



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월22일
(11) 등록번호 10-1320855
(24) 등록일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 183/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7001566
(22) 출원일자(국제) 2006년07월04일
심사청구일자 2011년06월15일
(85) 번역문제출일자 2008년01월18일
(65) 공개번호 10-2008-0027862
(43) 공개일자 2008년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/063840
(87) 국제공개번호 WO 2007/009871
국제공개일자 2007년01월25일
(30) 우선권주장
0515052.9 2005년07월22일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US5849832 A
EP0093918 A
EP1548867 A
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자
요제프 에도우아르트
독일 65719 호프하임 암 로첸발트 26
반데렉켄 빠뜨릭
벨기에 베-1490 꾸르 생 에띠엔느 아브 뿌리존니
에르 게렐
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

심사관 : 신상훈

(54) 발명의 명칭 오가노실록산 조성물

(57) 요 약

본 발명은 (a) (i) 규소 결합 알케닐 그룹 또는 (ii) 규소 결합 하이드록실 그룹 및/또는 규소 결합 가수분해성 그룹으로부터 선택된 둘 이상의 그룹을 포함할 수 있는 오가노폴리실록산,

(b) 하나 이상의 충전제, 및

(c) 적합한 촉매 및, 필요에 따라,

(d) 성분(c)에 의해 촉매되는, 성분(a)와 반응하도록 채택된 적합한 가교결합제를 포함하는 경화 시스템을 포함하는 실록산 중합체 조성물[성분(A)], 및

하나 이상의 핫 멜트 수지[성분(B)]와

융점이 40 내지 200℃인 하나 이상의 왁스 및/또는 점도 평균 분자량이 200 내지 6000이고 연화점이 0 내지 150℃인 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 함유하며, 성분(B) 및/또는 성분(C)의 총량이 전체 조성물의 2 내지 60중량%인, 핫 멜트 실란트/접착제 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

공띠 귀세빠나

벨기에 베-7110 우당-제그니 루 생뜨 안 37

보니 로베르

벨기에 베-1301 비에르쥬 워 드 바브르 23

특허청구의 범위

청구항 1

(a) (i) 규소 결합 알케닐 그룹 또는 (ii) 규소 결합 하이드록실 그룹 및/또는 규소 결합 가수분해성 그룹으로부터 선택된 둘 이상의 그룹을 포함할 수 있는 오가노폴리실록산,

(b) 하나 이상의 충전제, 및

(c) 촉매 또는

(d) 촉매 및 당해 촉매에 의해 촉매되는, 성분(a)와 반응하도록 채택된 가교결합제를 포함하는 경화 시스템을 포함하는 실록산 중합체 조성물[성분(A)], 및

하나 이상의 핫 멜트 수지[성분(B)]와

용점이 40 내지 200℃인 하나 이상의 왁스 및/또는 점도 평균 분자량이 200 내지 6000이고 연화점이 0 내지 150℃인 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 함유하며, 조성물 중의 성분(B) 및/또는 성분(C)의 총량이 전체 조성물의 2 내지 60중량%인, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A)가

(a) 둘 이상의 규소 결합 하이드록실 또는 가수분해성 그룹을 갖는 오가노폴리실록산,

(b) 하나 이상의 충전제 및

(d) 성분(A)를 경화시키기 위한 촉매 및

화학식 G_x-Si-R_{4-x} 를 갖는 실란(여기서, G 그룹은 각각 동일하거나 상이하며, 성분(a) 중의 하이드록실 또는 가수분해성 그룹과 반응할 수 있고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알킬닐 그룹, 아릴 그룹, 또는 불소화 알킬 그룹이며, x는 2, 3 또는 4이다)을 포함하는 실록산 중합체임을 특징으로 하는, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(A)(a)가 화학식 $J-Q-J^1$ 의 화합물[여기서, J 및 J^1 은 독립적으로, $-Si(OH)_3$, $-(R^a)Si(OH)_2$, $-(R^a)_2SiOH$, $-R^aSi(OR^b)_2$, $-Si(OR^b)_3$, $-R^a_2SiOR^b$ 및 $-R^a_2Si-R^c-SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$ 로부터 선택된, 하이드록실 또는 가수분해성 그룹에서 말단화된 실록산 그룹(여기서, R^a 는 각각 독립적으로 1가 하이드로카빌 그룹이고, R^b 및 R^d 그룹은 각각 독립적으로 알킬 또는 알콕시 그룹(여기서, 알킬 그룹의 탄소수는 6 이하이다)이고, R^c 는 규소원자수가 6 이하인 하나 이상의 실록산 스페이서에 의해 차단될 수 있는 2가 탄화수소 그룹이고, p는 0, 1 또는 2이다)으로부터 선택되고, Q는 화학식 $R''_sSiO_{4-s/2}$ 의 다수의 실록산 단위를 함유하는 폴리디오가노실록산 체(여기서, R'' 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 아릴 그룹 또는 불소화 알킬 그룹이고, s는 0, 1 또는 2이다)이다]인, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(A)(b)가 폼드 실리카, 하소 실리카, 침강 실리카, 티타니아, 산화아연, 점토, 운모, 침강 및/또는 분쇄 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 석영, 규조토, 황산바륨, 윌라스토나이트, 피로필라이트, 카올린 및 황산칼슘의 그룹으로부터 선택된 보강성 및/또는 비-보강성 충전제 또는 이들의 배합물일 수 있는 하나 이상의 충전제를 포함할 수 있는, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항 또는 제3항에 있어서, 성분(A)(d)의 촉매가 티탄, 주석 또는 지르코늄을 기본으로 하는 촉합 촉매인, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(B)가 폴리올레핀, 폴리비닐 아세테이트, 탄화수소 수지, 방향족 순수 스티렌 탄화수소 수지를 포함한 수소화 방향족 순수 단량체 탄화수소 수지, 아스팔트, 비투멘, 파라핀, 생 고무, 불소화 고무, 플루오로카본, 폴리스티렌, 셀룰로즈 수지, 아크릴 수지, 스티렌 부타디엔 수지, 폴리테르펜, 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 또는 이들의 혼합물 및/또는 유도체 중의 하나 이상을 포함하는, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(C)가 몬탄산 에스테르, 몬탄산과 다관능성 알콜과의 에스테르, 부분 비누화된 브라이트 에스테르 왁스 몬탄 왁스, 미세입자화된 폴리알킬렌 왁스 및 미세입자화 되지 않은 폴리알킬렌 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스, 미세입자화된 아미드 왁스, 일관능성 알콜의 에스테르를 포함하는 왁스, 비누화 및/또는 부분 비누화된 왁스, 몬탄 왁스의 혼합된 에스테르, 세틸 팔미테이트, 미세입자화된 폴리에틸렌 왁스, 에틸렌 단독중합체 왁스, 에틸렌 공중합체 왁스, 부분 비누화된 몬탄산 에스테르 왁스, 에틸 비닐 아세테이트 개질된 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 및 개질된 폴리프로필렌 왁스, 몬탄 왁스 산, 에탄디올의 에스테르 및/또는 글리콜 몬타네이트 중의 하나 이상을 포함하는, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(B)와 성분(C)를 포함하는, 핫 멜트 수분 경화성 조성물.

청구항 9

- (i) 촉매 및 가교결합제[성분(A)(d)]와 임의의 첨가제의 슬러리를 제조하는 단계,
- (ii) 슬러리를 40 내지 75%의 오가노폴리실록산[성분(A)(a)] 또는 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]과 가소제와의 초기 혼합물과 혼합하는 단계,
- (iii) 충전제[성분(A)(b)]에 이어 중합체의 나머지를 첨가하여 혼합하는 단계 및
- (iv) 적어도 50℃의 온도에서 저점도 유체(들)로서의 핫 멜트 수지[성분(B)]와 왁스 및/또는 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 첨가하고, 균질해질 때까지 실록산 중합체 조성물[성분(A)]에 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 촉합 경화성 조성물의 제조방법.

청구항 10

- (i) 핫 멜트 수지[성분(B)]와 왁스 및/또는 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 가열하고, 적어도 50℃의 온도에서 저점도 유체(들)로서의 핫 멜트 수지[성분(B)]와 왁스 및/또는 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]의 대부분에 또는 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]과 가소제와의 초기 혼합물에 도입하여, 균질해질 때까지 혼합하는 단계,
- (ii) 충전제[성분(A)(b)]를 단계(i)의 혼합물에 도입하여 혼합하는 단계 및
- (iii) 나머지 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]과 촉매 및 가교결합제[성분(A)(d)]를 함유하는 예비혼합물을 임의의 첨가제와 함께 도입하여 조성물을 완성하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 촉합 경화성 조성물의 제조방법.

청구항 11

- (i) 충전제[성분(A)(b)]를 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]의 대부분에 또는 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]과 가

소제와의 초기 혼합물에 도입하여, 균질해질 때까지 혼합하는 단계,

(ii) 나머지 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]과 촉매 및 가교결합제[성분(A)(d)]를 함유하는 예비혼합물을 임의의 첨가제와 함께 도입하여 실록산 중합체 조성물[성분(A)]을 완성하는 단계 및

(iii) 적어도 50℃의 온도에서 저점도 유체(들)로서의 핫 멜트 수지[성분(B)]와 왁스 및/또는 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 실록산 중합체 조성물[성분(A)]에 도입하여, 균질해지도록 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 촉합 경화성 조성물의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 핫 멜트 수분 경화성 조성물을 40 내지 150℃의 온도에서 두 개의 기관의 표면들 사이에 도입하는 단계 및

상기 조성물을 수분의 존재하에서 경화시키는 단계를 포함하는, 두 개의 기관 사이에 탄성중합체성 바디를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 조성물을, 경화된 탄성중합체성 표면이 수득될 때까지 수분에 노출시키는 단계,

주위 조건에서 경화 가능한 보호 피복 조성물을 경화된 탄성중합체성 표면의 적어도 일부에 걸쳐 도포하는 단계 (여기서, 보호 피복 조성물은 이것이 도포된 표면을 습윤시키고 결합이 없는 필름을 생성한다) 및

보호 피복 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 경화된 보호 피막으로 피복된 표면을 갖는 경화된 실리콘 탄성중합체의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 실리콘계 반응성 핫 멜트 접착제/실란트 조성물, 특히 생강도(green strength)가 개선된 반응성 핫-멜트 접착제 및/또는 실란트에 관한 것이다.
- [0002] 경화시 탄성중합체성 고체로 되는 오가노실록산 조성물은 널리 공지되어 있다. 전형적으로, 이러한 조성물은 반응성 말단 그룹, 예를 들면, 하이드록시 그룹 또는 가수분해성 그룹을 갖는 폴리디오가노실록산을 적당한 촉매의 존재하에, 예를 들면, 폴리디오가노실록산과 반응성인 실란 가교결합제, 예를 들면, 아세톡시 실란, 옥시모실란, 아미노실란 또는 알콕시실란과 혼합하여 수득된다. 생성된 조성물은 실온에서 대기 습기에 노출시 경화될 수 있다.
- [0003] 상기한 경화성 조성물의 중요한 용도 중의 하나는 접착제 및/또는 실란트로서의 사용이다. 실란트로서 사용시, 조성물이 비교적 두꺼운 층으로 경화되어 두께가 약 2mm 초과인 탄성중합체성 바디를 제공할 수 있다는 것이 중요하다. 오가노폴리실록산 조성물이 수 시간내에 완전한 밀봉체(seal)를 제공하기에 충분한 정도로 신속하게 경화되지만, 표면이 도포 직후에 목적하는 형태로 세공될 수 없을 정도로 신속하게 경화되지는 않는 것이 종종 바람직하다. 이러한 조성물에 대한 특히 바람직한 특징들 중에는 신속한 표면 경화 속도, 형성된 스킨의 우수한 탄성 및 약 24시간 동안 경화시킨 후의 표면 점착성의 결여가 있다.
- [0004] 알콕시실란 가교결합제를 사용하여 하이드록시 또는 가수분해성 중합체의 목적하는 경화 속도를 달성하기 위해서는, 촉합 반응 촉매로서 유기 주석, 지르코늄 또는 티탄 화합물과 함께 가교결합제로서 트리 또는 테트라 알콕시 실란을 사용하는 것이 일반적인 관례였다. 가장 일반적으로 바람직한 티탄 및 지르코늄 촉매는 1급, 2급 또는 3급 알콜, 예를 들면, 이소프로필 알콜, t-부틸 알콜 및 n-부틸 알콜로부터 유도된 것이다. 사용되는 티탄 및/또는 지르코늄 화합물은 종종 티탄 화합물의 촉진제이자 안정화제로서의 아세틸 아세토네이트와 같은 킬레이트화제와 함께 사용된다.
- [0005] 그러나, 이러한 실란트는 실온에서 기관에 도포되고 실란트/접착제와 기관 사이의 결합이 극한 강도(ultimate strength) 상태에 도달하는데 적어도 수 시간이 소요되도록 설계되며, 즉 이들은 실란트/접착제와 기관 사이에 강한 초기 결합을 필요로 하는 용도를 위해 충분한 생강도를 형성하도록 기관에 도포된 직후 충분히 신속하게 경화되지 않는다.
- [0006] 상기한 바와 같은 "생강도"는, 예를 들면, 수분과의 반응에 의한 오가노폴리실록산 성분의 화학적 경화를 완료하기 전의 결합 강도이고, 앞서 논의한 바와 같은 "극한 강도"는 화학적 경화가 필수적으로 완료된 후의 접착제 강도인 것으로 이해해야 한다. 표준 방법으로 생강도와 극한 강도 둘 다를 측정하며, 이러한 방법 중의 하나가 생강도와 극한 강도 둘 다에 대한 최대 또는 랩 전단 강도와 % 응집과괴 둘 다를 측정함을 포함하는 ASTM D3163이다. 생강도의 경우, ASTM D3163에 따라 측정된 최대 전단 강도 값은, 화학적 경화 공정이 불완전하다는 것을 확실히 하기 위해 실란트 도포한지 단지 3분후에 기록한다.
- [0007] "핫 멜트" 물질은 반응성이거나 비반응성일 수 있다. 반응성 핫 멜트 물질은 실온에서 강도가 본질적으로 높고 유동에 저항하는(즉, 점도가 높은) 화학적으로 경화 가능한 열경화성 생성물이다. 반응성 또는 비반응성 핫 멜트 물질을 함유하는 조성물은, 실온 또는 그 부근에서보다 승온(예를 들면, 50 내지 200℃)에서 상당히 덜 점성인 적어도 하나의 유기 수지 구성분을 포함하기 때문에, 일반적으로 승온(즉, 실온보다 높은 온도, 전형적으로 50℃ 초과)에서 기관에 도포된다. 핫 멜트 물질을 유동성 매쓰(mass)로서 승온에서 기관에 도포한 다음, 단순히 냉각에 의해 신속하게 "재고화"시킬 수 있다. 핫 멜트 수지는 전형적으로 0℃ 이하의 온도에서 (중점) 유리전이 온도(T_g)를 갖는다. 핫 멜트 수지의 점도는 온도의 변화에 따라 상당히 달라지는 경향이 있어, 비교적 저온(즉, 실온 이하)에서는 매우 점성이고 온도가 200℃로 증가함에 따라 비교적 낮은 점도를 갖는다. 핫 멜트 수지, 예를 들면, 폴리이소부틸렌은 150℃에서 점도가 10 내지 1000Pa.s일 수 있는 반면, 냉각시에는 전형적으로 점도가 5000Pa.s 이상으로 매우 점성인 성질로 되돌아간다.
- [0008] 유럽 특허공보 제0688847호 및 제0628603호는 둘 다 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 하이드록실 및/또는 알콕시 관능성 실리콘 수지를 포함하는 실리콘계 핫 멜트 조성물을 기재하고 있다.
- [0009] 관심 그룹은 전형적으로 a가 0인 것 및 a가 1인 것이며, 여기서 R은 각각 전형적으로 알킬 그룹 또는 하이드록실 그룹 또는 알콕시 그룹이다. 이러한 실리콘 수지는 사용되는 실록산 반응성 중합체와 상용성이면서 100℃보다 실질적으로 높은 유리전이 온도(T_g)를 갖지만, 반응성 실록산 중합체와 혼합하는 경우에는 T_g 의 유효값이 0 내지 50℃로 낮아진다. 추가로, 이러한 선행 기술 문헌에서의 실록산 중합체 중의 실리콘 수지의 양이 50% 미만으로 감소되면, 핫 멜트 특성 및 유효 생강도가 무시해도 좋은 정도로 된다.

- [0010] 놀랍게도, 본 발명의 발명자들은 T_g 가 실온(25℃) 미만인 부분 혼화성 유기 중합체 및/또는 왁스 및/또는 저분자량 유기 수지를 반응성 실록산 중합체 조성물에 도입하여 즉각적인 생강도를 갖는 조성물을 제공함으로써 핫멜트 거동이 수득된다는 점에서 상기 선행 기술과 반대인 접근법을 통해 보다 우수한 핫 멜트 거동이 성공적으로 수득될 수 있음을 확인하였다.
- [0011] 본 발명에 따르면,
- [0012] (a) (i) 규소 결합 알케닐 그룹 또는 (ii) 규소 결합 하이드록실 그룹 및/또는 규소 결합 가수분해성 그룹으로부터 선택된 둘 이상의 그룹을 포함할 수 있는 오가노폴리실록산,
- [0013] (b) 하나 이상의 충전제, 및
- [0014] (c) 적합한 촉매 및, 필요에 따라,
- [0015] (d) 성분(c)에 의해 촉매되는, 성분(a)와 반응하도록 채택된 적합한 가교결합제를 포함하는 경화 시스템을 포함하는 실록산 중합체 조성물[성분(A)], 및
- [0016] 하나 이상의 핫 멜트 수지[성분(B)]와
- [0017] 융점이 40 내지 200℃인 하나 이상의 왁스 및/또는 점도 평균 분자량이 200 내지 6000이고 연화점이 0 내지 150℃인 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 함유하며, 조성물 중의 성분(B) 및/또는 성분(C)의 총량이 전체 조성물의 2 내지 60중량%인 핫 멜트 실란트/접착제가 제공된다.
- [0018] 본 발명에 따르는 조성물은, 종래의 핫 멜트 조성물에 비해, 비교적 저온에서, 바람직하게는 40 내지 200℃, 가장 바람직하게는 40 내지 125℃에서 기판에 도포할 수 있지만, 종래의 화학적 경화물보다 신속하게 사용자에게 증진된 생강도를 제공함으로써 핫 멜트 기술과 화학적 경화 기술의 최상의 특성들을 조합하여 성공적인 실록산계 실란트/접착제를 제공할 수 있다. 실란트는 액체 또는 페이스트 형태로 상기한 승온 범위내에서 도포되도록 고안되며, 이는 냉각시 즉시 고체로 되돌아가므로, 경화시 영구 고체 탄성중합체성 실란트/접착제를 제공하는 오가노폴리실록산 구성분의 화학적 경화 전에 실란트에 즉각적인 생강도를 제공한다.
- [0019] 본 발명의 제1 양태에 따르는 조성물에서, 실록산 중합체 성분(A)의 오가노폴리실록산(a)은 축합 경화 시스템을 사용하여 경화되는 화학식 J-Q-J의 오가노폴리실록산이다. 성분(A)를 축합 반응에 의해 경화시키는 경우, Q는 바람직하게는 화학식 $R^sSiO_{4-s/2}$ 의 다수의 실록산 단위를 함유하는 폴리디오가노실록산쇄[여기서, R"는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐, 프로페닐 및/또는 헥세닐 그룹; 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 또는 불소화 알킬 그룹이고, s는 0, 1 또는 2이다]이다. 바람직한 물질은 직쇄 물질, 즉 모든 단위에 대해 s=2인 물질이다. 바람직한 물질은 화학식 $-(R^sSiO)_m-$ 의 폴리디오가노실록산쇄(여기서, R"는 각각 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 이소부틸 그룹이고, m은 약 200 내지 약 1500이다)를 갖는다. 적합한 물질은 25℃에서 약 500mPa.s 내지 약 200,000mPa.s 정도의 점도를 갖는다. 성분(A)(a)가 적어도 두 개의 하이드록실 또는 규소 결합 가수분해성 그룹을 포함하는 경우, 적어도 하나의 R" 그룹은 하이드록실 그룹 또는 가수분해성 그룹일 수 있다.
- [0020] 성분(A)(a)가 적어도 두 개의 하이드록실 또는 규소 결합 가수분해성 그룹을 포함하는 경우, 오가노폴리실록산의 J는, 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 예를 들면, $-Si(R^s)_2OH$, $-Si(R^s)(OH)_2$, $-Si(OH)_3$ 또는 $-Si(R^s)_2-(D)_d-R^s-Si(R^s)_k(OR^5)_{3-k}$ 그룹[여기서, D는 $-R^s-(Si(R^s)_2-O)_r-Si(R^s)_2-$ 이고, R"는 상기한 바와 같고(바람직하게는 메틸이고), R'"는 2가 탄화수소 그룹이며, r은 1 내지 6의 정수이고, d는 0 또는 정수이고, 가장 바람직하게는 d는 0, 1 또는 2이며, R^5 는 알킬 또는 옥시알킬 그룹(여기서, 알킬 그룹의 탄소수는 6 이하이다)이고, k는 0, 1 또는 2이다] 중의 하나로 말단화될 수 있는 하나 이상의 하이드록실 또는 가수분해성 그룹을 포함한다. 바람직하게는, R'"는 메틸렌 또는 에틸렌 그룹이고, k는 0 또는 1이며, R^5 는 메틸 또는 에틸 그룹이다. 예를 들면, J 그룹은 R'"가 에틸렌 그룹이고 k가 0이며 R^5 가 에틸 그룹인 그룹으로 말단화될 수 있다. J 그룹 중의 소량은 $(알킬)_3Si$ -말단화된 그룹(여기서 알킬 그룹은 바람직하게는 메틸 그룹이다)일 수 있다. 바람직하게는, 오가노폴리실록산[성분(A)(a)]은 조성물의 32 내지 70중량%를 차지할 것이다.
- [0021] 본 발명의 제2 양태에 따르는 조성물에서, 실록산 중합체 성분(A)의 오가노폴리실록산(a)은 하이드로실릴화 경화 시스템을 사용하여 경화되는 화학식 J-Q-J의 오가노폴리실록산이다. 성분(A)가 하이드로실릴화 반응에 의해

경화되는 경우, Q는 바람직하게는 화학식 $R''_s\text{SiO}_{4-s/2}$ 의 다수의 실록산 단위를 함유하는 폴리디오가노실록산쇄(여기서, R'' 은 각각 상기한 바와 같고, s 는 0, 1 또는 2이다)이다. 바람직한 물질은 직쇄 물질, 즉 모든 단위에 대해 $s = 2$ 인 물질이다. 바람직한 물질은 화학식 $-(R''_2\text{SiO})_m-$ 의 폴리디오가노실록산쇄(여기서, R'' 은 각각 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 이소부틸 그룹이고, m 은 약 200 내지 약 1500이다)를 갖는다. 적합한 물질은 25℃에서 약 500mPa.s 내지 약 200,000mPa.s 정도의 점도를 갖는다.

[0022] 바람직하게는, 성분(A)가 하이드로실릴화 반응을 통해 경화되는 경우, J 그룹은 각각 적어도 하나의 Si-알케닐 결합(여기서, 알케닐 그룹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 앞서 기재한 바와 같다)을 함유한다. 가장 바람직하게는, 알케닐 그룹은 각각 비닐 그룹이다. 예는 알케닐디알킬 실릴 말단화된 그룹, 예를 들면, 비닐디메틸 실릴, 비닐디에틸 실릴, 알릴디메틸 실릴 및 헥세닐디메틸실릴 그룹을 포함한다.

[0023] 본 발명의 제3 양태에 따르는 조성물에서, 실록산 중합체 성분(A)의 오가노폴리실록산(a)는 유리 라디칼 경화 시스템을 통해 경화된 오가노폴리실록산이며, 이 경우 Q는 바람직하게는 화학식 $R''_s\text{SiO}_{4-s/2}$ 의 다수의 실록산 단위를 함유하는 폴리디오가노실록산쇄(여기서, R'' 은 각각 앞서 기재한 바와 같으며, s 는 0, 1 또는 2이다)이다. 바람직한 물질은 직쇄 물질, 즉 모든 단위에 대해 $s = 2$ 인 물질이다. 바람직한 물질은 화학식 $-(R''_2\text{SiO})_m-$ 의 폴리디오가노실록산쇄(여기서, R'' 은 각각 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 이소부틸 그룹이고, m 은 약 200 내지 약 1500이다)를 갖는다. 적합한 물질은 25℃에서 약 500mPa.s 내지 약 200,000mPa.s 정도의 점도를 갖는다. 유리 라디칼 경화 시스템에서, J 그룹은 각각 바람직하게는 Si-알케닐 그룹(여기서, 알케닐 그룹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 앞서 기재한 바와 같다)을 포함한다. 가장 바람직하게는, 알케닐 그룹은 각각 비닐 그룹이다. 예는 상기한 바와 같은 알케닐디알킬 실릴 말단화된 그룹을 포함한다. 또는, J 그룹은 각각 트리알킬실릴 말단화될 수 있으며, 여기서 알킬 그룹은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[0024] 하나 이상의 충전제[성분(A)(b)]는 보강성 및/또는 비-보강성 충전제 또는 이들의 배합물일 수 있는 하나 이상의 적합한 충전제를 포함할 수 있다. 보강성 충전제는 통상적으로 입자 크기가 작으며, 외부 표면에 반응성 그룹을 함유한다는 점에서 전형적으로 표면활성이다. 보강성 충전제의 예는 폼드 실리카, 하소 실리카, 침강 실리카, 티타니아, 산화아연, 점토 및 운모이며, 이들 모두는 생성된 경화물에 기계적 강도를 부여하기 위해 사용된다. 비-보강성 충전제는 분쇄 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 석영, 규조토, 황산바륨, 윌라스토나이트, 피로필라이트, 카올린 및 황산칼슘을 포함한다. 침강 탄산칼슘과 같은 일부 충전제는 조성물에 어느 정도의 보강성을 제공한다는 점에서 반보강성인 것으로 간주할 수 있음을 주지해야 한다. 충전제는 처리제, 예를 들면, 오가노클로로실란, 오가노폴리실록산 및 헥사알킬디실라잔으로 예비처리하거나 동일 반응계내에서 처리할 수 있거나, 또는 지방산이나 이의 유도체로 처리할 수 있다. 임의로, 처리제는 어느 정도의 불포화기를 함유할 수 있다.

[0025] 본 발명에서, 상기한 어떠한 충전제라도 사용할 수 있지만, 침강 탄산칼슘이 바람직하며, 특히 지방산 또는 이의 유도체로 처리한 것이 바람직하다. 바람직하게는, 성분(A)(b)는 사용되는 충전제에 따라 성분(A)(a) 100중량부당 2 내지 180중량부의 범위로 조성물에 존재할 것이다. 탄산칼슘의 경우, 예를 들면, 사용되는 충전제의 양은 성분(A)(a) 100중량부당 40 내지 180중량부의 범위이며, 즉 조성물의 28 내지 60중량%의 양으로 존재하고, 실리카계 충전제의 경우에는 충전제가 성분(A)(a) 100중량부당 2 내지 22중량부 범위내일 것이다.

[0026] 조성물의 성분(A)는 적당한 촉매 및, 필요에 따라, 가교결합제를 포함하는 경화 시스템을 추가로 포함한다. 성분(A)가 축합 경로를 통해 경화되는 본 발명의 제1 양태의 경우, 경화 시스템은 성분(A)(c)인 축합 촉매를 포함하며, 이는 성분(A)(a)와 후술되는 가교결합제 성분(A)(d) 간의 반응을 촉매한다.

[0027] 본 발명의 제1 양태에 따른 조성물을 경화시키는 데 어떠한 적합한 축합 촉매(A)(c)라도 사용할 수 있다. 이들은 금속, 예를 들면, 주석, 납, 안티몬, 철, 카드뮴, 바륨, 망간, 아연, 크롬, 코발트, 니켈, 알루미늄, 갈륨 또는 게르마늄 및 지르코늄을 함유하는 축합 촉매를 포함할 수 있다. 예는 유기 주석 금속 촉매, 예를 들면, 알킬주석 에스테르 화합물, 예를 들면, 디부틸주석 디옥토에이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디말레에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 부틸주석 2-에틸헥소에이트를 포함한다. 철, 코발트, 망간, 납 및 아연의 2-에틸헥소에이트가 사용될 수 있지만, 티타네이트 및/또는 지르코네이트를 기본으로 하는 촉매가 바람직하다. 이러한 티타네이트는 화학식 $\text{Ti}[\text{OR}]_4$ 의 화합물(여기서, R은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 탄소수 1 내지 10의 1가의 1급, 2급 또는 3급 지방족 탄화수소 그룹일 수 있다)을 포함할 수 있다. 임의로, 티타네이트는 부분 불포화된 그룹을 함유할 수 있다. 그러나, R의 바람직한 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 3급 부틸 및 측쇄 2급 알킬 그룹, 예를 들면, 2,4-디메틸-3-펜틸을 포함하지만, 이에 제한되

지 않는다. 바람직하게는, R이 각각 동일한 경우, R은 이소프로필, 측쇄 2급 알킬 그룹 또는 3급 알킬 그룹, 특히 3급 부틸이다.

[0028] 또는, 티타네이트는 킬레이트화될 수 있다. 킬레이트화는 적당한 킬레이트화제, 예를 들면, 알킬 아세틸아세토네이트, 예를 들면, 메틸 또는 에틸아세틸아세토네이트를 사용하여 이루어질 수 있다. 따라서, 측쇄는 (i) $M(OR)_4$ 또는 (ii) $M(OR')_x(Z)_z$ [여기서, M은 티탄 또는 지르코늄이고, R'는 각각 동일하거나 상이하며, 1급, 2급 또는 3급 지방족 탄소 그룹이거나 $-SiR^9_3$ (여기서, R^9 는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이다)이고, Z는 화학식 $-O-Y-O-$ 의 그룹(여기서, Y는 탄소수 1 내지 8의 임의로 분지된 알킬렌 그룹이다)이고, x는 0 또는 2이고, x가 0인 경우, z는 2이고, x가 2인 경우, z는 1이다]와 (iii) 화학식 $A'-C(=O)-R^1-C(=O)-B'$ 의 화합물 [여기서, R^1 은 탄소수 1 내지 6의 임의로 치환된 알킬렌 라디칼이고, A'는 (i) $-(CX_2)_nC(R^2)_3$ (여기서, n은 0 내지 5이다), (ii) 아다만틸 그룹 및 (iii) 아다만틸 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, B'는 (a'') $-(CX_2)_tC(R^2)_3$ (여기서, t는 0 내지 5이다), (b'') 탄소수 1 내지 6의 1가 알킬 그룹 및 (c'') OR^3 (여기서, R^3 은 (a'') 또는 (b'')로부터 선택된다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, X는 각각 동일하거나 상이하며, 할로겐 그룹 또는 수소이고, R^2 는 각각 동일하거나 상이하며, X 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼이다]과의 혼합물 또는 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0029] 이들 물질은, 예를 들면, 상기한 알콜레이트를 α - 또는 β -디케톤 또는 이의 유도체와 반응시킴으로써 제조된다. 보다 바람직한 것은 티탄에 결합된 두 개의 알콜레이트 그룹을 갖는 부분 킬레이트화된 티탄 화합물이다. 가장 바람직한 유기 티탄 화합물은 두 개의 알콜레이트 그룹이 3개 이상의 탄소로 이루어진 것, 예를 들면, 비스(디에틸렌글리콜시)티탄-(2,4-펜탄디오네이트)이다.

[0030] Z가 $-O-Y-O-$ 인 경우, 각각의 산소원자는 티탄원자에 직접 결합되고 x는 약 2이다. 바람직하게는 Y는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 그룹이다. $O-Y-O$ 그룹의 예는 1,3-디옥시프로판($O-(CH_2)_3-O$), 2,4-디메틸-2,4-디옥시펜탄($O-C((CH_3)_2)-CH_2-C((CH_3)_2)-O$) 및 2,3-디메틸-2,3-디옥시부탄($O-C((CH_3)_2)-C((CH_3)_2)-O$)을 포함할 수 있다.

[0031] 화합물(iii)에 대해, 바람직하게는 적어도 하나, 가장 바람직하게는 각각의 X는 할로겐 라디칼이다. 가장 바람직하게는, 할로겐 라디칼은 불소 라디칼이다. 유사하게, 적어도 하나, 가장 바람직하게는 각각의 R^2 그룹이 할로겐 라디칼, 가장 바람직하게는 불소 라디칼이거나, 각각의 R^2 그룹이 알킬 그룹, 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸 또는 부틸 그룹인 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, n은 0이다. R^1 은 가장 바람직하게는 메틸렌 그룹이지만, 탄소수 1 내지 5의 하나의 알킬 또는 할로겐 치환된 알킬 그룹을 가질 수 있다. 아다만틸 그룹은 아다만탄 또는 트리사이클로-3,3,1,1-데칸의 유도체이며, 이는 3개의 융합된 사이클로헥산 환을 기본으로 하는 경질 환 시스템이다.

[0032] 화합물(iii)의 예는 메틸 피발로일아세테이트(MPA) 및 에틸 4,4,4-트리플루오로아세토아세테이트(TFA)를 포함한다.

[0033] 바람직하게는, 측쇄인 성분(A)(c)는 성분(A)(a) 100중량부당 0.3 내지 6중량부의 양으로, 즉 조성물의 약 0.2 내지 2중량%의 양으로 존재할 것이다. 성분(A)(c)는 킬레이트화제가 사용되는 경우에는 6중량부 이상의 양으로 존재할 수 있다.

[0034] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 성분(A)는 하이드로실릴화 반응에 의해 경화되는데, 이때 하이드로실릴화 측쇄가 Si-알케닐 그룹을 갖는 중합체와 Si-H 결합을 포함하는 가교결합체인 후술되는 성분(A)(d) 사이의 반응을 촉매한다.

[0035] 바람직하게는, 선택된 하이드로실릴화 측쇄는 적합한 하이드로실릴화 측쇄, 예를 들면, 백금, 로듐, 이리듐, 팔라듐 또는 루테튬 측쇄로부터 선택된 백금족 금속계 측쇄를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물의 경화를 촉매하는 데 유용한 백금족 금속 함유 측쇄는 규소 결합 수소원자와 규소 결합 알케닐 그룹의 반응을 촉매하는 것으로 알려진 것일 수 있다. 하이드로실릴화에 의해 본 발명의 조성물의 경화를 수행하는 데 촉매로서 사용하기에 바람직한 백금족 금속은 백금계 측쇄이다. 본 발명의 조성물을 경화시키기 위한 몇가지 바람직한 백금계 하이드로실릴화 측쇄는 백금 금속, 백금 화합물 및 백금 착체이다. 대표적인 백금 화합물은 염화백금산, 염화백금

산 헥사하이드레이트, 이염화백금 및 저분자량 비닐 함유 오가노실록산을 함유하는 이러한 화합물의 착체를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 기타의 하이드로실릴화 촉매는, 예를 들면, 로듐 촉매, 예를 들면, $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{RhX}^4_3[(\text{R}^3)_2\text{S}]_3$, $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}^4$, $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$, $\text{Rh}_2\text{X}^4_2\text{Y}^2_4$, $\text{H}_a\text{Rh}_b\text{올레핀}_c\text{Cl}_d$, $\text{Rh}(\text{O}(\text{CO})\text{R}^3)_{3-n}(\text{OH})_n$ (여기서, X^4 는 수소, 염소, 브롬 또는 요오드이고, Y^2 는 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 또는 에틸, CO , C_8H_{14} 또는 $0.5 \text{ C}_8\text{H}_{12}$ 이고, R^3 은 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고, R^2 는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는 산소 치환된 라디칼이고, a 는 0 또는 1이고, b 는 1 또는 2이고, c 는 1 내지 4의 정수이고, d 는 2, 3 또는 4이고, n 은 0 또는 1이다)를 포함한다. 적합한 이리듐 촉매, 예를 들면, $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ir}(\text{Z}^4)(\text{En})_2]_2$ 또는 $(\text{Ir}(\text{Z}^4)(\text{디엔}))_2$ (여기서, Z^4 는 염소, 브롬, 요오드 또는 알콕시이고, En 은 올레핀이며, 디엔은 사이클로옥타디엔이다)를 또한 사용할 수 있다.

[0036] 하이드로실릴화 촉매는 조성물 1ppm당 백금족 금속 원소 0.001중량부에 상당하는 양으로 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 조성물 중의 하이드로실릴화 촉매의 농도는 적어도 1ppm에 상당하는 백금족 금속 원소를 제공할 수 있는 농도이다. 백금족 금속 원소 약 3 내지 50ppm에 상당하는 양을 제공하는 촉매 농도가 일반적으로 바람직한 양이다.

[0037] 본 발명의 제3 양태에서, 성분(A)는 가교결합체의 필요없이 유리 라디칼 촉매인 성분(A)(c)에 의해 촉매되는 유리 라디칼 반응 공정에 의해 경화된다. 유리 라디칼 촉매는 바람직하게는 유기 퍼옥사이드, 예를 들면, 디알킬 퍼옥사이드, 디페닐 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 1,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 디-*t*-부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3급 부틸-퍼벤조에이트, 모노클로로벤조일 퍼옥사이드, 디3급-부틸 퍼옥사이드, 2,5-비스-(3급-부틸-퍼옥시)-2,5-디메틸hexan, 3급-부틸-트리메틸 퍼옥사이드, 3급-부틸-3급-부틸-3급-트리페닐 퍼옥사이드, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로hexan 및 *t*-부틸 퍼벤조에이트이다. 가장 적합한 퍼옥사이드계 경화제는 벤조일 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 디-*t*-부틸 퍼옥사이드 및 디쿠밀 퍼옥사이드이다. 이러한 유기 퍼옥사이드는 중합체, 충전제 및 임의의 첨가제를 합하여 100부당 10부 이하로 사용된다. 바람직하게는 0.2 내지 2부의 퍼옥사이드가 사용된다.

[0038] 본 발명의 제1 양태에서, 성분(A)가 촉합 경화되는 경우, 성분(A)(d)는 적어도 2개, 바람직하게는 3개 이상의 하이드록실 및/또는 성분(A)(a)와 반응할 수 있는 기타의 가수분해성 그룹을 포함하는 적합한 실란 또는 단쇄 오가노폴리실록산이다. 성분(A)(d) 중의 가수분해성 그룹은 아실옥시 그룹(예를 들면, 아세톡시, 옥타노일옥시 및 벤조일옥시 그룹); 케톡시미노 그룹(예를 들면, 디메틸 케톡시미노 및 이소부틸케톡시미노); 알콕시 그룹(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시) 및 알케닐옥시 그룹(예를 들면, 이소프로페닐옥시 및 1-에틸-2-메틸비닐옥시)을 포함할 수 있다.

[0039] 실록산계 가교결합체의 경우, 분자 구조는 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭일 수 있다.

[0040] 가교결합체가 실란인 경우 및 실란이 분자당 3개의 규소 결합 가수분해성 그룹을 갖는 경우, 제4 그룹은 비-가수분해성 규소 결합 유기 그룹인 것이 적합하다. 이러한 규소 결합 유기 그룹은 불소 및 염소와 같은 할로젠으로 임의로 치환된 하이드로카빌 그룹인 것이 적합하다. 이러한 제4 그룹의 예는 알킬 그룹(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸); 사이클로알킬 그룹(예를 들면, 사이클로펜틸 및 사이클로hexyl); 알케닐 그룹(예를 들면, 비닐 및 알릴); 아릴 그룹(예를 들면, 페닐 및 톨릴); 아르알킬 그룹(예를 들면, 2-페닐에틸) 및 상기 유기 그룹 중의 수소의 전부 또는 일부를 할로젠으로 대체하여 수득된 그룹을 포함한다. 그러나, 바람직하게는, 제4 규소 결합 유기 그룹은 메틸이다.

[0041] 따라서, 본 발명의 제1 양태에서 성분(A)(d)는 실질적으로 화학식 $\text{G}_x\text{-Si-R}_{4-x}$ 을 갖는 실란을 포함할 수 있다. 그룹 G는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 하이드록실 또는 가수분해성 그룹과 반응할 수 있다. 바람직한 G 그룹의 예는 상기한 바와 같은 알콕시, 아세톡시, 옥심 및 하이드록시 그룹으로부터 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는, 반응성 그룹은 탄소수 1 내지 10의 알콕시 그룹, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시 및 *t*-부톡시 그룹이다. R 그룹은 각각 동일하거나 상이하며, 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 또는 불소화 알킬 그룹이다. 바람직하게는, R 그룹은 알킬, 직쇄 또는 측쇄 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐, 프로페닐, 이소프로페닐 및 헥세닐 그룹, 또는

알킬닐 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, x는 2, 3 또는 4이다.

- [0042] 가교결합체로서 사용할 수 있는 실란 및 실록산은 알킬트리알콕시실란, 예를 들면, 메틸트리메톡시실란(MTM) 및 메틸트리에톡시실란, 알케닐트리알콕시 실란, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란 및 비닐트리에톡시실란, 이소부틸 트리메톡시실란(iBTM)을 포함한다. 기타의 적합한 실란은 에틸트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리 메톡시실란, 알콕시트리옥시모실란, 알케닐트리옥시모실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 메틸트리 아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 에틸 트리아세톡시실란, 디부톡시 디아세톡시실란, 페닐-트리프로피온옥 시실란, 메틸트리스(메틸에틸케톡시모)실란, 비닐-트리스-(메틸에틸케톡시모)실란, 메틸트리스(메틸에틸케톡시 미노)실란, 메틸트리스(이소프로펜옥시)실란, 비닐트리스(이소프로펜옥시)실란, 에틸폴리실리케이트, n-프로필 오르토실리케이트, 에틸오르토실리케이트, 디메틸테트라아세톡시디실록산, 알케닐 알킬 디알콕시실란, 예를 들 면, 비닐 메틸 디메톡시실란, 비닐 에틸디메톡시실란, 비닐 메틸디아세톡시실란, 비닐에틸디아세톡시실란, 알케닐알 킬디옥시모실란, 예를 들면, 비닐 메틸 디옥시모실란, 비닐 에틸디옥시모실란, 비닐 메틸디옥시모실란, 비닐에 킬디옥시모실란, 알케닐알킬디아세톡시실란, 예를 들면, 비닐 메틸 디아세톡시실란, 비닐 에틸디아세톡시실란, 비닐 메틸디아세톡시실란, 비닐에틸디아세톡시실란 및 알케닐알킬다하이드록시실란, 예를 들면, 비닐 메틸 디하 이드록시실란, 비닐 에틸다하이드록시실란, 비닐 메틸다하이드록시실란, 비닐에틸다하이드록시실란을 포함한다. 사용되는 가교결합체는 또한 상기한 두 가지 이상의 배합물을 포함할 수도 있다.
- [0043] 제1 양태에서 충분한 양의 성분(A)(d)를 사용하여, 저장 동안의 조성물의 적합한 안정성 및 대기 습기에 노출시 조성물의 성분(A)(a)와의 적합한 상호반응을 보장한다. 바람직하게는, 성분(A)(d)는 성분(A)(a) 100중량부당 2 내지 22중량부의 양으로 존재하며, 즉 전형적으로 조성물의 1.4 내지 7.1중량%를 차지한다. 가장 바람직하게는, 성분(A)(d)는 성분(A)(a) 100중량부당 4 내지 10중량부의 양으로 존재한다.
- [0044] 바람직하게는, 본 발명의 제1 양태에서, 본 발명에 따르는 조성물의 성분(A)는 성분(A)(a) 100중량부, 성분 (A)(d) 2 내지 22중량부, 성분(A)(b) 2 내지 180중량부 및 성분(A)(c) 0.3 내지 6중량부를 포함한다.
- [0045] 본 발명의 제2 양태에서, 성분(A)(d)는 분자당 평균 둘 이상의 규소 결합 수소원자를 갖고 25℃에서 점도가 약 10Pa.s 이하인 오가노하이드로겐실록산을 포함한다. 가교결합체로서 기능하는 오가노하이드로겐실록산은 분자 당 평균 적어도 두 개의 규소 결합 수소원자를 함유하며, 규소원자당 1개 이하의 규소 결합 수소원자를 가지며, 규소원자의 나머지 원자가는 2가 산소원자 또는 탄소수 1 내지 7의 1가 탄화수소 라디칼에 의해 채워진다. 1가 탄화수소 라디칼은, 예를 들면, 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 3급 부틸 및 헥실; 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로헥실; 및 아릴, 예를 들면, 페닐 및 톨릴일 수 있다. 이러한 물질은 당해 기술분야에 널리 공지 되어 있다. 오가노하이드로겐실록산의 분자 구조는 직쇄형, 분지를 포함한 직쇄형, 사이클릭형, 망상구조형 또 는 이들의 조합일 수 있다. 오가노하이드로겐실록산의 분자량에 대한 특별한 제한은 없지만, 25℃에서의 점도 가 3 내지 10,000mPa.s인 것이 바람직하다. 추가로, 본 발명의 제2 양태에서 조성물에 첨가되는 성분(A)(d)의 양은 규소원자에 결합된 알케닐 그룹의 몰 수에 대한 규소원자에 결합된 수소원자의 몰 수의 비가 0.5:1 내지 20:1, 바람직하게는 1:1 내지 5:1로 되도록 하는 양이다. 이러한 몰 비가 0.5 미만이면, 본 발명의 조성물의 경화가 불충분해지고, 반면 이러한 몰 비가 20 초과이면, 수소 가스가 방출되어 발포가 일어난다.
- [0046] 오가노하이드로겐실록산에 존재하는 규소 결합 유기 그룹은 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화가 없는 탄소수 1 내지 4의 치환된 및 비치환된 알킬 그룹을 포함할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, "치환된"이란 탄화수소 그 룹 중의 하나 이상의 수소원자가 또 다른 치환체로 대체됨을 의미한다. 이러한 치환체의 예는 할로겐 원자, 예 를 들면, 염소, 불소, 브롬 및 요오드; 할로겐 원자 함유 그룹, 예를 들면, 클로로메틸, 퍼플루오로부틸, 트리 플루오로에틸 및 노나플루오로헥실; 산소원자; 산소 원자 함유 그룹, 예를 들면, (메트)아크릴 및 카복실; 질소 원자; 질소원자 함유 그룹, 예를 들면, 아미노 관능 그룹, 아미도 관능 그룹 및 시아노 관능 그룹; 황원자; 및 황원자 함유 그룹, 예를 들면, 머캅토 그룹을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0047] 조성물에 포함될 수 있는 또 다른 성분은 안료, 증량제 및/또는 가소제, 광개시제, 조성물의 세공성 (toolability)을 향상시키기 위한 유동학적 첨가제, 예를 들면, 실리콘 글리콜 및 점착 촉진제(예를 들면, γ -아미노프로필트리에톡시실란 단독 또는 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란과 병용)이다. 다른 임의의 첨가제 는 열 안정화제, 난연제, UV 안정화제, 쉘 연장제, 전기전도성 및/또는 열전도성 충전제, 살진균제 및/또는 살 생물체 등(이는 적절하게는 0 내지 0.3중량%의 양으로 존재할 수 있음), 물 제거제(전형적으로 가교결합체로서 사용된 것과 동일한 화합물 또는 실라잔)를 포함할 수 있다. 첨가제들 중의 일부는 하나 이상의 첨가제 목록에 포함된다는 것을 인지할 것이다. 이러한 첨가제는 언급된 모든 상이한 방식으로 기능할 수 있다.
- [0048] 증량제 및/또는 가소제는 경화된 탄성중합체의 모듈러스를 감소시키기 위한 임의 성분으로서 제공된다. 예는

말단 트리오가노실록시 그룹을 갖는 폴리디메틸 실록산(여기서, 유기 치환체는, 예를 들면, 메틸, 비닐 또는 페닐 또는 이들의 조합이다)을 포함한다. 이러한 폴리디메틸실록산은 전형적으로 25℃에서의 점도가 약 100 내지 약 100,000mPa.s이고 중합체성 물질 100중량부당 약 80중량부 이하의 양으로 사용될 수 있다. 또 다른 가소제는 유기 가소제를 포함할 수 있고, 이것은 당해 기술분야의 숙련가들에게 널리 공지되어 있으며, 예를 들면, 석유 증류물, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 단일불포화 탄화수소, 예를 들면, 탄소수 12 이상, 예를 들면, 12 내지 25의 직쇄 또는 측쇄 알켄 또는 이들의 혼합물; 및/또는 직쇄(예를 들면, n-파라핀성) 광유, 측쇄(이소파라핀성) 광유, 사이클릭(일부 선행 기술에서는 나프텐성이라고 함) 광유 및 이들의 혼합물을 포함하는 광유 분획이다.

[0049] 본 발명의 제2 양태에서, 하이드로실릴화 경화 시스템은 저장 동안 조기 경화를 방지하기 위해 촉매 억제제를 필요로 할 수 있다. 모든 적합한 백금족 유형의 억제제가 사용될 수 있다. 백금 촉매 억제제의 유용한 유형 중의 하나가 특정 아세틸렌계 억제제 및 그의 용도를 보여주는 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 3,445,420호에 기재되어 있다. 아세틸렌계 억제제의 바람직한 종류는 25℃에서 백금계 촉매의 활성을 억제하는 아세틸렌계 알콜, 특히 2-메틸-3-부틴-2-올 및/또는 1-에티닐-2-사이클로헥산올이다. 백금 촉매 억제제의 제2 유형은 특정 올레핀계 실록산, 그의 제조방법 및 백금 촉매 억제제로서의 그의 용도를 보여주는 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 3,989,667호에 기재되어 있다. 백금 촉매 억제제의 제3 유형은 분자당 3개 내지 6개의 메틸비닐실록산 단위를 갖는 폴리메틸비닐사이클로실록산을 포함한다.

[0050] 바람직하게는, 성분(A)는

[0051] a) 둘 이상의 규소 결합 하이드록실 또는 가수분해성 그룹을 갖는 오가노폴리실록산,

[0052] b) 하나 이상의 충전제,

[0053] c) 성분(A)를 경화시키기 위한 적합한 촉합 촉매 및

[0054] d) 실질적으로 화학식 G_x-Si-R_{4-x} 를 갖는 실란(여기서, 그룹 G는 각각 동일하거나 상이하며, (a)의 하이드록실 또는 가수분해성 그룹과 반응할 수 있고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알킬닐 그룹, 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 또는 불소화 알킬 그룹이며, x는 2, 3 또는 4이다)을 포함하는 실록산 중합체 조성물이다.

[0055] 성분(B)인 핫 멜트 수지는 어떠한 적합한 핫 멜트 수지라도 가능하다. 본 발명의 범위에 따르면, 핫 멜트 수지는 T_g 가 25℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만인 수지로서 정의됨을 이해해야 한다. 이러한 수지는 실온 또는 그 부근에서보다 50 내지 200℃의 온도에서 상당히 덜 점성이므로, 본 발명에 따르는 조성물은 50 내지 200℃의 온도에서 유동 가능한 매끄러이지만 단순 냉각시 신속하게 "재고화"된다. 본 발명에 따르는 핫 멜트 수지는 고분자량을 갖는다(예를 들면, 이들은 점도 평균 분자량이 10,000 이상, 바람직하게는 20,000 내지 200,000일 수 있다). 적합한 핫 멜트 수지의 점도는 온도의 변화에 따라 상당히 달라지며, 비교적 저온(즉, 실온 이하)에서는 매우 점성이고 온도가 200℃로 증가함에 따라 필적하게 낮은 점도를 갖는다. 예를 들면, 핫 멜트 수지인 폴리이소부틸렌은 150℃에서는 점도가 10 내지 1000Pa.s일 수 있는 반면, 실온에서는 점도가 전형적으로 5000Pa.s 이상이다. 냉각 동안의 이러한 점도 변화는, 조성물이 실온으로 점진적으로 냉각됨에 따라 생강도가 상당히 증가하는 본 발명에 따르는 조성물을 제공한다.

[0056] 성분(B)의 예는 다음의 물질 및 이들의 유도체 중의 하나 이상을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다: 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리이소부틸렌, 폴리비닐 아세테이트, 탄화수소 수지, 수소화 방향족 순수 단량체 탄화수소 수지(방향족 순수 스티렌 탄화수소 수지 포함), 아스팔트, 비투멘, 파라핀, 생 고무, 불소화 고무, 플루오로카본, 폴리스티렌, 셀룰로즈성 수지, 아크릴 수지, 스티렌 부타디엔 수지, 폴리테르펜, 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 및 이들의 혼합물 및/또는 유도체. 그러나, 바람직하게는 핫 멜트 수지는 폴리올레핀이고, 가장 바람직하게는 폴리이소부틸렌 또는 그의 유도체이다. 성분(B)인 핫 멜트 수지는 성분(A)의 구성분과 반응성이거나 비반응성일 수 있으며, 비반응성인 것이 바람직하다.

[0057] 성분(C)는 용점이 40 내지 200℃인 적합한 왁스 또는 왁스의 배합물을 포함할 수 있다. 적합한 왁스는 몬탄산 에스테르, 몬탄산과 다관능성 알콜과의 에스테르, 부분 비누화된 브라이트 에스테르 왁스 몬탄 왁스, 미세입자화된(micronised) 폴리알킬렌 왁스 및 미세입자화 되지 않은 폴리알킬렌 왁스, 예를 들면, 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 기본으로 하는 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스, 미세입자화된 아미드 왁스, 일관능성 알콜의 에스테르를 포함하는 왁스, 비누화 및/또는 부분 비누화된 왁스, 몬탄 왁스의 혼합된 에스테르, 세틸 팔미테이트,

직쇄 및/또는 측쇄 장쇄(탄소수 15 이상) 1-알켄을 기본으로 하는 왁스, 미세입자화된 폴리에틸렌 왁스, 에틸렌 단독중합체 왁스, 에틸렌 공중합체 왁스, 부분 비누화된 몬탄 에스테르 왁스, 에틸 비닐 아세테이트 개질된 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 및 개질된 폴리프로필렌 왁스, 몬탄 왁스 산, 에탄디올의 에스테르 및/또는 글리콜 몬타네이트 중의 하나 이상을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 왁스는 상기한 것들 중의 하나와 적합한 실록산 또는 이의 유도체(예를 들면, 트리알킬 말단화된 폴리디알킬실록산) 또는 메틸하이드로겐실록산 또는 이의 유도체와의 블렌드 및/또는 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있다. 성분(C)인 왁스 또는 이의 배합물은 성분(A)의 구성분과 반응성이거나 비반응성일 수 있으며, 비반응성인 것이 바람직하다.

[0058] 전형적으로, 성분(C)의 수지는 분자량(점도 평균 분자량)이 200 내지 6000(즉, 중량 평균 분자량(M_w) 약 5000 이하)이고 연화점[링 앤드 볼 방법(Ring & Ball method): ASTM D36]이 0℃ 내지 150℃, 바람직하게는 25℃ 내지 150℃인 적합한 유기 수지를 포함한다. 이들 수지는 저분자량으로 인해 유리 전이 온도를 갖지 않으며, 이는 성분(B)에서 앞서 기재한 바와 같은 수지와 명확히 구별된다. 적합한 저분자량 수지를 단독으로 또는 상기한 적합한 왁스와 함께 성분(C)로서 사용할 수 있다. 저분자량 수지의 예는 지방족 및/또는 방향족 수소화 탄화수소 수지, 지방족 및/또는 방향족 순수 단량체 탄화수소 수지, 폴리알킬렌 수지, 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 및 방향족 순수 스티렌 탄화수소 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 성분(C)에 적합한 저분자량 수지의 예는 크리스탈렉스(KRISTALEX[®]) F85(중량 평균 분자량 = 1050, 연화점 = 86℃), 피코텍스(PICOTEX[®]) TM75(중량 평균 분자량 = 1100, 연화점 = 75℃) 및 레갈리트(REGALITE[®]) R1100(중량 평균 분자량 = 900, 연화점 = 100℃)을 포함하며, 이들은 모두 이스트만(Eastman)에서 시판중이다.

[0059] 상기 조성물의 탄성중합체성 경화물 및 상기 조성물의 조인트, 캐비티 등을 밀봉하고 물질 조립용 접착제로서의 용도도 본 발명의 범위내에 포함된다.

[0060] 본 발명의 제1 양태에 따르는 수분 경화성 조성물은 구성분들을 적당한 순서로 혼합하여 제조할 수 있다. 제1 바람직한 방법에서, 성분(A)는 먼저 다음의 경로로 제조할 수 있다: 접착 촉진제와 같은 임의의 첨가제를 혼합시킨 성분(A)(d)와 성분(A)(c)의 슬러리를 초기에 제조할 수 있다. 이어서, 이들 슬러리를 일정 비율, 전형적으로 40 내지 75%의 중합체(성분(A)(a) 또는 성분(A)(a)와 가소제(필요한 경우)와의 초기 혼합물)와 혼합한 다음, 충전제(성분(A)(b))에 이어 나머지 중합체를 첨가하여 혼합한다. 이어서, 성분(B) 및 성분(C)를 (이의 실온 점도와 비교하여) 고온 저점도 유체로서 도입하고, 세 가지 성분으로 이루어진 균질하거나 실질적으로 균질한 혼합물로 될 때까지 성분(A)에 혼합하며, 이것은 조성물의 냉각시 고화된다.

[0061] 또는, 본 발명의 제1 양태에 따르는 축합 경화 시스템에서, 성분(B)인 핫 멜트 수지 및/또는 성분(C), 예를 들면, 왁스를 가열한 다음, (이의 실온 점도와 비교하여) 고온 저점도 유체로서 성분(A)(a)인 오가노폴리실록산 중합체의 대부분 또는 성분(A)(a)와 가소제(필요한 경우)와의 초기 혼합물에 도입하여 균질해질 때까지 혼합하고, 이어서 성분(A)(b)를 도입하여 혼합물로 되도록 혼합한다. 최종적으로, 나머지 성분(A)(a), 성분(A)(d)인 가교결합제 및 성분(A)(c)인 촉매를 함유하는 예비혼합물을 접착 촉진제와 같은 첨가제와 함께 가하여 조성물을 완성한다.

[0062] 본 발명의 제1 양태에 따르는 축합 경화 시스템을 사용하는 또 다른 추가의 방법에서, 성분(A)(b)를 성분(A)(a)인 오가노폴리실록산 중합체의 대부분 또는 성분(A)(a)와 가소제(필요한 경우)와의 초기 혼합물에 도입하고 균질해질 때까지 혼합한다. 이어서, 나머지 성분(A)(a), 성분(A)(d)인 가교결합제 및 성분(A)(c)인 촉매를 함유하는 예비혼합물을 접착 촉진제와 같은 첨가제와 함께 가하여 성분(A)를 완성한다. 최종적으로, 성분(B)인 열가소성 핫 멜트 중합체 및/또는 성분(C)인 왁스를 (이의 실온 점도와 비교하여) 고온 저점도 유체로서 성분(A)에 도입하고, 균질해지도록 혼합한다.

[0063] 상기한 세 가지 방법에 있어서, 성분(B) 및/또는 성분(C)는 40 내지 200℃의 온도에서 혼합물에 도입한다. 추가로, 성분(B) 및 성분(C)는, 둘 다 존재하는 경우, 연속적으로 또는 동시에 도입할 수 있다. 나머지 성분(A)(a), 성분(A)(d)인 가교결합제 및 성분(A)(c)인 촉매를 함유하는 예비혼합물을 접착 촉진제와 같은 첨가제와 함께 도입하기 직전 및/또는 도입한 직후, 혼합물을 탈기시켜 산소 및/또는 대기로부터의 습기를 제거할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따르는 조성물은 저장시 안정하지만 대기 습기에 노출시 경화되는 1액형 제형으로서 바람직하게 제형화되며, 이는 몇몇 선행 기술의 제품을 능가하는 주요 이점이다. 그러나, 당해 조성물은 또한 도포 및 후속 경화 직전에 상호혼합되는 2액형으로 제공될 수도 있다.

- [0065] 성분(B)를 포함하는 본 발명에 따르는 핫 멜트 실란트/접착제는 실온에서 본질적으로 높은 강도와 유동 저항을 갖는 화학적 경화 가능한 열경화물을 제공한다. 조성물이 실온 또는 그 부근에서보다 승온(예를 들면, 50 내지 200℃)에서 상당히 덜 점성인 성분(B)를 포함하기 때문에, 본 발명에 따르는 반응성 핫 멜트 실란트/접착제는 승온(즉, 실온보다 높은 온도, 전형적으로 50℃ 이상)에서 기관에 도포한다. 본 발명에 따르는 반응성 핫 멜트 실란트/접착제는 유동 가능한 매쓰로서 50 내지 200℃의 온도에서 기관에 바람직하게 도포하며, 이후 단순히 냉각에 의해 신속하게 "재고화"시킬 수 있다. 냉각시, 매우 점성인 성질로 되돌아가며, 달리 성취되는 것보다 초기 생강도가 상당히 증가된 본 발명에 따르는 조성물이 제공된다. 본 발명의 주요한 이점 중의 하나는 성분(B)와 성분(C)의 효과로 인한 조성물의 핫 멜트 특성이 단지 몇 %(2 내지 15%)의 중합체/왁스를 사용하더라도 관찰된다는 것이다.
- [0066] 유사하게도, 본 발명의 발명자들은 성분(B)의 부재하에서 성분(C)를 함유하는 본 발명에 따르는 반응성 핫 멜트 실란트/접착제도 실온에서 본질적으로 높은 강도와 유동 저항을 갖는 화학적 경화성 열경화물을 제공함을 밝혀냈다. 조성물은 승온, 전형적으로 40 내지 200℃, 바람직하게는 40 내지 150℃에서 "용융"하는 성분(C)를 포함하기 때문에, 본 발명에 따르는 반응성 핫 멜트 실란트/접착제는 승온(즉, 실온보다 높은 온도, 전형적으로 50℃ 이상)에서 기관에 도포한다. 성분(C)를 함유하고 성분(B)는 함유하지 않는 본 발명에 따르는 반응성 핫 멜트 실란트/접착제는 바람직하게는 유동 가능한 매쓰로서 40 내지 200℃의 온도에서 기관에 바람직하게 도포하며, 이후 단순히 냉각에 의해 신속하게 "재고화"시킬 수 있다. 냉각시, 매우 점성인 성질로 되돌아가며, 달리 성취되는 것보다 초기 생강도가 상당히 증가된 본 발명에 따르는 조성물이 제공된다.
- [0067] 놀랍게도, 본 발명의 발명자들은 성분(B)와 성분(C)를 함께 본 발명에 따르는 조성물에 도입함으로써, 도포 후에 냉각시 생성되는 실란트/접착제의 생강도가, 성분(B) 또는 성분(C) 중의 하나를 함유하는 실란트/접착제에 대한 결과에 비해, 상당히 증진됨을 밝혀냈다.
- [0068] 본 발명의 핫 멜트 실란트/접착제에서 수분 경화성 오가노실록산은 습기/대기에 노출되자마자, 대기 습기와 반응에 의해 경화되기 시작하여, 온도 및 용매에 내성인 가교결합된 실질적으로 열경화성인 탄성중합체를 형성한다. 탄성중합체가 완전히 경화되면, 성분(B) 및/또는 성분(C)는 경화된 실란트/접착제 내에서 제2의 불활성 가소제 또는 증량제로서 기능한다.
- [0069] 충분한 생강도를 수득하는 증진된 속도로 인해, 실란트가 제조 라인 형태의 장소에서 사용되는 경우 보다 신속한 제품 조립 및 이에 따른 보다 단축된 제조 사이클을 가능케 하며, 이것은 사실상 주요 시간 결정 단계 중의 하나이다. 또한 발생하는 신속한 "고화"는 실란트 "스퀴즈 아웃(squeeze out)"(즉, 예를 들면, 유리 조각 등을 실란트에 의해 유리가 밀봉 및 접착되는 조인트에 도입시 조인트로부터 실란트가 밀려나가는 것)을 감소 또는 제거한다. 제조 라인에서의 실란트의 "스퀴즈 아웃"으로 인해 종종 제품 조립 후에 추가의 세정이 필요하다. 반응성 실록산 조성물과 비혼화성이고 이에 따라 실란트의 표면으로 이동하는 경향이 있어 반응성 실록산 실란트 및 상기 실란트가 도포되는 기관 사이의 양호한 접착, 즉 극한 강도를 방해할 것이라는 성분(B)와 성분(C)의 첨가의 예상되는 작용과는 달리, 유리, 알루미늄 및 PVC, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌(화염 처리하거나 처리하지 않음) 및 기타의 플라스틱 기관과 같은 기관 상에서 탁월한 내지는 내구성있는 접착성이 수득되었다.
- [0070] 따라서, 생성된 실란트 제품은 각종 용도에서, 예를 들면, 피복, 코킹 및 캡슐화 재료로서 사용될 수 있다. 그러나, 이들은 상대적으로 이동이 쉬운 제품 및 구조에서 조인트, 캐비티 및 기타의 공간을 밀봉하는 데 특히 적합하다. 따라서, 이들은 글레이징 실란트로서, 및 콘크리트 및 석재와 같은 건축 구조물 및 건축 자재, 재료 조립체(예를 들면, 플라스틱 기관을 다른 플라스틱 재료에, 플라스틱을 금속 표면에, 플라스틱을 유리에, 예를 들면, PVC를 창 유리에 접착시킴), 금속을 금속 기관에, 유리를 유리 기관에 밀봉시키는 데 특히 적합하다.
- [0071] 앞서 논의한 바와 같이, 본 발명에 따르는 실란트/접착제는 냉각시 즉시 고체로 되돌아가는 액체 또는 페이스트의 형태로 승온에서 도포되도록 설계되며, 이후 생성물은 대기 습기 및/또는 산소와의 반응에 의해 영구 고체 탄성중합체로 경화되기 시작한다. 따라서, 본 발명은 핫 멜트 생성물의 적용 특성과 이에 수반되는 고체로의 신속한 냉각을 구비하여, 함께 부착된 두 개의 기관, 예를 들면, 단일 유리 유니트에서 두 장의 창유리가 함께 부착되거나 한 장의 창유리가 플라스틱 또는 금속 스페이서 등에 부착된 두 개의 기관을 즉시 핸들링할 수 있으며, 이후 실란트는 화학적으로 경화되어, 단일 유리 유니트에 구조적인 일체성을 제공하는 영구 탄성중합체성 온도 내성 실란트를 제공한다. 본 발명의 실란트/접착제가 거시적인 규모에서 최적으로 기능하기 위해, 실란트는 성분(A)와 성분(B) 및/또는 성분(C)와의 실질적으로 균질한 혼합물을 포함한다는 것을 인지해야 할 것이다.
- [0072] 본 발명에 따르는 조성물은 가장 바람직하게는 성분(A)와 함께 성분(B)와 성분(C) 중의 하나를 혼입시킴으로써 조성물이 습기에 노출시 경화되어 기관 또는 기타의 용도에 영구적으로 경화되고 밀봉된 조인트를 제공함으로써

초기 도포시 양호한 초기 생강도를 제공하는 목적하는 경화 특성을 제공한다. 생성된 최종 경화물은 대부분의 산업 기준에 대해 충분히 낮은 모듈러스와 대부분의 산업 기준에 대해 충분히 높은 파단신도를 갖는 밀봉체를 제공한다.

[0073] 본 발명의 추가의 양태에서, 탄성중합체성 바디로 경화될 수 있는 본 발명에 따르는 핫 멜트 수분 경화성 조성물의 매쓰를 40 내지 150℃의 온도에서 표면들 사이에 도입함을 포함하는, 탄성중합체성 매쓰가 적어도 두 개의 표면에 부착되도록 탄성중합체성 매쓰를 표면들 사이에 형성하는 방법이 제공되며, 여기서 당해 조성물은

[0074] (a) (i) 규소 결합 알케닐 그룹 또는 (ii) 규소 결합 하이드록실 그룹 및/또는 규소 결합 가수분해성 그룹으로부터 선택된 둘 이상의 그룹을 포함할 수 있는 오가노폴리실록산,

[0075] (b) 하나 이상의 충전제, 및

[0076] (c) 적합한 촉매 및, 필요에 따라,

[0077] (d) 성분(c)에 의해 촉매되는, 성분(a)와 반응하도록 채택된 적합한 가교결합제를 포함하는 경화 시스템을 포함하는 실록산 중합체 조성물[성분(A)], 및

[0078] 하나 이상의 핫 멜트 수지[성분(B)]와

[0079] 융점이 40 내지 200℃인 하나 이상의 왁스 및/또는 점도 평균 분자량이 200 내지 6000이고 연화점이 0 내지 150℃인 유기 수지[성분(C)] 중의 하나 또는 둘 다를 함유하며, 조성물 중의 성분(B) 및/또는 성분(C)의 총량은 전체 조성물의 2 내지 60중량%이다.

[0080] 바람직하게는, 성분(A)는

[0081] a) 둘 이상의 규소 결합 하이드록실 또는 가수분해성 그룹을 갖는 오가노폴리실록산,

[0082] b) 하나 이상의 충전제,

[0083] c) 성분(A)를 경화시키기 위한 적합한 촉합 촉매 및

[0084] d) 실질적으로 화학식 G_x-Si-R_{4-x} 를 갖는 실란(여기서, 그룹 G는 각각 동일하거나 상이하며, 성분(a)의 하이드록실 또는 가수분해성 그룹과 반응할 수 있고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알키닐 그룹 및 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 또는 불소화 알킬 그룹이며, x는 2, 3 또는 4이다)을 포함하는 실록산 중합체 조성물이다.

[0085] 바람직하게는, 핫 멜트 접착제/실란트는 냉각시 즉시 고체로 되돌아가는 액체 또는 페이스트 형태로 40 내지 150℃의 승온에서 기관에 도포되어, 경화시 영구적인 고체 탄성중합체성 실란트/접착제로 되는 실록산 구성분의 촉합 경화 전에 실란트에 즉각적인 생강도를 제공한다. 비가역적인 촉합 경화 공정은 성분(A)의 구성분과 대기/습기와의 접촉시 즉시 개시되지만, 성분(A)의 비가역적인 경화 공정의 대부분은 실온 부근 또는 실온보다 약간 높은 온도, 즉 5 내지 35℃의 온도에서 일어날 것이다. 본 발명의 경우, 습기 존재하에서 조성물의 외부 표면 경화는 수 분/시간내에 일어나지만, 본 발명에 기재된 바와 같은 도포된 접착제/실란트 바디 전반에 걸친 실록산 성분의 촉합 경화에 의한 벌크 접착제의 경화 및 이에 따른 표면에 대한 영구 접착은 수 주일이 소요되어, 상당히 점착성이 있거나 접촉시 달라붙는 종래의 에어-실란트 계면과는 달리 접촉시에도 평활한 표면이 형성된다.

[0086] 본 발명은 또한 수분 경화된 조성물을 포함하는 탄성중합체성 생성물 및 접착제 및/또는 실란트로서의 핫 멜트 조성물의 용도로 확대된다.

[0087] 본 발명은 또한 수분 경화성 조성물의 매쓰를 표면 사이에 도입하고, 습기의 존재하에서 조성물을 경화시킴을 포함하는, 적어도 2개의 표면에 접착된 탄성중합체성 매쓰를 표면 사이에 형성하는 방법으로 확대된다.

[0088] 본 발명의 실란트는 냉각시 즉시 고체로 되돌아가는 액체 또는 페이스트 형태로 승온에서 도포되도록 설계되며, 이후 생성물은 대기 습도 및/또는 산소와 반응하여 영구 고체 탄성중합체로 경화되기 시작한다. 본 발명은 핫 멜트 생성물의 적용 특성과 이에 수반되는 고체로의 신속한 냉각을 구비하여 단열 유리 유니트와 같은 조립체의 즉각적인 핸들링을 가능케 한다. 이때, 실란트는 화학적으로 경화되어, 당해 조립체의 구조적 일체성을 제공하는 영구 탄성중합체성 온도 내성 실란트를 제공한다.

[0089] 바람직하게는, 열가소성 핫 멜트 중합체 및/또는 왁스(성분(B) 및 성분(C))는 개별적으로 또는 함께, 약 2 내지

60중량%, 바람직하게는 2 내지 50중량%의 양으로 실란트 제형에 존재한다.

- [0090] 핫 멜트 상에서의 초기 강도 또는 생강도 특성은 실질적으로 선택되는 핫 멜트 중합체 및/또는 왁스의 유형 및 양에 따라 좌우된다. 그러나, 본 발명에 따르는 조성물은 각종 상이한 기관, 예를 들면, 유리, 알루미늄, 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리카보네이트, 폴리프로필렌(화염 처리되거나 처리되지 않음) 및 기타의 플라스틱 기관에 대해 탁월한 생강도 및 극한 강도 접착성을 나타낸다.
- [0091] 본 발명의 범위가 보다 명확해질 수 있도록, 이하에는 실시예에 의해 발명을 예시하여 설명하기 위해 실란트 조성물의 설명이 뒤따른다. 설명에서, 달리 언급하지 않는 한, 모든 조성은 중량%로 표현되고 모든 점도는 25℃에서의 점도이다.
- [0092] 실시예
- [0093] 하기 실시예에서, 달리 언급하지 않는 한, 생강도 측정에 관한 모든 값들은 ASTM D3163에 따라 측정한다. 이에 따라, 본 발명에 따르는 조성물의 생강도를 측정하기 위해, 100mm/min의 건인 속도를 사용하여 실란트를 도포한 지 3분 후에 랩 전단 강도를 측정하였다. 랩 전단 강도 및 응집과괴(%)에 대한 값을 기록한다. 달리 언급하지 않는 한, 시험된 샘플은 ASTM D3163에 따라 시험하는 경우 두 개의 폴리카보네이트 기관 사이에 도포하였다.
- [0094] 실시예 1
- [0095] 다음과 같이 이루어진 동일한 기초 성분(A) 제형을 실시예 1에서 모든 샘플에 대해 사용하였다:
- [0096] 디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 중합체 100중량부,
- [0097] 메틸트리메톡시실란 8.1중량부,
- [0098] 탄산칼슘 121중량부,
- [0099] 올레산(충전제용의 동일 반응계 처리제) 2.4중량부,
- [0100] 디이소프로폭시티탄 비스(에틸아세토아세테이트) 3.8중량부,
- [0101] (에틸렌디아민프로필)트리메톡시실란(접착 촉진제) 0.16중량부.
- [0102] 표 1에서, 성분(A)에 대한 중량%는 표 1에 지시된 (조성물 100중량%를 채우는) 양으로 가소제 또는 성분(B)와 혼합된 상기한 전체 조성물을 기준으로 한 중량%를 나타낸다. 사용되는 가소제는 25℃에서 점도가 100mPa.s인 트리메틸실록시 말단화된 디메틸실록산이었다.
- [0103] 샘플은 다음의 공정을 사용하여 제조하였다:
- [0104] 핫 멜트 수지(B)를 유체로 될 때까지 가열한 다음 오가노실록산 중합체(A)(a)에 도입하여 균질해질 때까지 혼합한다. 이어서, 충전제인 성분(A)(b)를 도입하여 혼합물로 되도록 혼합한다. 최종적으로, 나머지 오가노실록산 중합체((성분(A)(a)), 가교결합체(성분(A)(d)) 및 성분(A)(c)인 촉매를 함유하는 예비혼합물을 접착 촉진제와 함께 가하여 제형을 완성시킨다. 성분(B)가 가소제로 대체되는 경우, 충전제를 도입하기 전에 오가노폴리실록산과 가소제의 초기 혼합물을 먼저 제조하며, 모든 후속 단계들은 상기한 바와 같다.
- [0105] 표 1은 가소제 및 각종 핫 멜트 중합체(성분(B))와 배합된 성분(A)의 생강도를 보여준다. 생성된 혼합물로부터 30mm x 30mm x 2mm 치수의 샘플을 제조하여 약 100℃의 온도에서 폴리카보네이트 기관 표면에 도포하였다. 이들 샘플을 3분 동안 냉각시킨 다음, ASTM D3163에 따라 랩 전단 강도에 대해 분석하였다. 샘플을 일정 속도 100mm/min으로 잡아당겼다.
- [0106] 실시예 1에 사용된 핫 멜트 수지는 다음과 같다:
- [0107] APO = 이스토플렉스(Eastoflex^R) 무정형 폴리올레핀 E 1003(190℃에서 열경화 점도가 300mPa.s인 프로필렌과 에틸렌과의 공중합체)(제조원; Eastman)
- [0108] B10 = 점도(25℃에서)가 30Pa.s이고 분자량(Mv)이 40000인 오파놀(Oppanol^R) B10 폴리이소부틸렌(제조원; BASF/Exxon)
- [0109] B12 = 점도(25℃에서)가 150Pa.s이고 분자량(Mv)이 55000인 오파놀 B12 폴리이소부틸렌(제조원; BASF/Exxon)

표 1

[0110]

성분(A) 중량%	가소제 중량%	성분(B)	성분(B) 중량%	랩 전단 강도 (MPa) (생강도)	폴리카보네이트에 대한 응 집 파괴(%)
90	10	-	-	0.0007	100
70	0	B10	30	0.0050	100
90	0	B10	10	0.0008	100
90	0	B12	10	0.001	100
0	0	B10	100	0.0228	측정 불가
0	0	B12	100	0.0350	측정 불가
30	0	B10	70	0.0153	측정 불가
80	0	B10	20	0.0034	100
80	0	B12	20	0.0029	100
85	0	B10+APO	10+5	0.0021	100
90	0	APO	10	0.0018	100
95	0	APO	5	0.0012	100

[0111] 대부분의 샘플을 응집파괴에 대해 육안으로 분석하여 상기한 랩 전단 시험에서 사용된 두 개의 폴리카보네이트 샘플간의 실란트/접착제의 접착성을 평가하였다. 이는 랩 전단 시험을 완료한 후 기판을 육안으로 검사하여 달성하였다. 잡아당긴 후에도 피복된 면에 실란트/접착제가 완전히 덮혀있는 기판은, 접착제/실란트가 기판 표면과 접촉되어 있고 파손이 전적으로 접착제 층 자체내에 있다는 점에서 100% 응집파괴된 것으로 생각하였다.

[0112] 핫 멜트 수지를 단지 10중량% 포함하는 조성물은 단지 매우 약간 개선된 반면, 15% 이상의 핫 멜트 수지의 존재 하에서는 랩 전단 강도가 상당히 향상됨을 알 수 있다.

[0113] 실시예 2

[0114] 당해 실시예에서, 사용되는 왁스가, 핫 멜트 수지 첨가와 동시에, 첨가하기 전 또는 첨가한 직후에 용융된 형태로 혼합물에 도입되는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 샘플을 제조하였다(성분(B)와 성분(C)가 둘 다 조성물에 존재하는 경우, 성분(B)와 성분(C)의 첨가 순서로 인한 이점 또는 차이는 없음을 주지해야 한다). 달리 언급하지 않는 한, 제형은 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 구성분들을 가지며, 예를 들면, 표 2에 나타난 가소제는 25°C에서 점도가 100mPa.s인 트리메틸실록시 말단화된 디메틸실록산이다. 실시예 2는 본 발명에 따르는 실란트/접착제에서 각종 왁스와 폴리이소부틸렌 둘 다를 사용하였을 때의 놀라운 효과를 보여준다. 실시예 1에서와 동일한 시험 체제를 사용하였으며, 오파놀 B10 폴리이소부틸렌과 함께 첨가되는 경우 모든 왁스의 첨가에 의해 핫 멜트 실란트/접착제(HMS)에서 향상된 생강도가 수득됨을 알 수 있다. 실시예 2 전반에 걸쳐 사용된 조성물은 표 2a에서 확인된다.

표 2a

[0115]

반응물	유형	HMS(중량%)	R1(중량%)	R2(중량%)	비교
중합체	디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 (25°C에서 50000mPa.s)	35.50	35.50	41.12	37.8
가소제					10.1
성분(B) 수지	오파놀 B10	10.00	12.50	10.00	
왁스		2.50	0.00	0.00	
탄산칼슘 (침강)	소칼(Socal ^R) 312N (제조원; Solvay SA)	47.00	47.00	45.00	48.4
가교결합제	이소부틸트리메톡시실란	3.00	3.00	2.80	2.70
접착 촉진제		1.00	1.00	0.08	0.09

촉매	디이소프로폭시티탄 비스(에틸 아세토아세테이트)	1.00	1.00	1.00	0.9
총(%)		100	100	100	100

[0116] 실시예 2 전반에 걸쳐 사용되는 접착 촉진제는 아미노프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필트리메톡시실란 및 메틸트리메톡시실란의 반응 생성물/혼합물이었다. 각종 시판 왁스를 시험하였으며, 공급업체에 의해 정의된 바와 같은 일반적인 화학 유형이 표 2b에 제공되어 있다. 시험된 각종 왁스와 함께, 생성된 본 발명에 따르는 실란트/접착제의 생강도가 표 2b에서 랩 전단 강도 측정치로서 제공되어 있다. 표 2a에 제시되어 있는 바와 같이, 표 2b에 기재된 왁스 2.5중량%를 조성물에 도입하였다.

[0117] 리코왁스(Likowax^R) 및 리코센(Licocene^R) 상표명은 클라리언트 에스아(Clariant SA) 제품이다. 크레이밸락(Crayvallac^R) 상표명은 크레이 밸리(Cray Valley) 제품이고, 라디아(Radia^R) 상표명은 올레온(Oleon) 제품이다.

표 2b

왁스	왁스 유형	랩 전단 강도(MPa)
R1(수지만)		0.0045
R2(수지만)		0.0039
비교(수지 또는 왁스 없음)		0.0009
리코왁스 PE 890	EVA 개질된 PE 왁스	0.0048
리코왁스 521 과립	부분 비누화된 에스테르 왁스-몬탄 산 혼합된 에스테르	0.0053
크레이밸락 SLX	미세입자화된 아미드 왁스	0.0059
리코왁스 KPS 플레이크	일관능성 알콜로 만들어진 에스테르	0.0060
리코센 PP Si 3262	트리메톡시실란(10-12%) 그라프트된 폴리프로필렌 왁스	0.0064
리코왁스 KST	몬탄산과 다관능성 알콜과의 에스테르, 메틸 에스테르	0.0067
리코왁스 KSL 플레이크	몬탄 왁스, 산, 에틸렌 글리콜과의 에스테르	0.0083
라디아 7500	세틸 팔미테이트	0.0084
리코왁스 F	몬탄왁스 옥타데실 알콜 모노에스테르, 지방산, 에틸 에스테르	0.0098
리코왁스 0 플레이크	부분 비누화된 에스테르 왁스	0.0168

[0119] 핫 멜트 수지만을 첨가하더라도 비교예를 능가하는 상당한 증가를 제공하지만, 놀랍게도 왁스와 핫 멜트 수지를 배합하면 실란트를 도포한지 3분 후에 상당히 큰 랩 전단 강도 결과(즉, 생강도)를 제공함을 알 수 있다.

[0120] 또한, 실란트를 도포한지 2주후에 ASTM D3163에 따라 랩 전단 측정을 실시하여 경화된 실란트/접착제의 극한 강도를 측정하였다. 각종 기관을 사용하여 본 발명에 따르는 조성물의 다기능성을 보여주었다. 상이한 조합이 표 2c에 제시되어 있다. 100mm/min의 견인 속도가 사용되었으며, 0.9 내지 1.5MPa의 극한 강도값이 측정되었다. 추가로, 경화된 실란트의 내구성을 1% 리코왁스 F를 갖는 표 2a의 HMS 제형을 사용하여 관찰하였다. 실란트/접착제를 먼저 두 개의 폴리카보네이트 기관 사이에 초기 도포한지 2주 동안 경화시킨 다음, 70℃에서(즉, 100% 상대 습도(RH)에서) 물 속에 침지시켜 추가로 1주 동안 노화시키고, ASTM D3163에 따라 응집과괴를 다시 실시하였다. 결과가 표 2c에 제시되어 있다.

표 2c

[0121]

랩 전단 유형	랩 전단 강도 (극한 강도) (MPa)	파단신도(%) (ASTM D412-98a)	100% 신도에서의 모듈러스 (MPa) (ASTM D638-97)	기관에 대한 응 집과괴(%)	1주 후(70℃, 100% RH)의 응집 과괴
PC/GL	1.230	510	0.50	100	100
PC/PP _{f1}	1.017	450	0.44	100	100
PC/PA	1.001	475	0.42	100	100
AL/GL	1.023	410	0.40	100	100

[0122] PC = 폴리카보네이트

[0123] PA = 폴리아미드 6/6

[0124] PP_{f1} = 화염 처리된 폴리프로필렌

[0125] GL = 유리

[0126] AL = 알루미늄 밀 파니쉬(Aluminium mill finish)

[0127] 실시예 3

[0128] 상이한 실란트 제형을 사용하여 일련의 추가의 시험을 실시한 결과, 실란트 제형에서 핫 멜트 중합체(폴리이소부틸렌)와 왁스(리코왁스 F)와의 배합을 통해 생강도가 놀라울 정도로 향상된 것으로 나타났다. 다시, 사용되는 왁스가, 핫 멜트 수지 첨가와 동시에, 첨가하기 전 또는 첨가한 직후에 용융된 형태로 혼합물에 도입되는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 당해 실시예 샘플을 제조하였다(성분(B)와 성분(C)가 둘 다 조성물에 존재하는 경우, 성분(B)와 성분(C)의 첨가 순서로 인한 이점 또는 차이는 없음을 주지해야 한다). 사용되는 제형에 대한 상세가 g으로 제공된 조성의 상세와 함께 하기 표 3a에 제시되어 있다.

표 3a

[0129]

샘플	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 (25℃에서 50000mPa.s)	52.94	47.47	42.00	36.54	0	0	0	
디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 (25℃에서 20000mPa.s)	0	0	0	0	52.94	47.47	42.00	36.54
오파놀 B10	12.00	12.00	24.00	24.00	12.00	12.00	24.00	24.00
리코왁스 F	0.00	6.00	0.00	6.00	0.00	6.00	0.00	6.00
소칼 312N 침강 CaCO ₃	49.80	49.80	49.80	49.80	49.80	49.80	49.80	49.80
(에틸렌디아민프로필)트리메 톡시실란	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
메틸트리메톡시실란	3.82	3.42	3.03	2.64	3.82	3.42	3.03	2.64
메틸트리메톡시실란 중의 디이소프로폭시티탄 비스(에 틸아세토아세테이트)(80/20 비)	1.35	1.21	1.07	0.93	1.35	1.21	1.07	0.93
총 중량 (g)	120	120	120	120	120	120	120	120
랩 전단 강도 (MPa)	0.0023	0.0252	0.0053	0.0518	0.0005	0.0595	0.005	0.0525

[0130] 실시예 4

[0131] 당해 실시예에서, 표 4a에 제시된 조성물은 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조하였다. 제조한 후, 실질적으로 일정한 두께의 실란트 샘플을 폴리카보네이트 기관 표면에 도포하고 냉각시켜 초기 생강도를 발생시킨 다음 실온에서 1주간 경화시켜 경화된 실란트의 극한 강도가 수득되도록 하였다. 상기한 1주일의 말기에, 실란트 표면을 페인팅하고 실온에서 건조시켰다. 생성된 페인트된 실란트의 일체도를 페인트를 도포한지 4일 및 15일 후에 평가하였다. 표 6b에 제시된 바와 같은 페인트(1)은 "Levis Colores del Mundo: laque satinee extra couvrante Bali vert pure 5309"로서 공지된 시판 아크릴성 수성 페인트였다. 표 6b에 제시된 바와 같은 페인트(2)는 알키드우레탄 기재 상에 새틴 광택 에나멜을 포함하는 시판 페인트이며, "Levis : laque satinee de haute qualite Vert empire 5834"로서 공지되어 있다.

표 4a

성분	1 (중량%)	2 (중량%)	3 (중량%)	4 (중량%)	비교
디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 (25℃에서 50000mPa.s)	38.42	38.42	41.12	46.12	38.42
오파놀 B10	14	14	10	0	0
다우 코닝 AMS-C30 코스메틱 왁스	2.5	0	0	0	0
리코왁스 F	0	2.5	0	5	0
25℃에서 점도가 100mPa.s인 트리메틸실록시 말단화된 디메틸실록산	0	0	0	0	16.5
침강 CaCO ₃ (소칼 312N)	41.3	41.3	45	45	41.3
이소부틸트리메톡시실란	2.7	2.7	0	0	2.7
메틸 트리메톡시실란	0	0	2.8	2.8	0
(에틸렌디아민프로필)트리메톡시실란	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
다이소프로폭시탄 비스(에틸아세토아세테이트)	1	1	1	1	1

[0133] 표준 크로스헤치 시험을 사용하여 일체성, 즉 실란트 표면에 대한 페인트의 접착성을 평가하였다. 시험 전에, 페인팅된 경화 실란트 표면 위에서 스칼펠(scalpel)을 사용하여 크로스헤치를 만들었다. 이것은 뷰어(viewer)에 바람직하게는 100개의 작은 조각으로 이루어진 격자를 제공한다. 두 가지 유형의 접착 테이프, ASTM 03359 및 ISO 2409를 상이한 샘플 또는 동일한 샘플의 상이한 영역에 도포하였다. 그후, 테이프를 제거하여, 페인트가 실란트 표면에 불량하게 부착되어 있는 것이 어느 것인지를 측정하였다. 이것은, 기관 표면으로부터 페인트가 접착제로 이동하였는지를 측정하기 위해 테이프 위의 접착제를 살펴봄으로써 달성되었다. 하기 표 4b에서 알 수 있는 바와 같이, 조성물이 성분(B) 수지와 성분(C) 왁스를 둘 다 포함(샘플 1 및 2)하거나 성분(C) 왁스만을 포함(샘플 4)하는 경우에는 테이프 위에 페인트가 잔류하지 않았다. 그러나, 아크릴계 페인트(1)을 사용하여 경화된 샘플 3(성분(B) 수지만을 함유)에 도포할 경우 접착 테이프에 페인트가 잔류하지만, 페인트(2)를 사용할 경우에는 잔류하지 않았다. 예상한 바와 같이, 비교예인 100% 실리콘계 실란트(비교)는 다른 조성물보다도 상당히 나쁜 결과를 나타내었다.

표 4b

시험	테이프 위에서 발견된 페인트[1]	테이프 위에서 발견된 페인트[2]
1	없음	없음
2	없음	없음
3	있음	없음
4	없음	없음
비교	있음	있음

[0135] 실시예 5

[0136] 하기 실시예는, 핫 멜트 실란트/접착제(HMS)에서 실시예 2 내지 4에서의 왁스를 저분자량 수지로 대체하는 경우, 조성물의 생강도(도포한지 3분 후에 측정한 랩 전단 강도 측면에서 앞서 논의한 바와 같이 나타냄)도 증진됨을 보여준다. 제조된 일반적인 조성물이 표 5a에 제시되어 있으며, 사용된 특정 수지가 표 5b에 나타내어져 있다. 샘플은, 용융된 형태로 혼합물에 도입하기 전에 저분자량 수지(LMW 수지) 및 오파놀 B10 폴리이소부틸렌을 예비블렌딩하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 1과 동일한 시험 체제를 사용하였다.

표 5a

[0137]	반응물	유형	HMS(중량%)	참조물 (유기 수지 비함유)
	중합체	디메틸하이드록시-말단화된 디메틸실록산 (25℃에서 50000mPa.s)	36.51	37.8
	가소제			10.1
	성분(B) 수지	오파놀 B10	6.00	
	LMW 수지		4.00	
	탄산칼슘(침강)	소칼 312N (제조원: Solvay SA)	48.34	48.4
	가교결합제	이소부틸트리메톡시실란	3.09	2.70
	접착 촉진제		1.03	0.09
	촉매	다이소프로폭시티탄 비스(에틸아세토아세테이트)	1.03	0.9
	총(%)		100	100

[0138] 실시예 5 전반에 걸쳐 사용된 접착 촉진제는 실시예 2와 동일하였다. 시험된 시판 수지가 표 5b에 제공되어 있다. 저분자량(LMW) 수지 4중량%를 함유하는, 표 5a에 정의된 바와 같은 조성물의 랩 전단 강도가 표 5b에 제공되어 있다.

[0139] 저분자량 수지는 이스트만으로부터 구입하였다. 크리스탈렉스, 피코텍스 및 레갈리트 상품명은 이스트만 제품이다.

표 5b

[0140]	저분자량 수지	수지 유형	랩 전단 강도(MPa)
	참조물	(성분(B) 또는 성분(C) 없음)	0.0009
	크리스탈렉스 F85	정제된 탄소수 8 내지 9의 방향족 단량체를 기본으로 하는 순수 단량체 탄화수소 수지	0.0067
	피코텍스 TM75	혼합된 정제된 방향족 물질로부터 제조된 탄화수소 수지	0.0070
	레갈리트 R1100	지방족(C5), 방향족(C9) 또는 디사이클로펜타디엔(DCPD)으로부터 제조된 수소화 탄화수소 수지	0.0061

[0141] 실시예 6

[0142] 성분(A)로서 하이드로실릴화 경화 시스템의 사용을 예시하기 위해, 시판 하이드로실릴화 경화 접착제를 사용하

였다(다우 코닝 866 프라이머리스 접착제). 샘플을 다음의 공정을 사용하여 제조하였다: 수지/왁스(오파놀 B10 폴리이소부틸렌/리코왁스 F) 예비블렌드(90% 성분(B) 및 10% 성분(C))를 가열하여 점도를 감소시킨 다음, 성분(A)의 초기 혼합물에 도입하였다.

표 6a

[0143]

반응물	HMS 1 (중량%)	HMS 2 (중량%)	HMS 3 (중량%)	성분(A) (유기 수지 비함유)(중량%)
핫 멜트 예비블렌드	10	20	30	0
다우 코닝 866 프라이머리스 접착제	90.0	80.0	70.0	100

[0144]

수지/왁스 예비블렌드를 상이한 비율로 함유하는, 표 6a에 정의된 바와 같은 조성물의 랩 전단 강도는 실시예 1에 기재되어 있는 바와 동일한 방법에 따라 측정한다. 동일한 측정법을 완전 경화된 물질에 대해 수행하여 기관(이 경우 알루미늄)에서의 파괴를 관찰한다. 표 6b는 수득된 결과를 요약한 것이며, 랩 전단시 측정된 생강도의 향상을 보여준다.

표 6b

[0145]

샘플	랩 전단 강도(MPa) (생강도)	랩 전단 강도(MPa) (극한 강도)	폴리카보네이트에 대한 응집파괴(%)
성분(A)	0.0001	> 2.5	100
HMS 1	0.0003	> 2.5	100
HMS 2	0.0008	> 2.5	100
HMS 3	0.002	> 2.5	100