

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08G 77/38
C08L 83/04
C09K 3/10

(45) 공고일자 1988년07월30일
(11) 공고번호 88-001389

(21) 출원번호	특1981-0003983	(65) 공개번호	특1983-0007749
(22) 출원일자	1981년10월21일	(43) 공개일자	1983년11월07일
(30) 우선권주장	55-147403 1980년10월21일 일본(JP)		
(71) 출원인	도레이 실리콘 캄파니 리미티드 존 월터 웨스트코트 일본국 도오쿄오도 주우오쿠 니혼바시 무로마찌 2-8		

(72) 발명자 스미무라 신-이찌
일본국 지바켄 이찌하라시 유슈다이니시, 1쵸메 6
아마미야 데쯔오
일본국 지바켄 이찌하라시 유슈다이니시 1쵸메 6
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김능균 (책자공보 제1427호)

(54) 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내유성(oil-resisrant) 가스켓 재료 및 팩킹 재료로서 유용한 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물에 관한 것이다.

통상적인 내유성 가스켓 재료 및 팩킹 재료로서는 코르크(Cork), 석면지, 반금속성 재료, 또는 코르크 고무와 같은 재료로 부터 만들어진 형태가 있다. 그러나, 이들 가스켓 재료 및 팩킹 재료는 높은 가격, 저장 관리의 난점 및 3면-연결부에는 사용할 수 없는 결점을 나타낸다.

자동차공업, 특히 자동차 엔진용 가스켓 재료 및 팩킹 재료로서는 이찌로 하시시로(Ichiro Hashishiro)와 스스무 호리이(Susumu Horii)의 일본 특허공보(소) 제 46-11, 272호(1971.3.22)에 기술된 접착성이 있는 실온-경화성 실리콘 고무 조성물이 최근에 사용되어 왔으나, 이 조성물은 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 저항성이 없고 장기간 사용에 있어서는 오일 누출을 초래한다. 이러한 이유로 인해 가스켓 재료 및 팩킹 재료로서 만족스럽지 못하다.

본 발명은 내유성 가스켓 재료 및 팩킹 재료로서 유용하고, 상기 언급한 종래의 결점을 나타내지 않으며, 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성이 있고, 실온에서 경화할 수 있는 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물에 관한 것이다.

본 발명은, (A) 25°C에서 0.0001 내지 0.1m²/s의 점도를 갖는, 실리콘-결합 히드록실 라디칼 또는 실리콘-결합 습기=가수분해성 유기 라디칼에 의해 말단화된 선형 폴리오르가노실록산(여기서 유기 라디칼은 1가 탄화수소 라디칼, 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼 및 시아노알킬 라디칼 중에서 선택된 1가의 라디칼이고, 유기라디칼 총수의 평균 0.5% 이상이 알케닐 라디칼이다) 100중량부, (B) 총진제 5 내지 300중량부, (C) 각 분자중에 실리콘-탄소 결합에 의해 실리콘 원자에 결합된 하나 이상의 아미노 알킬 라디칼이 존재하며 각 분자중에 하나 이상의 실리콘-결합 알콕시 라디칼 또는 아미노알콕시 라디칼이 존재하는 실란 또는 폴리실록산 0.2 내지 10중량부, (D) 각 분자중에 3개 이상의 실리콘-결합 습기=가수분해성 유기 라디칼을 갖는 실리콘 화합물의, (A), (B), 및 (C)의 혼합물을 실온에서 경화시키기에 충분한 양, 및 (E)임의의 성분인 경화-촉진 촉매의 촉매량을 혼합함으로써 수득된 생성물로 이루어진 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물에 관한 것이다.

성분(A)의 선형 폴리오르가노실록산은 주로 선형, 즉 선형 또는 약간 측쇄 구조이며 이들의 말단은 실리콘원자에 결합된 히드록실 라디칼 또는 습윤-가수분해성 유기 라디칼이다. 동일한 실리콘 원자에 결합된 히드록실 라디칼 또는 가수분해성 라디칼의 수가 1, 2 또는 3개일 수도 있지만, 적어도 2

개가 폴리오르가노실록산의 한 분자중에 함유되어 있어야 한다. 가수분해성 라디칼은 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물에 통상적으로 사용되는 것들이며, 알콕시 라디칼, 아실옥시 라디칼, 케톡시 라디칼, N-치환 아미노 라디칼, N-치환 아미드 라디칼, 및 N-치환 아민옥시 라디칼 등을 포함하나, 이들 라디칼로만 제한하는 것은 아니다.

성분(A)에 있어서, 평균적으로, 실리콘 원자에 결합된 유기 그룹의 0.5%이상이 알케닐 라디칼이다. 알케닐 라디칼의 수가 0.5%미만일 경우, 조성물은 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성이 없다. 알케닐 라디칼의 수가 평균 0.5%이라는 것은, (A)가 단일 중합체인 경우에는, 각 분자중에 실리콘 원자에 결합된 총 유기 라디칼의 0.5%가 알케닐 라디칼이고 : 한편, (A)가, 실리콘 원자에 결합된 알케닐 라디칼을 갖는 중합체와 실리콘 원자에 결합된 알케닐 라디칼을 갖지 않는 중합체를 함유하는 혼합물과 같이 중합체의 혼합물인 경우에는, 혼합물 중의 모든 중합체의 실리콘 원자에 결합된 유기 라디칼 총수의 0.5%가 알케닐 라디칼임을 뜻하는 것이다. 알케닐 라디칼의 예로는 비닐 라디칼, 알킬 라디칼 및 2-부테닐 라디칼이며, 바람직한 알케닐 라디칼은 비닐이다.

성분(A)중의 알케닐 라디칼의 수에 대한 상한선이 100% 일지라도, 공업용을 위한 이러한 중합체의 제조는 실제로 수행할 수 없으므로 알케닐 라디칼의 실제량은 유기 라디칼의 0.5 내지 50%이다. 알케닐 라디칼의 바람직한 범위는 유기 라디칼의 0.5 내지 25%이다.

성분(A)중의 실리콘 원자에 결합된 유기 라디칼은 1가 탄화수소 라디칼, 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼, 및 시아노알킬 라디칼일 수 있다. 실리콘 원자에 결합된 알케닐 라디칼이 아닌 다른 유기 라디칼의 예를 들면 메틸, 에틸, 이소프로필, 헥실 및 옥타데실 라디칼과 같은 알킬 라디칼, 시클로헥실 및 시클로펜틸 라디칼과 같은 시클로알킬 라디칼, 벤질 및 β -페닐 에틸 라디칼과 같은 알크아릴 라디칼, 페닐, 4-비페닐일, 나프틸, 툴일 및 크실일 라디칼과 같은 아릴 라디칼 : 1가 탄화수소 라디칼의 할로겐화 유도체 : 및 β -시아노에틸, r-시아노프로필 및 β -시아노부틸 라디칼과 같은 시아노알킬 라디칼이 있다. 한개의 분자는 하나 이상의 다른 라디칼을 함유할 수 있다. 바람직한, 알케닐이 아닌 다른 유기 라디칼은 메틸, 페닐, 및 3,3,3-트리플루오로프로필 이다.

성분(A)의 주쇄를 구성하는 바람직한 실록산 단위는 디메틸실록산, 메틸비닐실록산, 메틸페닐실록산, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)실록산 및 디페닐실록산을 포함한다.

25°C에서 성분(A)의 점도범위는 평균적으로 0.001내지 0.1m²/s 이어야 한다. "평균적으로 0.001내지 0.1m²/s"은 성분(A)가 0.001내지 0.1m²/s범위의 평균점도를 갖는 중합체의 혼합물일 수 있다는 것을 의미한다. 각 중합체의 점도는 0.001m²/s미만이거나 상기 언급한 정의를 충족시키지한 0.1m²/s를 초과할 수 있다. 성분(A)는 바람직하게는 0.0005 내지 0.02m²/s범위의 점도를 갖는다.

성분(B)인 충전제는 가스켓 재료 및 팩킹 재료에 적합한 범위내에서, 본 발명 조성물의 점도 및 유동성을 유지할 수 있으며 또한 경화 고무의 기계적 특성을 발현하기 위해서 사용될 수 있다. 충전제는 무기질 또는 유기질일 수 있다. 하지만, 내유성의 관점에서 볼때 바람직하게는 무기질이다. 무기질 충전제의 대표적인 것은 실리카 충전제이다.

실리카 충전제는 보강 실리카 충전제 또는 비-보강 실리카 충전제일 수 있다. 보강 실리카 충전제는 훈증 실리카, 침강 실리카, 헥사메틸디실리잔 또는 트리메틸클로로-실란으로 피복시키으로써 소수성 물질로 전환시킨 훈증 또는 침강 실리카, 실리카 에어로겔 및 실리카 제로겔을 포함한다. 비-보강 실리카 충전제는 파쇄 또는 분쇄된 석영, 규조토 및 이와 유사한 화합물을 포함한다.

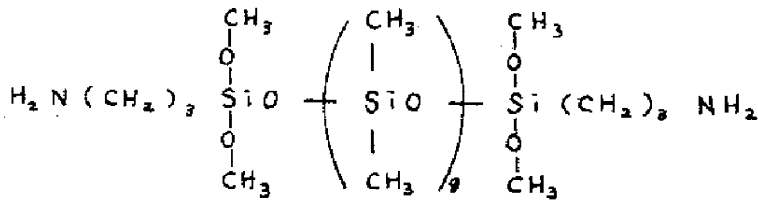
유동성 및 경화후의 고무 특성의 관점에서 볼때 훈증 실리카가 바람직하며, 이들의 표면적은 130내지 300m²/g 범위이어야 한다.

기타 무기질 충전제의 예를 들면 탄산칼슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 산화철, 산화아연, 산화티타늄, 미세하게 분쇄된 운모 및 카본 블랙이 있다.

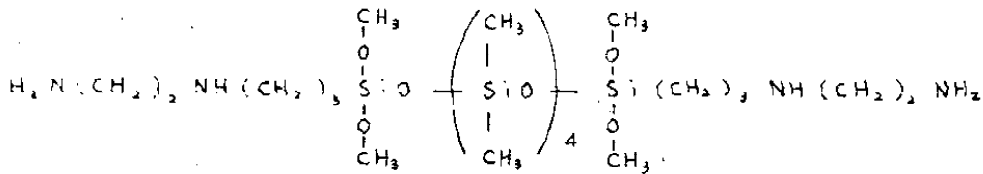
성분(B)의 첨가량은 5 내지 300중량부이며 조성물의 바람직한 점도, 유동성, 및 경화고무의 기계적 특성을 얻기 위해 변화시킬 수 있다. 보강 실리카 충전제 또는 카본 블랙의 바람직한 양은 5 내지 30중량부이며 비-보강 실리카 충전제 또는 기타 충전제의 바람직한 양은 15 내지 200중량부이다. 성분(B)는 상기 언급한 단일 충전제 또는 둘 이상의 이들 충전제의 혼합물일 수 있다.

성분(C)는, 한 분자가 하나 이상의 아미노알킬 라디칼과 하나 이상의 실리콘 원자-결합의 알콕시 라디칼 또는 아미노알콕시 라디칼을 갖는 오가노실란 또는 오르가노실록산이다. 성분(C)는 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성을 증가시키으로써 또한 지지체에 대한 경화 탄성체의 접착 강도를 증가시키으로써 성분(A)의 알케닐 라디칼과 함께 점증효과를 나타낸다. 알콕시 라디칼은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 및 메톡시 에톡시(바람직하게는 라디칼당 한개 내지 여섯개의 탄소원자를 함유하는)를 포함한다. 아미노알콕시 라디칼은-OCH₂CH₂NH₂를 포함한다.

성분(C)의 예를 들면 일반식 H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃의 r-아미노프로필트리에톡시실란, 일반식 H₂N(CH₂)₃Si(CH₃)₂(OC₂H₅)의 r-아미노프로필디메틸에톡시실란, 일반식 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃의 N-(트리메톡시실릴프로필) 에틸렌디아민, 일반식 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂의 N-(디메톡시메틸실릴프로필)에틸렌디아민, 일반식 H₂N(CH₂)₄Si(CH₃)(OC₂H₅)₂의 δ -아미노부틸(메틸)디에톡시실란, 일반식 (CH₃O)₃Si(CH₂)₃HNCH₂CH₂NH(CH₂)Si(OCH₃)₃의 N, N'-비스(r-프로필트리에톡시실릴)에틸렌디아민, 일반식 H₂N(CH₂)₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃의 r-아미노프로필트리(β -메톡시에톡시)실란, 일반식 H₂NCH₂CH₂O(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃의 오르가노실란, 일반식 H₂NCH₂CH₂O(CH₂)₃Si(OCH₂CH₂NH₂)₃의 오르가노실란, 일반식



의 오르가노실록산, 일반식

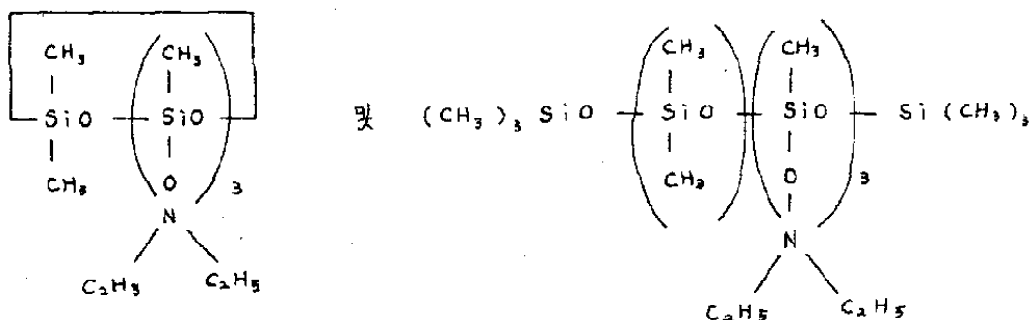


의 오르가노실록산, 부분적으로 가수분해된 r-아미노프로필트리메톡시실란의 축합 생성물, 및 일반식 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 의 부분적으로 가수분해된 오르가노실란의 축합 생성물이 있다.

성분(C)는 바람직하게는 아미노알킬트리알콕시실란 및 N-(트리알콕시실릴알킬)알킬렌디아민이다. 성분(C)의 양은 0.2 내지 10중량부이다. 이 양이 0.2중량부 미만일 경우, 조성물은 만족할만한 내유성과 접착성을 나타내지 않는다. 반면에, 이 양이 10중량부를 초과하는 경우, 조성물은 만족할만한 내열성을 나타내지 않는다. 성분(C)의 바람직한 양은 0.3 내지 6중량부이다.

성분(D)는 적어도 3개의 실리콘-결합의 습윤-가수분해성 유기 라디칼을 갖는 실란 및 실록산과 같은 실리콘 화합물일 수 있다. 이들 실란 또는 실록산의 예를 들면 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, β-시아노에틸트리메톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 테트라-(β-클로로에톡시)실란, 테트라-(2,2,2-트리플루오로에톡시)실란, 프로필트리스-(δ-클로로부톡시)실란, 및 메틸트리스(메톡시에톡시)실란과 같은 알콕시실란 : 에틸폴리실리케이트 및 디메틸테트라메톡시디실록산과 같은 알콕시실록산 : 메틸트리(α-메틸비닐옥시)실란 및 비닐트리(α-메틸비닐옥시)실란과 같은 비닐옥시실란 : 메틸트리스(아세톡시)실란, 비닐트리스(아세톡시)실란 및 페닐트리스(아세톡시)실란과 같은 아실옥시실란 : 및 메틸트리스(메틸에틸케톡심)실란, 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란, 페닐트리스(메틸에틸케톡심)실란, 및 메틸(디에틸케톡심)실란과 같은 케톡심실란 : 메틸트리스(시클로헥실아미노)실란 및 비닐트리스(노르말-부틸아미노)실란과 같은 N-치환 아미노실란 : 메틸트리스(N-메틸아세트아미도)실란,

메틸트리스(N-부틸아세트아미도)실란, 및 메틸트리스(N-시클로헥실아세트아미도)실란과 같은 N-치환 아미도실란 : 메틸트리스(N, N-디메틸아미노옥시)실란과 같은 N-치환 아미노옥시실란 : 및



과 같은 N-치환 아미노옥시실록산이 있다. 바람직하게는, 성분(D)는 알콕시실란, 알콕시실록산, 비닐옥시실란, 케톡심실란, N-치환 아미노실란, N-치환 아미노옥시실란, 또는 N-치환 아미노옥시실록산이다.

성분(D)의 양은, 가스켓 재료 및 패키징 재료가 원-또는 투-패키지(package)형 인지 아닌지, 그리고 성분(A)의 말단 실리콘 원자-결합 라디칼이 히드록실 라디칼 또는 가수분해성 라디칼인지 아닌지를 고려하고, 성분(A)중의 말단 실리콘 원자-결합 라디칼의 농도를 고려하여 적절하게 결정할 수 있다. 극단적 경우에, 말단 실리콘 원자-결합 라디칼이 성분(A)의 한 분자중에 그 수가 3이상인 가수분해성 라디칼인 경우, 실란 또는 실록산(D)의 양은 0일 수 있다. 성분(A), (B) 및 (C)의 조성물이 성분(D) 부재하에 실온에서 경화하는 경우, 특허청구 범위에 기술된 : " (A), (B), 및 (C)의 혼합물이 실온에서 경화성이 되도록 하기에는 충분한 양" 은 0을 의미할 수 있다. 성분(A)의 말단 실리콘 원자-결

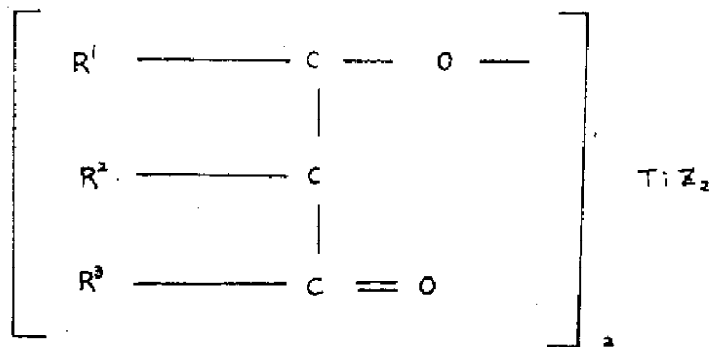
합 가수분해성 라디칼은 성분(D)의 가수분해성 라디칼과 바람직하게는 동일하다.

습기로부터 밀봉된 용기에 저장되며 습기에 노출됨에 따라 실온에서 경화성인 원-팩키지 조성물은 (A), (B), 및 (C)로부터 제조될 수 있으며, 여기서 (A)는 분자당 3개 이상의 가수분해성 라디칼을 갖는다. 이러한 원-팩키지 조성물은 10중량부 이하 또는 그 이상과 같은 (D)의 양을 함유할 수 있다. 원-팩키지 조성물은 (A), (B), (C) 및 (D)를 혼합하여서 제조할 수도 있으며, 여기서 (A)는 히드록실 말단화된다. 여기서, (D)의 양은 (A)중의 히드록실 라디칼의 각 몰에 대해 1몰 이상의 (D)분자를 제공하기에 충분해야 한다.

투-팩키지 조성물은 히드록실 말단을 함유하는 (A) 및 (B)가 하나의 용기내에 포장되고 (C) 및 (D)가 또 다른 용기내에 포장되는 것들이다. 이 상태에서, 알콕시, 알콕시알콕시 및 아미노알콕시의 몰+ (D)중의 가수분해성 라디칼의 몰은 (A)중의 히드록실 라디칼의 몰과 거의 동일하다. 투-팩키지의 내용물들을 혼합할 경우, 생성된 조성물은 실온에서 탄성체로 경화한다.

원-팩키지와 투-팩키지 조성물의 설명은 실리콘 고무 분야에서 종종 알려진 두 형태의 특성을 예시하는 것이다. 실리콘 고무 분야에서 숙련자들은 현재 정의한 조성물에 적합한 원-팩키지와 투-팩키지 조성물의 기타 변형을 인정할 것이다.

성분(E)는 조성물의 경화를 실온에서 촉진시키기 위한 촉매이다. 성분(E)는 조성물의 몇몇 변형이 실온에서 경화하는데 촉매를 필요로 하지 않는 정도로 임의성이 있다. 촉매는 필요한 경우 사용할 수 있으며 또는 실온 경화를 위해 요구된다. 이 촉매의 필요성은, 성분(A)의 말단 실리콘 원자-결합의 가수분해성 라디칼과 성분(D)의 가수분해성 라디칼의 형태에 따른다. 이 촉매는 특정 형태의 가수분해성 라디칼에 대해서는 필요치 않으나 기타 형태의 가수분해성 라디칼에 대해서는 필수불가결하다. (A), (B) 및 (C)의 조성물 또는 (A), (B), (C) 및 (D)의 조성물이 촉매의 부재하에 실온에서 경화할 수 있는 경우, 본 특허청구 범위에 명시된 "경화촉진 촉매의 촉매량"은 0이 될 수 있다. 사용된 촉매의 형태는 상기 언급한 가수분해성 라디칼 그룹의 형태에 의존하며, 이것은 적당하게 선택되어야 한다. (E)의 대표적인 예는 디알킬틴 디아실레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 2-에틸헥소에이트, 및 디부틸틴 디라우레이트와 같은 모노 카복실산의 금속염, 및 납2-에틸옥소에이트, 부틸틴 트리-2-에틸헥소에이트, 철 2-에틸헥소에이트, 코발트 2-에틸헥소에이트 망간 2-에틸헥소에이트, 틴(II) 카프릴레이트 틴 나프텐에이트, 틴 올레이트, 틴 부틸레이트, 아연 나프텐에이트, 아연 스테아레이트, 및 티타늄 나프텐에이트와 같은 기타 염 : 테트라부틸 티타네이트, 테트라페닐 티타네이트, 테트라-2-에틸헥실 티타네이트, 테트라옥타메실 티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 에틸렌 글리콜 티타네이트, 오르가노실록시티타늄 화합물[여기서 오르가노실록시 그룹은 Si-O-Ti의 형태로 티타늄 원자에 결합된다(참조 : Weynberg의 미합중국 특허 제 3,394,739호)] 및 하기 일반식의 β -디카보닐티타늄 화합물(참조 : Weynberg의 미합중국 특허 제 3,334,067호) : 헥실아민 및 도데실아민과 같은 아민 : 헥실아민 아세테이트 및 도데실아민 포스페이트와 같은 아민 염 : 벤질트리메틸암모늄 아세테이트와 같은 4급 암모늄염, 및 칼륨 아세테이트와 같은 알칼리금속염이다.



상기식에서 R^1 은 탄소수 1내지 18의 1가 탄화수소 라디칼이고, R^2 은 수소원자 또는 탄소수 1내지 8의 1가 탄화수소 라디칼이고, R^3 은 각각 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소 라디칼 또는 지방족 하이드로 카본옥시 라디칼이며, Z는 탄소수 1 내지 8의 지방족 하이드로카본옥시 라디칼, 탄소수 1 내지 8의 아실옥시 라디칼, 히드록시 라디칼, 및 TiOTi결합을 형성하는 2가 산소원자이다.

성분(E)의 바람직한 양은, 촉매를 필요로 할 경우, 성분(A)의 100중량부에 대해서 0.1 내지 6중량부이다.

본 발명의 조성물은 (A), (B) 및 (C) 또는 (A), (B), (C) 및 (E), 또는 (A), (B), (C), 및 (D) 또는 (A), (B), (C), (D) 및 (E)와 같은 상기 언급한 성분들을 혼합하여 간단하게 제조할 수 있다. 필요하다면, 디페닐실란 디올 및 헥사메틸디실라잔과 같은 소수성 처리제를 소수성 실리카 충전제로서 사용할 수 있다.

또한, 산화 세륨, 수산화 세륨, 또는 용융된 이산화 티타늄과 같은 내열제 : 여러가지 안료 : 백금, 망간, 카보네이트, 또는 아조이소부티로니트릴과 같은 방염제 : 및 아연 보레이트와 같은 내유성-증진제(이들 모두는 통상적으로 실온-경화성 실리콘 고무에 첨가됨)를 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물에 첨가할 수 있다. 본 발명의 조성물로부터 제조된 내유성 가스켓 재료 및 팩킹 재료는 실온에서 경화하여 경화과정 동안 지지체에 정착되는 탄성체로 된다. 본 발명의 조성물로부터 수득된 탄성체는 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성이 매우 크기 때문에 이들은 자동차 엔진 오일-팬, 선박용 디젤 엔진 헤드카바, 자동차 트랜스미션-팬 또는 로타리 엔진에 매우 유용한 가스켓 재료 및 팩킹 재료이다.

가장 우수한 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물은, (A) 1000중량부의 선형 히드록실 앤드블록된 폴리오르가노실록산(여기서, 실리콘-결합 유기 라디칼은 메틸 및 비닐이고, 이 유기 라디칼의 평균 0.5내지 25%는 비닐이며, 25℃에서 점도는 0.0005 내지 0.02m²/s이다), (B) 5 내지 30중량부의 보강 실리카 충전제, (C) 0.3 내지 6중량부의 r-아미노프로필트리알콕시실란 또는 N-트리알콕시실릴 프로필 에틸렌디아민, 및 (D) 습기에 노출됨으로써 실온에서 경화할 수 있고 조성물을 습기 침투로부터 보호하는 팩키지 내에 저장할 수 있도록 하는 충분한 양의 오르가노트리(케톡심)실란, 및 (E) 디오르가노틴 디아실레이트의 촉매량을 혼합함으로써 수득된 생성물로 이루어진다.

본 발명은, 청구범위에 의해 정의된 본 발명을 한정하기 않는 다음 실시예를 사용하여 더 상세하게 설명될 것이다. 실시예에 있어서, "부"는 "중량부"이고, 점도는 25℃에서 측정된 값이다.

[실시예 1]

디메틸실록산 단위 및 메틸비닐실록산 단위를 함유하며 점도 0.015m²/s를 갖는 100부의 히드록실 앤드블록된 폴리디오르가노실록산을, 8부의 페닐트리에톡시실란, 130m²/s의 비표면적을 갖는 12부의 훈증 실리카, 1부의 r-아미노프로필트리에톡시실란, 및 0.5부의 디부틸틴 디아우레이트와 혼합하여 혼합물을 제조한다. 다음 표 1중의 각 조성물에 대하여, 메틸비닐실록산 단위의 양은, 폴리디오르가노실록산 중의 메틸과 비닐 라디칼의 전체수의 %로서 표 1중에 예시된 비닐 함량을 제공하기에 충분하다. 생성된 혼합물을 소포시킨 다음 습기에 노출될 수 있도록 밀봉된 알루미늄 호일 튜브에 포장한다. 이 혼합물은 실온에서 6개월동안 저장후 전혀 품질이 변하지 않았다. 그다음, 혼합물은 알루미늄 호일 튜브로부터 압출시키고 실온에서 2일동안 경화시켜 2mm-두께의 시이트를 수득한다.

이 시이트를 JIS K-6301에 나타난 윤활유 #3중에 150℃에서 3일동안 침지시킨다. 이 윤활유의 운동 점도는 37.8℃에서 0.00003196 내지 0.00003418m²/s이다. 경도의 변화를 측정하여 이 결과를 표 1에 나타내었다.

비교용으로, 폴리디오르가노실록산을 함유하는 비닐 대신에 히드록실 앤드블록된 폴리디메틸실록산을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 시이트를 제조한다. 이들 결과를 비교 실시예 5로서 표 1에 나타내었다.

이들 결과는, 비닐-함유 폴리실록산의 조성물이 뜨거운 탄화수소 오일에 대해 내성이 매우 크다는 것을 입증하였다.

[실시예 2]

0.005m²/s의 평균 점도 및 폴리실록산 혼합물중의 유기 그룹의 총수를 기준하여, 1.1%의 평균 비닐 라디칼 함량을 갖는 100부의 폴리실록산 혼합물을 200m²/g의 비표면적을 갖는 5부의 훈증 실리카, 50부의 규조토 분말, 8부의 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란, 및 II에 나타난 바와 같은 양의 N-(트리메톡시실릴프로필)에틸렌디아민과 혼합하여 혼합물을 제조한다. 폴리실록산 혼합물은, 90몰%의 디메틸실록산 단위와 10몰%디페닐실록산 단위를 함유하며 0.012m²/s의 점도를 갖는 90부의 히드록실 앤드블록된 폴리디오르가노실록산과, 90몰%의 디메틸실록산 단위와 10몰%의 메틸비닐실록산 단위를 함유하여 0.00001m²/s의 점도를 갖는 10부의 히드록실 앤드블록된 폴리디오르가노실록산과의 혼합물이다. 생성된 혼합물을 소포시키고 실온에서 7일동안 경화시켜 시이트를 수득한다.

상기 언급한 시이트의 경도, 인장 강도 및 파단점 연신률을 JIS-K6301의 방법으로 측정한다. 상기 언급한 시이트의 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 상대 내성, 경도, 인장강도 및 파단점 연신률을 시험하기 위해서는, 시이트를 10W-30모터 오일중에 150℃에서 14일동안 침지시킨후 측정한다. 이들 결과를 표 II에 나타내었다.

상기 언급한 조성물을 접촉 면적 25mm×25mm를 갖는 1mm 두께의 시이트로 만든다음 코울드-롤(Cold-rolled) 스테인레스 스피틀 판(길이 : 100mm, 폭 : 25mm, 두께 : 1mm)2시이트 사이에 끼우고 실온에서 7일동안 경화시킨다. 그 다음, 조성물의 인장 응력 집착 강도를 측정한다. 또한, 10W-30모터 오일중에 120℃에서 10일동안 침지시킨 조성물의 인장응력 집착강도를 측정한다. 이 결과를 표 II에 나타내었다. 표 II는 비닐-함유 폴리오르가노실록산과 함께 N-(트리메톡시실릴프로필)에틸렌디아민이 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성과 접착성에 있어서 현저한 증가를 나타냈음을 설명한다.

[실시예 3]

디메틸실록산 단위와 메틸비닐실록산을 함유하며 0.02m²/s의 점도를 갖는 100부의 메틸디메톡시실록시 앤드블록된 폴리디오르가노실록산을, 200m²/s의 비표면적을 가지며 헥사메틸디실라잔으로 처리된 30부의 훈증실리카와 혼합하여 혼합물을 제조한다. 폴리디오르가노실록산의 비닐 함량은 폴리디오르가노실록산 중의 메틸과 비닐 라디칼의 총수를 기준하여 5%이다. 생성된 혼합물을 150℃에서 2시간동안 가열한다. 혼합물을 냉각한후, 1부의 r-아미노프로필트리에톡시실란, 8부의 메틸트리메톡시실란 및 0.5부의 비스-(아세틸아세토닐)디이소프로필 티타네이트와 혼합시킨다.

상기 언급된 조성물은 경화시키지 않고 습기-불침투성 용기내에 3개월동안 저장한다. 3개월이 지난 후, 조성물을 용기로부터 압출시켜 실온에서 72시간동안 경화시킨다. 뜨거운 탄화수소 오일에 대한 이 조성물의 내성은 실시예 1과 동일한 방법으로 실험한다.

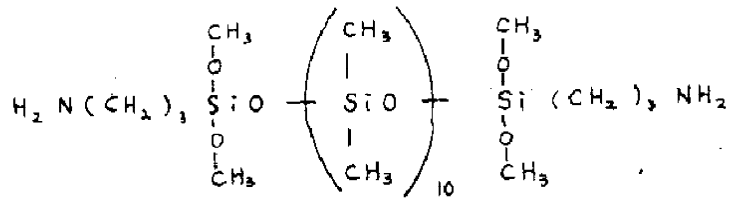
이 결과를 표 III에 나타내었다.

비교를 위해, 비닐-함유 폴리디오르가노실록산 대신에 메틸디메톡시실록시 앤드블록된 폴리디메틸실록산을 사용하는 것을 제외하고는 상기 언급된 방법과 동일한 방법으로 수행한다. 그 결과를 표 III에

나타내었다.

[실시에 4]

비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란 대신에 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리스(n-부틸아미노)실란, 및 메틸트리스(N, N-디에틸아미노옥시)실란 중의 하나를 동일량으로 사용하고, N-(트리메톡시실란프로필)에틸렌디아민 대신에 다음 일반식의 오르가노폴리실록산 2부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실리콘 고무 시이트를 제조한다.



뜨거운 탄화수소 오일에 대한 내성은 실시예 1의 방법으로 실험한다. 그 결과는, 경도의 변화가 모든 경우에 ≤ 15 인 것으로 나타났으며, 이것은 탁월한 내유성을 나타내는 것이다.

[표 I]

실험번호	본 발명				비교실시예
	1	2	3	4	5
비닐 라디칼 함량(%)	1	2	5	10	0
초기 경도	27	30	32	35	24
JIS #3 오일중에 침지후의 경도 (150°C/3일)	8	13	19	30	0

[표 II]

실험번호	본 발명			비교실시예	
	6	7	8	9	10
N-(트리메톡시실릴프로필)에틸렌 디아민의 양(부)	0.5	1	3	0	0.1
고무 특성					
초기 값					
경도	37	34	32	39	38
인장강도(Kg/cm ²)	21	21	20	22	22
파단점 연신률(%)	340	335	350	320	330
오일중에 침지후					
경도	22	21	20	0	6
인장강도(Kg/cm ²)	12	18	15	2	4
파단점 연신률(%)	550	500	450	80	220
인장 점착강도(Kg/cm ²)					
초기 값	6.1	7.0	7.5	1.2	2.2
오일중에 침지후	4.1	6.2	6.9	0	0

[표 III]

실험번호	본 발명		비교실시예
	11	12	
초기 경도	38		35
JIS #3 윤활유중에 침지후의 경도 (150°C/3일)	15		0

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 25°C에서 0.0001 내지 0.1m²/s의 점도를 갖는, 실리콘-결합 히드록실 라디칼 또는 실리콘-결합 습기-가수분해성 유기 라디칼에 의해 말단화된 선형 폴리 오르가노실록산(여기서 유기 라디칼은 1가 탄화수소 라디칼, 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼 및 시아노알킬 라디칼 중에서 선택된 1가의 라디칼

이고, 유기 라디칼 총수의 평균 0.5% 이상이 알케닐 라디칼이다) 100중량부, (B) 충전제 5 내지 30 중량부, (C) 각 분자중에 실리콘-탄소 결합을 통해 실리콘 원자에 결합된 하나 이상의 아미노알킬 라디칼이 존재하며 각 분자중에 하나 이상의 실리콘-결합 알콕시 라디칼 또는 알미노알콕시 라디칼이 존재하는 실란 또는 폴리실록산 0.2 내지 10중량부, (D) 각 분자중에 3개이상의 실리콘-결합습기-가수분해성 유기 라디칼을 갖는, (A), (B), 및 (C)의 혼합물을 실온에서 경화시킴에 충분한 양의 실리콘 화합물, 및 (E) 임의의 성분인 경화-촉진 촉매의 촉매량을 혼합함으로써 수득된 생성물로 이루어진 실온-경화성 오르가노실록산 탄성체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 알케닐 라디칼의 양이 0.5 내지 25%인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(A), (B), (C), (D) 및 (E)를 혼합함으로써 수득된 생성물이, 습기에 대한 노출로부터 보호될 경우에 저장 안정성이지만, 습기에 노출시 탄성체로 경화되는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 폴리오르가노실록산(A)가 실리콘-결합 습기-가수분해성 유기 라디칼로 말단화된 폴리디오르가노실록산인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리오르가노실록산(A)가 히드록실 라디칼로 말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 유기 라디칼이 메틸 및 비닐이고, 유기 라디칼의 평균 0.5 내지 25%가 비닐 라디칼이며, 25°C에서의 점도가 0.0005 내지 0.02m²/s이고 ; 충전제(B)가 보강실리카 충전제이며 5 내지 30중량부의 양으로 존재하고 ; 성분(C)가 r-아미노프로필트리알콕시실란 또는 N-(트리알콕시실릴프로필)에틸렌디아민이며 0.3 내지 6중량부의 양으로 존재하고 ; 실리콘 화합물(D)가 오르가노트리(케톡심)실란이며 ; 촉매(E)가 디알킬틴디아실레이트인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리오르가노실록산(A)가 히드록실 라디칼로 말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 유기 라디칼이 메틸 및 비닐이고, 유기 라디칼의 평균 0.5 내지 25%가 비닐 라디칼이며, 25°C에서의 점도가 0.0005 내지 0.02m²/s이고 ; 충전제(B)가 보강 실리카 충전제이며 5 내지 30중량부의 양을 존재하고 ; 성분(C)RK 0.3 내지 6중량부의 양으로 존재하고 r-아미노프로필 트리알콕시실란이고 ; 실리콘 화합물(D)가, 성분(A)중의 히드록실 라디칼당 1몰 이상의 알콕시실란 분자를 제공하는 양으로 존재하는 알콕시실란이며 ; 촉매(E)가 0.1 내지 6중량부의 양으로 존재하는 디알킬틴 디아실레이트인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, r-아미노프로필트리알콕시실란이 r-아미노프로필트리에톡시실란이고, 성분(D)의 알콕시실란이 페닐트리에톡시실란이며, 디알킬틴 디아실레이트가 디부틸틴 디라우레이트인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리오르가노실록산이 히드록실 라디칼로 말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 유기라디칼이 메틸, 페닐 및 비닐이고, 유기 라디칼의 평균 0.5 내지 25%가 비닐 라디칼이며, 25°C에서의 평균 점도가 0.0005 내지 0.02m²/s이고 ; 충전제(B)가 보강 실리카 충전제 5 내지 30중량부와 비-보강 실리카 충전제 15 내지 200중량부와와의 혼합물이고 ; 성분 (C)가 0.3내지 6중량부의 양으로 존재하는 N-(트리알콕시실릴프로필)에틸렌디아민이며 ; 실리콘 화합물(D)가 케톡심실란인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 비-보강 실리카 충전제가 구조토이고, N-(트리알콕시실릴프로필)에틸렌디아민이 N-(트리에톡시실릴프로필)에틸렌디아민이며, 케톡심실란이 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리오르가노실록산(A)가 메틸디에톡시실록시 단위로 말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 유기 라디칼이 메틸 및 비닐이고, 유기 라디칼의 평균 0.5 내지 25%가 비닐 라디칼이며, 25°C에서의 평균 점도가 0.0005 내지 0.02m²/s이고 ; 충전제 (B)가 5 내지 30중량부의 양으로 존재하는 보강 실리카 충전제이고 ; 성분(C)가 0.3 내지 6중량부의 양으로 존재하는 r-아미노프로필트리알콕시실란이고 ; 실리콘 화합물(D)가 알콕시실란이며 ; 촉매(E)가 0.1 내지 6중량부의 양으로 존재하기 유기 티타네이트인 조성물.

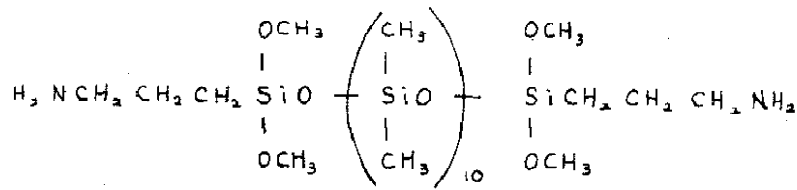
청구항 11

제10항에 있어서, 보강 실리카 충전제가 핵사메틸디실라잔으로 퍼먼 처리되고, r-아미노프로필 트리알콕시실란이 r-아미노프로필트리에톡시실란이고, 알콕시실란이 메틸트리에톡시실란이며, 유기 티타네이트가 비스(아세틸에에도닌)디이소프로필티타네이트인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 폴리올르가노실록산이 히드록실 라디칼로 말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 유

기라디칼이 메틸, 페닐, 및 비닐이며, 유기 라디칼의 평균 0.5 내지 25%가 비닐 라디칼이고 ; 충전제(B)가 보강 실리카 충전제 5 내지 30중량부와 규조토 15 내지 200중량부와의 혼합물이고 ; 성분(C)가 0.3 내지 6중량부의 양으로 존재하는 일반식



의 실록산이며 ; 실리콘 화합물(D)가 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리스(n-부틸아미노)실란 또는 메틸트리스(N-디에틸아미노옥시)실란인 조성물.