.036	0.036	0.036	0.036
하이드라이드 유체	0.82	0.63	0.43	0.29
H/C_2H_3	2.07	1.57	1.07	0.76
쇼어 A	29	지나치게 연성	지나치게 연성	지나치게 연성
인장강도	370	350	-	-
연신률	340	370	-	-
100℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	320(100)	240(100)	105(100)	분리
150℃ 랩 전단률 (응집 파괴율 %)	235(100)	185(100)	85(100)	분리

[실시예 45]

실시예 45는 본 발명의 조성물중의 접착 촉진제로서의 알릴-3-트리메톡시실릴프로필말레에이트의 용도를 설명한다.

비이커에 LV-중합체/수지 블렌드 10g, 촉매 10ppm, 알릴-3-트리메톡시실릴프로필말레에이트 0.3g 및 가교결합제 1.0g을 가한다. 성분들을 골고루 혼합한다.

혼합물은 투명하게 잔류하지만, 알릴-3-트리메톡시실릴프로필말레에이트를 제외한 동일한 혼합물과 직접 비교할때 약간의 헤이즈(haze)를 갖는다. 혼합물을 알루미늄 컵 속에 넣고 150℃에서 10분간 경화시킨다. 경화 및 냉각시킨 후, 경화된 조성물은 알루미늄 컵에 단단히 접착된다. 샘플은 접착 파괴를 나타낸다.

[비교 실시예 Q]

알릴-3-트리메톡시실릴프로필말레에이트를 함유하지 않는 것을 제외하고는 실시예 45에서 제조한 바와 동일한 조성물을 제조한다. 비교 실시예 Q에서 제조한 조성물을 실시예 45에 기술한 동일한 방식으로 경화시키고 냉각시킨다. 경화된 조성물은 컵에 접착되지 않는다. 이 조성물은 접착 파괴를 나타낸다.

[실시예 46]

실시예 46은 본 발명의 영역내의 조성물중의 접착 촉진제로서의 N-(3-트리메톡시실릴프로필)말레이미드