



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월02일

(11) 등록번호 10-1478607

(24) 등록일자 2014년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7008566

(22) 출원일자(국제) 2008년12월08일

심사청구일자 2013년05월08일

(85) 번역문제출일자 2010년04월20일

(65) 공개번호 10-2010-0100763

(43) 공개일자 2010년09월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/003638

(87) 국제공개번호 WO 2009/075087

국제공개일자 2009년06월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-319154 2007년12월11일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007321123 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

모멘티브 파포만스 마테리아루즈 자판 교도가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 2반 20고

(72) 발명자

오바, 토시오

일본 107-6112 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메
2반20고 모멘티브 파포만스 마테리아루즈 자판 교
도가이사 내

(74) 대리인

송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물

(57) 요약

본 발명은 표면이 광택 제거된 실리콘 고무가 될 수 있고, 물리적 특성의 저하도 없는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 제공한다. 상세하게는,

(A) 25℃에 있어서의 점도가 20~1,000,000센티스톡스이며, 분자쇄 말단이 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기로 봉쇄된 실질적으로 직쇄상의 폴리오르가노실록산 100중량부,

(B) 1분자중에 규소 원자 결합 가수분해성기를 3개 이상 가지는 유기 규소 화합물 0.1~15중량부,

(C) 축합 반응 촉매 0~15중량부,

(D) 미처리의 중질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 중질 탄산칼슘 100~400중량부

(E) 미처리의 경질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 경질 탄산칼슘 1~200중량부

(단, (D)성분, (E)성분 중 적어도 일방은 수지산으로 처리되어 있을 필요가 있다. 또 (D)성분, (E)성분의 합계 중, (D)성분이 50~99.9중량%이다)

로 이루어지는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 23℃에 있어서의 점도가 20~1,000,000센티스톡스이며, 분자쇄 말단이 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기로 봉쇄된 실질적으로 직쇄상의 폴리오르가노실록산 100중량부,
- (B) 1분자중에 규소 원자 결합 가수분해성기를 3개 이상 가지는 유기 규소 화합물 0.1~15중량부,
- (C) 축합 반응 촉매 0~15중량부,
- (D) 미처리의 중질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 중질 탄산칼슘 100~400중량부
- (E) 미처리의 경질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 경질 탄산칼슘 1~200중량부
- (단, (D)성분, (E)성분 중 적어도 일방은 수지산으로 처리되어 있을 필요가 있다. 또 (D)성분, (E)성분의 합계 중, (D)성분이 50~99.9중량%이다)
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 실온에서 경화후, 표면이 광택 제거된 실리콘 고무가 될 수 있는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 종래, 공기중의 수분과 접촉함으로써 실온에서 경화하여 고무상 탄성체가 되는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물로서는 각종 타입의 것이 알려져 있고, 건축물의 외장용 씰링재 등으로서 사용되고 있다.
- [0003] 종래의 실리콘 씰링재는 경화후 그 표면이 광택을 가지기 때문에, 태양광을 반사시켜 부근의 사람을 눈부시게 하거나, 미관의 점에서 분위기에 어울리지 않는 것이 되는 경우도 있었다.
- [0004] 그 때문에 경화후 광택 제거된 표면을 가지는 실리콘 고무가 될 수 있는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물이 요망되고 있었다.
- [0005] 이와 같은 광택 제거된 표면을 가지는 실리콘 고무의 제공을 위해, 규조토 및/또는 마이카 분말을 배합하는 것(일본 특허 공개 평6-157910호 공보), 공기 산화 경화성의 불포화 고급 지방산 등을 함유시키는 것(일본 특허 공개 2000-129128호 공보), 극성 부위를 가지고 대부분이 비극성 부위로 이루어지는 저분자 유기 화합물을 함유시키는 것(일본 특허 공개 2000-169711호 공보), 특정의 조제 방법에 의해 특별한 첨가물을 사용하지 않고 광택 제거된 표면을 얻는 수법(일본 특허 공개 2007-39485호 공보) 등이 제안되어 있다.
- [0006] 그러나, 이와 같은 종래의 수법에서는, 광택 제거 효과가 충분하지 않음과 아울러, 경우에 따라 경화물의 물리적 특성에 악영향을 준다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평6-157910호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2000-129128호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2000-169711호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2007-39485호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 문제점을 해결하고, 표면이 광택 제거된 실리콘 고무가 될 수 있고, 물리적 특성의 저하도 없는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구한 결과, 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물에 특정 2종의 탄산칼슘을 병용 배합하면, 경화후의 표면 광택을 억제할 수 있고, 또 그 물리 특성도 유지할 수 있는 것을 알아내어 본 발명에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은,

[0011] (A) 23℃에 있어서의 점도가 20~1,000,000센티스톡스이며, 분자쇄 말단이 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기로 봉쇄된 실질적으로 직쇄상의 폴리오르가노실록산 100중량부,

[0012] (B) 1분자중에 규소 원자 결합 가수분해성기를 3개 이상 가지는 유기 규소 화합물 0.1~15중량부,

[0013] (C) 축합 반응 촉매 0~15중량부,

[0014] (D) 미처리의 중질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 중질 탄산칼슘 100~400중량부

[0015] (E) 미처리의 경질 탄산칼슘 또는 표면이 수지산으로 처리된 경질 탄산칼슘 1~200중량부

[0016] (단, (D)성분, (E)성분 중 적어도 일방은 수지산으로 처리되어 있을 필요가 있다. 또 (D)성분, (E)성분의 합계 중, (D)성분이 50~99.9중량%이다)

[0017] 로 이루어지는 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에 사용되는 (A)성분의 폴리오르가노실록산은 분자쇄 말단이 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기로 봉쇄된 실질적으로 직쇄상의 폴리오르가노실록산이다. 여기서, 실질적으로 직쇄상은 완전한 직쇄상 뿐만 아니라 약간 분기된 직선상인 것이어도 되는 것을 의미하고 있다. 이 폴리오르가노실록산의 분자쇄 말단에 존재하는 규소 원자 결합 가수분해성기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기와 같은 알콕시기, 메틸에틸케톡시기, 디메틸케톡시기와 같은 옥시기, 이소프로펜옥시기와 같은 알케닐옥시기, 및 트리메톡시실릴프로필기가 예시된다. 또한, 이 폴리오르가노실록산중에 존재하는 다른 규소 원자 결합 유기기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기와 같은 알킬기; 비닐기, 알릴기, 헥세닐기와 같은 알케닐기; 페닐기, 톨릴기와 같은 아릴기; 벤질기; 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3-클로로프로필기, 3-시아노프로필기, 클로로메틸기와 같은 치환 알킬기가 예시된다. 이 폴리오르가노실록산은 점도가 지나치게 낮으면 경화한 실런트의 고무 탄성이 부족해지고, 점도가 지나치게 높으면 압출성이 무거워져 카트리지 등의 용기로부터의 도출 작업이 어려워지기 때문에, 23℃에 있어서의 점도가 20~1,000,000센티스톡스의 범위내에 있을 필요가 있고, 바람직하게는 100~100,000센티스톡스의 범위내이다.

[0019] 본 발명에 사용되는 (B)성분의 유기 규소 화합물은 본 조성물의 가교제로서 작용하며, 본 조성물을 가교 경화시키기 위한 성분이다. 이 유기 규소 화합물은 1분자중에 규소 원자 결합 가수분해성기를 3개 이상 가지는 유기 규소 화합물이다. 이 규소 원자 결합 가수분해성기는 (A)성분중의 규소 원자 결합 가수분해성기와 동일한 것이 바람직하고, 이와 같은 가수분해성기로서는 (A)성분의 설명의 항에서 설명한 알콕시기, 알케닐옥시기, 옥시기가 있고, 특히, 알콕시기 및 옥시기가 바람직하다. 알콕시기를 가지는 유기 규소 화합물로서는 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 3관능성 알콕시실란류 및 그 부분 가수분해 축합물, 메틸오르토실리케이트, 에틸오르토실리케이트, n-프로필오르토실리케이트, 메틸셀로솔브실리케이트 등의 알킬실리케이트류 및 그 부분 가수분해 축합물, 환상 알콕시실록산류, 직쇄상 알콕시실록산류 등이 예시된다. 알케닐옥시기를 가지는 유기 규소 화합물로서는 메틸트리아이소프로펜옥시실란, 비닐트리아이소프로펜옥시실란, 페닐트리아이소프로펜옥시실란, 테트라이소프로펜옥시실란, 메틸트리시클로헥센옥시실란, 비닐트리시클로헥센옥시실란 등의 알케닐옥시실란류 및 그 부분 가수분해 축합물이 예시된다.

[0020] 이들 유기 규소 화합물은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 또 1분자중에 복수의 가수분해성기를 가지는 유기 규소 화합물을 사용해도 된다.

- [0021] (B)성분의 첨가량은 (A)성분 100중량부에 대해서 0.1~15중량부의 범위이며, 바람직하게는 0.5~10중량부의 범위이다. 이것은 (B)성분의 첨가량이 0.1중량부보다 적으면 본 조성물은 경화하지 않고, 또 15중량부보다 많아지면 경화가 늦어지거나, 경제적으로 불리해지기 때문이다.
- [0022] 본 발명에 사용되는 (C)성분의 축합 반응 촉매는 본 발명 조성물의 경화를 촉진시키기 위해서 필요에 따라서 사용되는 것이다. 이러한 종류의 촉매로서는 주석, 티탄, 지르코늄, 철, 안티몬, 비스무트, 망간 등의 유기산염, 유기 티탄산에스테르, 유기 티탄킬레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이와 같은 축합 반응 촉매의 구체예로서는 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디옥토에이트, 스타너스옥토에이트 등의 유기 주석 화합물, 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트)티탄, 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)티탄 등의 유기 티탄 화합물이 예시된다. 여기서, (B)성분이 비닐트리옥심실란일 때에는 (C)성분은 불필요한 것으로 해도 된다. 본 성분의 첨가량은 (A)성분 100중량부에 대해서 0~15중량부이며, 0.001~10중량부의 범위가 바람직하다.
- [0023] 본 발명에서는 (D)성분, (E)성분이라는 2종의 탄산칼슘을 병용 배합하는 것에 특징을 가진다.
- [0024] 탄산칼슘은 당업자에 주지된 바와 같이 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 콜로이드질 탄산칼슘 등이 있고, 또 그들을 지방산, 수지산, 계면활성제 등으로 표면 처리한 것이 있다.
- [0025] 본 발명자들은 (D) 미처리의 중질 탄산칼슘과 (E) 표면이 수지산으로 처리된 경질 탄산칼슘의 조합, (D) 표면이 수지산으로 처리된 중질 탄산칼슘과 (E) 표면이 수지산으로 처리된 경질 탄산칼슘의 조합, (D) 표면이 수지산으로 처리된 중질 탄산칼슘과 (E) 미처리의 경질 탄산칼슘의 조합이 표면의 광택 제거에 현저한 효과를 나타내는 것을 알아낸 것이다. 후기하는 실시예·비교예의 대비로부터 분명한 바와 같이, 상기 이외의 조합, 예를 들어 표면이 지방산으로 처리된 중질 탄산칼슘과 표면이 수지산 또는 지방산으로 처리된 경질 탄산칼슘의 조합, 미처리의 중질 탄산칼슘과 표면이 지방산으로 처리된 경질 탄산칼슘의 조합, 미처리의 중질 탄산칼슘의 단독 배합 등에서는 유효한 광택 제거 효과는 얻어지지 않는 것이다.
- [0026] (D)성분, (E)성분의 입경, 그 밖의 성상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 통상의 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘으로 인식되는 것을 널리 사용할 수 있다. 또 (D)성분, (E)성분에 있어서의 탄산칼슘의 표면 처리제인 수지산의 종류는 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 로진산 등을 들 수 있다. 그 처리량도 특별히 제한은 없고, 3%정도가 바람직하다.
- [0027] (D)성분, (E)성분으로서는 시판되고 있는 각종의 것을 사용할 수 있고, (D)성분으로서는 마루오칼슘 가부시키가이샤제 슈퍼SS, 슈퍼#2000, 비호쿠혼카코교 가부시키가이샤제 μ -POWDER 2R, (E)성분으로서는 시라이시코교 가부시키가이샤제 하쿠엔카TDD, Brilliant-1500, 마루오칼슘 가부시키가이샤제 경질 탄산칼슘 등을 예시할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, (D)성분, (E)성분의 배합량은 (A)성분 100중량부에 대해서 (D)성분 100~400중량부, (E)성분 1~200중량부인 것이 필요하며, 또한 (D)성분, (E)성분의 합계중, (D)성분이 50~99.9중량%인 것이 필요하다. (D)성분, (E)성분의 배합량이 지나치게 적으면 광택 제거성, 기계적 강도 및 접착성이 부족해지고, 지나치게 많으면 경화전의 용기로부터의 압출 작업성에 악영향을 준다. 본 발명 조성물은 상기한 (A)성분 내지 (E)성분, 또는 (A)성분, (B)성분, (D)성분 및 (E)성분을 균일하게 혼합함으로써 용이하게 제조할 수 있다. 또 이들 성분에 더해서 유기용제, 유동성 컨트롤제, 방미제, 난연제, 내열제, 접착 촉진제, 안료, (D)성분과 (E)성분 이외의 무기질 충전제, 도전성 부여 성분 등을 첨가 배합하는 것은 본 발명의 목적을 해치지 않는 한 상관없다.
- [0029] **실시예**
- [0030] 이하, 본 발명을 실시형태에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 실시예 및 비교예중의 부는 모두 중량부를 나타내는 것으로 한다. 또 점도 등의 특성값은 언급이 없는 한 23℃에 있어서의 측정값을 나타낸다.
- [0031] (실시예 1)
- [0032] 점도 20,000센티스톡스의 분자쇄 양 말단 메틸디메톡시실록시기 봉쇄 폴리디메틸실록산 100부, 미처리의 중질 탄산칼슘(마루오칼슘 가부시키가이샤제/슈퍼SS) 200부, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘(시라이시코교 가부시키가이샤제/하쿠엔카TDD) 100부, 카본블랙 2부, 점도 100센티스톡스의 분자쇄 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 폴리디메틸실록산 33부를 균일하게 혼합한 후, 메틸트리메톡시실란 5부, 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)티탄 5부, 이소시아눌산 1,3,5,-트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필] 1부를 혼합하여 1액형 실은 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.

- [0033] 얻어진 조성물이 부착하지 않도록 테플론(등록상표)판에 마찬가지로 테플론(등록상표)판으로 된 두께 2mm의 형틀을 두고, 얻어진 조성물을 거품이 들어가지 않도록 충전하고, 주걱을 사용하여 표면을 평평하게 했다. 그 후에 23℃, 50%RH의 조건으로 7일간 정치하여 경화시키고, 150mm×300mm×2mm의 시료를 작성했다. 얻어진 경화물에 대해서 광택도와 물리 특성을 측정했다. 또 마찬가지로의 경화 조건으로 유리와 알루미늄에 대한 전단 접착 시험체(두께 2mm로 접착 면적이 25mm×10mm)를 작성하고, 그 접착력과 응집 파괴율을 측정했다.
- [0034] 결과를 표 1에 나타낸다. 광택 제거성의 지표인 광택도는 JIS Z 8741에 기초하여 60도 경면 광택을 광택계 IG-310(호리바세이사쿠쇼제)을 사용하여 측정했다. 수치가 작을수록 광택이 적어지는 것을 의미한다. 다른 특성은 JIS A 5758 및 K 6301에 따라 측정했다.
- [0035] (실시예 2)
- [0036] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘을 270부로, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘을 30부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0037] (실시예 3)
- [0038] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘을 290부로, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘을 10부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0039] (실시예 4)
- [0040] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘을 297부로, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘을 3부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0041] (실시예 5)
- [0042] 실시예 2에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘 270부 대신에 수지산으로 표면 처리된 중질 탄산칼슘(비호쿠혼카코교 가부시킴가이샤제/μ-POWDER 2R) 270부를 배합한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0043] (실시예 6)
- [0044] 실시예 2에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘 270중량부 대신에 수지산으로 표면 처리된 중질 탄산칼슘(비호쿠혼카코교 가부시킴가이샤제/μ-POWDER 2R) 270부, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘 30부 대신에 미처리의 경질 탄산칼슘(시라이시코교 가부시킴가이샤제/Bright-1500)을 30부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0045] (비교예 1)
- [0046] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘 200부 대신에 지방산으로 표면 처리된 중질 탄산칼슘(OMYA Inc.제/OMYACARB FT) 200부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0047] (비교예 2)
- [0048] 실시예 1에 있어서, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘 100부 대신에 지방산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘(시라이시코교 가부시킴가이샤제/하쿠엔카CCR)을 100부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0049] (비교예 3)
- [0050] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘 200부 대신에 지방산으로 표면 처리된 중질 탄산칼슘(OMYA Inc.제/OMYACARB FT) 200부, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘 100부 대신에 지방산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘(시라이시코교 가부시킴가이샤제/하쿠엔카CCR)을 100부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성 폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.
- [0051] (비교예 4)
- [0052] 실시예 1에 있어서, 미처리의 중질 탄산칼슘(마루오칼슘 가부시킴가이샤제/슈퍼SS)을 300부로 변경하고, 수지산으로 표면 처리된 경질 탄산칼슘을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 1액형 실온 경화성

폴리오르가노실록산 조성물을 조제했다.

표 1

탄산칼슘의 종류	표면처리제	실시예						비교예			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
중질 탄산칼슘	미처리 수지산 지방산	200	270	290	297	270	270	200		200	300
경질 탄산칼슘	미처리 수지산 지방산	100	30	10	3	30	30	100		100	
80도 경면 광택도		0	1	5	10	8	10	15	38	42	18
경도		40	42	47	43	42	43	39	34	34	44
인장강도	MPa	2.3	1.9	2.1	1.8	2.0	1.5	2.1	1.6	1.8	2.0
신도	%	300	260	270	230	330	330	350	330	380	280
전단접착력(엔탈루미늄-유래)	MPa	1.6	1.5	1.2	1.3	1.5	1.2	1.4	1.3	1.5	1.1
응집과괴율(엔탈루미늄-유래)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0053]