



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월13일
(11) 등록번호 10-0812552
(24) 등록일자 2008년03월05일

(51) Int. Cl.
C08L 83/07 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-0002070
(22) 출원일자 2002년01월14일
심사청구일자 2006년12월20일
(65) 공개번호 10-2002-0095030
(43) 공개일자 2002년12월20일
(30) 우선권주장
09/874,954 2001년06월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP0664322 A
JP62158746 A

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자
안동찬
미국미시간주48640미들랜드윌밍톤2115
루츠마이클앤드류
미국미시간주48628호프이스트세이코로드408
(74) 대리인
이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 장봉호

(54) 실리콘 조성물 및 경화된 실리콘 제품

(57) 요약

본 발명은,

분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산(A),

조성물을 경화시키기에 충분한 농도의, 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐폴리실록산(B),

하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 갖는 유효량의 티탄 또는 지르코늄 화합물(C) 및

촉매량의 하이드로실릴화 촉매(D)를 포함하는 실리콘 조성물 및 이로부터 형성된 경화된 실리콘 제품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

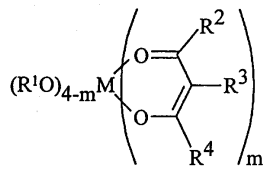
분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산(A),

배합한 성분(A)와 성분(C)의 알케닐 그룹당 0.5 내지 5개의 규소 결합된 수소원자를 제공하는 농도의, 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐폴리실록산(B),

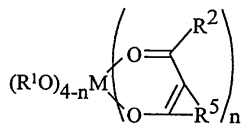
조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의, 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로부터 선택된 전이 금속 화합물(C) 및

성분(A), (B) 및 (C)를 합한 중량을 기준으로 하여, 백금족 금속 0.1 내지 1000ppm을 제공하는 농도의 하이드로 실릴화 촉매(D)를 포함하는, 실리콘 조성물.

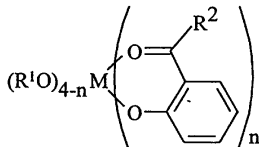
화학식 1



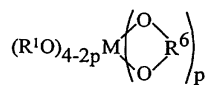
화학식 2



화학식 3



화학식 4



위의 화학식 1 내지 4에서,

R^1 은 각각 독립적으로 하이드로카빌, $-(R^7)_qR^8$, $-\text{SiR}^9_2(\text{OSiR}^9_2)_r\text{OSiR}^9_3$ (여기서, R^7 은 하이드로카빌렌이고, R^8 및 R^9 는 각각 하이드로카빌이고, q 는 1 내지 20이고, r 은 0 내지 20이다), 에폭시 치환된 하이드로카빌, 아크릴로일 옥시 치환된 하이드로카빌, 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 아미노 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로 카빌아미노 치환된 하이드로카빌이고,

R^2 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시, 아미노 또는 하이드로카빌 치환된 아미노이 고,

R^3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 아실이고,

R^4 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 시아노알킬이고,

R^5 는 알칸디일(여기서, 자유 원자가는 3 내지 5개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

R^6 는 하이드로카빌렌(여기서, 자유 원자가는 2 내지 4개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

M은 티탄 또는 지르코늄이고,

m은, M이 티탄인 경우, 0 내지 3의 정수이거나, 또는 M이 지르코늄인 경우, 0 내지 4의 정수이고,

n은, M이 티탄인 경우, 1 내지 3의 정수이거나, 또는 M이 지르코늄인 경우, 1 내지 4의 정수이고,

p는 1 또는 2이고,

단, 분자당 하나 이상의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 오가노폴리실록산이 폴리디오가노실록산인, 실리콘 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 전이금속 화합물의 하나 이상의 R^1 이 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유하는, 실리콘 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, R^1 이 화학식 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $-\text{[CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기서, n의 평균값은 1.6이다)로부터 선택되는, 실리콘 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 전이금속 화합물의 탄소-탄소 다중 결합이 말단 위치에 위치하는, 실리콘 조성물.

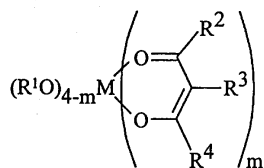
청구항 7

제6항에 있어서, 전이금속 화합물의 탄소-탄소 다중 결합이 말단 그룹의 일부이고, 화학식이 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 인, 실리콘 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 전이금속 화합물이 화학식 1의 화합물인, 실리콘 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , M 및 m은 제1항에서 정의한 바와 같다.

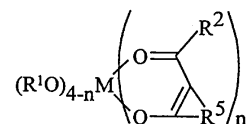
청구항 9

제8항에 있어서, R^2 가 $-OCH_2CH_3$ 이고, R^3 이 H이고, R^4 가 CH_3 인, 실리콘 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 전이금속 화합물이 화학식 2의 화합물인, 실리콘 조성물.

화학식 2



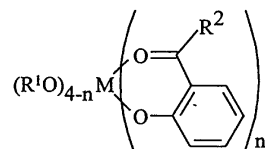
위의 화학식 2에서,

R^1 , R^2 , R^5 , M 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 11

제1항에 있어서, 전이금속 화합물이 화학식 3의 화합물인, 실리콘 조성물.

화학식 3



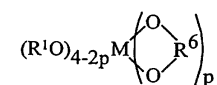
위의 화학식 3에서,

R^1 , R^2 , M 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 12

제1항에 있어서, 전이금속 화합물이 화학식 4의 화합물인, 실리콘 조성물.

화학식 4



위의 화학식 4에서,

R^1 , R^6 , M 및 p는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 15

제4항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 16

제6항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 17

제8항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 18

제10항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 19

제11항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 20

제12항의 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 실리콘 제품.

청구항 21

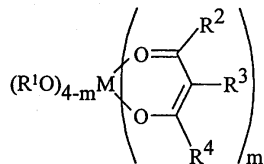
분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산(A),

배합한 성분(A)와 성분(C)의 알케닐 그룹당 0.5 내지 5개의 규소 결합된 수소원자를 제공하는 농도의, 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로젠폴리실록산(B),

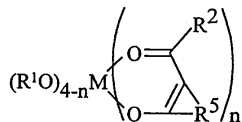
조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의, 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로부터 선택된 전이 금속 화합물(C) 및

성분(A), (B) 및 (C)를 합한 중량을 기준으로 하여, 백금족 금속 0.1 내지 1000ppm을 제공하는 농도의 하이드로실릴화 촉매(D)[단, 성분(A), 성분(B) 및 성분(D)는 동일 분획(part) 내에 존재하지 않는다]를 포함하는, 다분획(multi-part) 실리콘 조성물.

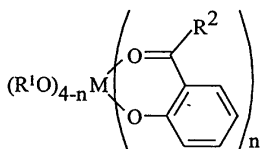
화학식 1



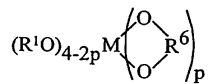
화학식 2



화학식 3



화학식 4



위의 화학식 1 내지 4에서,

R^1 은 각각 독립적으로 하이드로카빌, $-(R^7O)_qR^8$, $-\text{Si}R^9_2(\text{OSi}R^9_2)_r\text{OSi}R^9_3$ (여기서, R^7 은 하이드로카빌렌이고, R^8 및 R^9 는 각각 하이드로카빌이고, q 는 1 내지 20이고, r 은 0 내지 20이다), 에폭시 치환된 하이드로카빌, 아크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 아미노 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌아미노 치환된 하이드로카빌이고,

R^2 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시, 아미노 또는 하이드로카빌 치환된 아미노이고,

R^3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 아실이고,

R^4 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 시아노알킬이고,

R^5 는 알칸디일(여기서, 자유 원자가는 3 내지 5개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

R^6 은 하이드로카빌렌(여기서, 자유 원자가는 2 내지 4개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

M 은 티탄 또는 지르코늄이고,

m 은, M 이 티탄인 경우, 0 내지 3의 정수이거나, 또는 M 이 지르코늄인 경우, 0 내지 4의 정수이고,

n 은, M 이 티탄인 경우, 1 내지 3의 정수이거나, 또는 M 이 지르코늄인 경우, 1 내지 4의 정수이고,

p 는 1 또는 2이고,

단, 분자당 하나 이상의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 실리콘 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 갖는 티탄 또는 지르코늄 화합물을 함유하는 하이드로실릴화 부가-경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 조성물로부터 형성된 경화된 실리콘 제품에 관한 것이다.
- <2> 실리콘은 높은 열안정성, 우수한 내습성, 탁월한 가요성, 높은 이온 순도, 낮은 알파 입자 방출 및 다양한 기재에 대한 우수한 접착력을 포함하여, 이들 특성의 독특한 배합에 의해 다양한 적용에 유용하다. 예를 들면, 실리콘은 자동차, 전자, 건설, 설비 및 항공 우주 산업에 널리 사용된다.
- <3> 알케닐 함유 오가노폴리실록산, 오가노하이드로젠실록산, 티탄 화합물 또는 지르코늄 화합물을 포함하는 부가-경화성 실리콘 조성물 및 하이드로실릴화 촉매는 당해 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 그레이(Gray) 등에게 허여된 미국 특허 제5,364,921호에는 실리콘 고무를 경화시킬 수 있는 조성물이 기재되어 있는데, 이에에는 알케닐 함유 폴리디오가노실록산, 오가노하이드로젠실록산, 백금 함유 하이드로실릴화 촉매, 에폭시 작용성 오가노트리알콕시실란, 알콕시실란 화합물 및 Ti-O-CH 결합을 함유하는 티탄 화합물이 포함된다.
- <4> 에인젤(Ange11) 등에게 허여된 미국 특허 제5,683,527호에는 알케닐 작용성 폴리오가노실록산, 오가노하이드로

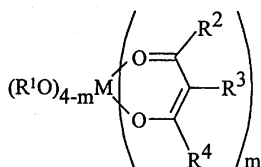
겐실록산, 발포제 및 백금 촉매, 및 에폭시 작용성 화합물, 하이드록시-작용성 화합물, 테트라알킬오르토실리케이트, 오가노티타네이트, 및 알루미늄 또는 지르코늄 화합물을 포함하는 접착 촉진제를 포함하는 발포성이며 경화성인 오가노실록산 조성물이 기재되어 있다.

- <5> 그레이 등에게 허여된 미국 특허 제5,595,826호에는 규소 결합된 저급 알케닐 라디칼을 규소 결합된 수소원자와 부가 반응시킴으로써 경화된 오가노폴리실록산 조성물이 기재되어 있다. 상기 조성물은 동일 분자에 하나 이상의 하이드록시 그룹, 수소화규소, 알케닐 및 아크릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체, 및 알루미늄 화합물 또는 지르코늄 화합물을 갖는 에폭시 작용성 화합물을 포함하는 겹착 촉진 혼합물을 포함한다.
- <6> 모리타(Morita) 등에게 허여된 미국 특허 제4,742,103호에는 에틸렌계 불포화 그룹, 하나 이상의 알콕시 그룹 및 상술한 부류인 알루미늄 또는 지르코늄 화합물로부터 하나 이상의 원소를 함유하는 오가노실리콘 화합물을 포함하는 백금 촉매화된 하이드로실릴화 반응에 의한 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 기재되어 있다.
- <7> 콜린스(Collins)의 유럽 공개특허공보 제0 718 432 A1호에는 실리콘 수지, 하이드로실릴화 반응 억제제, 및 에폭시 및 알콕시 작용기를 갖는 유기규소 화합물, 알케닐실란올, 오가노티탄 화합물 및 금속 킬레이트 화합물을 포함하는 겹착 촉진 부가제를 포함하는 하이드로실릴화 반응에 의해 경화가능한 조성물을 포함하는 경화성 피복 조성물이 기재되어 있다.
- <8> 가스야(Kasuya) 등의 유럽 공개특허공보 제0 596 534 A2호에는 두개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 폴리오가노실록산, 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 오가노폴리실록산, 1 내지 20몰%의 오가노실세스퀴녹산 단위, 20 내지 80몰%의 디오가노실록산 단위 및 20 내지 80몰%의 트리오가노실록시 단위를 갖는 분자당 하나 이상의 에폭시 그룹이 존재하는 오가노규소 화합물을 포함하는 경화성 오가노실록산 조성물이 기재되어 있는데, 유기 그룹의 2몰% 이상은 알케닐이고 유기 그룹의 5몰% 이상은 규소 결합된 알콕시 그룹, 오가노티탄 화합물 및 하이드로실릴화 반응 촉매이다.
- <9> 비록, 상기한 참조문헌들에 다양한 티탄 및 지르코늄 화합물을 함유하는 실리콘 조성물이 기재되어 있으나, 어떤 참조문헌에도 본 발명의 전이금속 화합물은 교시되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

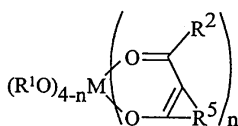
- <10> 본 발명은,
- <11> 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산(A),
- <12> 조성물을 경화시키기에 충분한 농도의, 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로젠폴리실록산(B),
- <13> 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로부터 선택된 유효량의 전이금속 화합물(C) 및
- <14> 촉매량의 하이드로실릴화 촉매(D)를 포함하는 실리콘 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



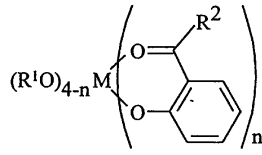
- <15>

화학식 2



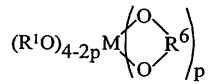
- <16>

화학식 3



<17>

화학식 4



<18>

<19>

위의 화학식 1 내지 4에서,

<20>

R^1 은 각각 독립적으로 하이드로카빌, $-(R^7O)_qR^8$, $-\text{SiR}^9_2(\text{OSiR}^9_2)_r\text{OSiR}^9_3$ (여기서, R^7 은 하이드로카빌렌이고, R^8 및 R^9 는 각각 하이드로카빌이고, q 는 1 내지 20이고, r 은 0 내지 20이다), 에폭시 치환된 하이드로카빌, 아크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 아미노 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌아미노 치환된 하이드로카빌이고,

<21>

R^2 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시, 아미노 또는 하이드로카빌 치환된 아미노이고,

<22>

R^3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 아실이고,

<23>

R^4 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 시아노알킬이고,

<24>

R^5 는 알칸디일(여기서, 자유 원자가는 3 내지 5개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

<25>

R^6 은 하이드로카빌렌(여기서, 자유 원자가는 2 내지 4개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

<26>

M 은 티탄 또는 지르코늄이고,

<27>

m 은 M 이 티탄인 경우 0 내지 3의 정수이거나, 또는 M 이 지르코늄인 경우 0 내지 4의 정수이고,

<28>

n 은 M 이 티탄인 경우 1 내지 3의 정수이거나, 또는 M 이 지르코늄인 경우 1 내지 4의 정수이고,

<29>

p 는 1 또는 2이고,

<30>

단, 분자당 하나 이상의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.

<31>

본 발명은 추가로 상기한 조성물의 반응 생성물을 포함하는 경화된 실리콘 제품에 관한 것이다.

<32>

본 발명은 추가로 성분(A) 내지 (D)를 두개 이상의 분획으로 포함하며, 단 성분(A), 성분(B) 및 성분(D)가 동일 분획 내에 존재하지 않는 다분획 실리콘 조성물에 관한 것이다.

<33>

본 발명의 실리콘 조성물은 VOC(휘발성 유기 화합물) 함량이 낮고 경화를 조절할 수 있다는 등의 다수의 이점을 갖는다. 더욱이, 실리콘 조성물을 경화시켜 광범위하게 다양한 기재, 특히 플라스틱에 대해 우수한 접착력을 갖는 실리콘 제품을 형성한다.

<34>

본 발명의 실리콘 조성물은, 특히 전자공학 분야에서 많이 사용된다. 예를 들면, 실리콘 조성물을 사용하여 다이를 인쇄회로판에 부착시키고, 전자 장치를 캡슐화시킨 다음, 가열대와 전자 장치 사이의 갭을 충전시키고, 가열대를 전자 장치에 부착시키거나 동력 변압기 또는 변환기에서 권선 와이어를 캡슐화시킬 수 있다. 특히, 실리콘 조성물은 전자 부재를 가요성 또는 강성 기재에 접착시키는데 유용하다.

<35>

본 발명에 사용한 "지방족 탄소-탄소 다중 결합"이라는 용어는 지방족 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼

중 결합을 나타낸다.

<36>

본 발명에 따른 실리콘 조성물은,

<37>

분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산(A),

<38>

조성물을 경화시키기에 충분한 농도의, 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐폴리실록산(B),

<39>

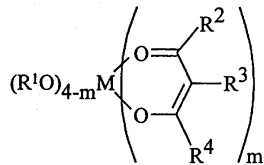
화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로부터 선택된 유효량의 전이금속 화합물(C) 및

<40>

촉매량의 하이드로실릴화 촉매(D)를 포함한다.

<41>

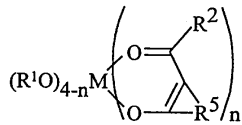
화학식 1



<42>

<43>

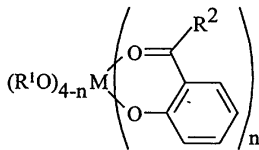
화학식 2



<44>

<45>

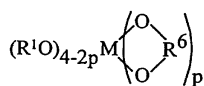
화학식 3



<46>

<47>

화학식 4



<48>

<49>

위의 화학식 1 내지 4에서,

<50>

R^1 은 각각 독립적으로 하이드로카빌, $-(R^7O)_qR^8$, $-\text{SiR}^9_2(\text{OSiR}^9_2)_r\text{OSiR}^9_3$ (여기서, R^7 은 하이드로카빌렌이고, R^8 및 R^9 는 각각 하이드로카빌이고, q 는 1 내지 20이고, r 은 0 내지 20이다), 에폭시 치환된 하이드로카빌, 아크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 아미노 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌아미노 치환된 하이드로카빌이고,

<51>

R^2 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시, 아미노 또는 하이드로카빌 치환된 아미노이고,

<52>

R^3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 아실이고,

<53>

R^4 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 시아노알킬이고,

<54>

R^5 는 알칸디일(여기서, 자유 원자가는 3 내지 5개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

- <55> R^6 은 하이드로카빌렌(여기서, 자유 원자가는 2 내지 4개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,
- <56> M은 티탄 또는 지르코늄이고,
- <57> m은 M이 티탄인 경우 0 내지 3의 정수이거나, 또는 M이 지르코늄인 경우 0 내지 4의 정수이고,
- <58> n은 M이 티탄인 경우 1 내지 3의 정수이거나, 또는 M이 지르코늄인 경우 1 내지 4의 정수이고,
- <59> p는 1 또는 2이고,
- <60> 단, 분자당 하나 이상의 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 또는 R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.
- <61> 성분(A)는 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 하나 이상의 오가노폴리실록산이다. 오가노폴리실록산은 선형, 측쇄 또는 수지 구조를 가질 수 있다. 오가노폴리실록산은 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 알케닐 그룹은 통상적으로 탄소수가 2 내지 약 10이고, 예로서, 비닐, 알릴, 부테닐 및 헥세닐을 들 수 있으나, 이로써 제한되지는 않는다. 오가노폴리실록산 중의 알케닐 그룹은 말단 위치, 분지된 위치, 또는 말단 위치와 분지된 위치 둘다에 위치할 수 있다. 오가노폴리실록산 중의 나머지 규소 결합된 유기 그룹은 지방족 불포화 그룹이 없는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 이들 1가 그룹은 통상적으로 탄소수가 1 내지 약 20, 바람직하게는 1 내지 10이고, 예로서, 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸, 옥틸, 운데실 및 옥타데실); 사이클로알킬(예: 사이클로헥실); 아릴(예: 페닐, 톨릴, 크실릴, 벤질 및 2-페닐에틸); 및 할로젠화 탄화수소 그룹(예: 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 디클로로페닐 및 6,6,6,5,5,4,4,3,3-노나플루오로헥실)을 들 수 있으나, 이로써 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 오가노폴리실록산 중의 지방족 불포화 그룹이 없는 유기 그룹의 50% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상은 메틸이다.
- <62> 분자량 및 구조에 따라 가변적인, 오가노폴리실록산의 25℃에서의 점도는 통상적으로 0.05 내지 500Pa·s, 바람직하게는 0.1 내지 200Pa·s, 보다 바람직하게는 0.1 내지 100Pa·s이다.
- <63> 오가노폴리실록산의 예에는 화학식 $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_cSiMe_2Vi$, $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{0.25c}(MePhSiO)_{0.75c}SiMe_2Vi$, $Me_2SiO(Me_2SiO)_{0.95c}(Ph_2SiO)_{0.05c}SiMe_2Vi$, $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{0.98c}(MeViSiO)_{0.02c}SiMe_2Vi$, $Me_3SiO(Me_2SiO)_{0.95c}(MeViSiO)_{0.05c}SiMe_3$ 및 $PhMeViSiO(Me_2SiO)_cSiPhMeVi$ 의 폴리디오가노실록산(여기서, Me, Vi 및 Ph는 각각 메틸, 비닐 및 페닐을 나타내고, c는 폴리디오가노실록산의 25℃에서의 점도가 0.05 내지 500Pa·s로 하는 값이다)이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <64> 실리콘 조성물에 사용하기에 적합한 폴리디오가노실록산을 제조하는 방법(예: 상응하는 오가노할로실란의 가수분해 및 축합 또는 사이클릭 폴리디오가노실록산의 평형화)은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.
- <65> 오가노폴리실록산 수지의 예에는 필수적으로 $R^{10}_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위로 이루어진 MQ 수지, 필수적으로 $R^{10}_2SiO_{3/2}$ 단위 및 $R^{10}_2SiO_{2/2}$ 단위로 이루어진 TD 수지, $R^{10}_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $R^{10}_2SiO_{3/2}$ 단위로 이루어진 MT 수지, 및 필수적으로 $R^{10}_3SiO_{1/2}$ 단위, $R^{10}_2SiO_{3/2}$ 단위 및 $R^{10}_2SiO_{2/2}$ 단위로 이루어진 MTD 수지(여기서, R^{10} 은 각각 독립적으로 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 그룹으로부터 선택된다)가 포함된다.
- <66> R^{10} 으로 나타낸 1가 그룹은 통상적으로 탄소수가 1 내지 약 20, 바람직하게는 1 내지 약 10이다. 1가 그룹의 예에는 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸, 옥틸, 운데실 및 옥타데실); 사이클로알킬(예: 사이클로헥실); 알케닐(예: 비닐, 알릴, 부테닐 및 헥세닐); 아릴(예: 페닐, 톨릴, 크실릴, 벤질 및 2-페닐에틸); 및 할로젠화 탄화수소 그룹(예: 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 디클로로페닐 및 6,6,6,5,5,4,4,3,3-노나플루오로헥실)이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 오가노폴리실록산 수지 중의 1/3 이상, 보다 바람직하게는 거의 모든 R^{10} 그룹은 메틸이다. 바람직한 오가노폴리실록산 수지는 필수적으로 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 실록산 단위 및 $SiO_{4/2}$ 로 이루어지는데, 여기서 $SiQ_{4/2}$ 단위에 대한 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위의 몰비는 0.6 내지 1.9이다.
- <67> 바람직하게는, 오가노폴리실록산 수지는 알케닐 그룹을 평균 약 3 내지 30몰% 함유한다. 수지 중의 알케닐 그룹의 몰%, 수지 중의 실록산 단위의 전체 몰수에 대한 수지 중의 알케닐 함유 실록산의 몰수 비에 100을 곱한 것으로 본원에서 정의된다.

- <68> 오가노폴리실록산 수지를 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 바람직한 오가노폴리실록산 수지는 다우트(Daudt) 등의 실리카 하이드로졸 캡핑법(silica hydrosol capping process)에 의해 제조된 수지 공중합체를 하나 이상의 알케닐 함유 말단차단제로 처리하여 제조한다. 다우트 등의 방법은, 본 발명에 참조문헌으로 인용되어 있으며 본 발명에 사용하기에 적합한 오가노폴리실록산 수지를 어떻게 제조하는지 기재되어 있는 미국 특허 제2,676,182호에 기재되어 있다.
- <69> 간단히 언급하면, 다우트 등의 방법에는 실리카 하이드로졸을 산성 조건하에 가수분해성 트리오가노실란(예: 트리메틸클로로실란), 실록산(예: 헥사메틸디실록산) 또는 이들의 혼합물과 반응시키는 단계 및 M 및 Q 단위를 갖는 공중합체를 회수하는 단계가 포함된다. 생성된 공중합체는 일반적으로 하이드록실 그룹을 약 2 내지 약 5중량% 함유한다.
- <70> 통상적으로 규소 결합된 하이드록실 그룹을 2중량% 미만 함유하는 오가노폴리실록산 수지는, 다우트 등의 생성물을 알케닐 함유 말단차단제 또는 최종 생성물중의 알케닐 그룹을 3 내지 30몰% 제공하기에 충분한 양으로 알케닐 함유 말단차단제와 지방족 불포화 그룹이 없는 말단차단제와의 혼합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 말단차단제의 예에는 실라잔, 실록산 및 실란이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. 적합한 말단차단제는 당해 분야에 공지되어 있으며, 본원에 참조문헌으로 인용된 블리자드(Blizzard) 등의 미국 특허 제4,584,355호, 블리자드 등의 미국 특허 제4,591,622호 및 호만(Homan) 등의 미국 특허 제4,585,836호에 예시되어 있다. 단일 말단차단제 또는 이들의 혼합물을 사용하여 오가노폴리실록산 수지를 제조할 수 있다.

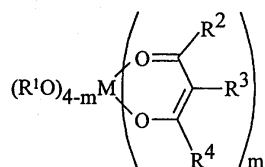
발명의 구성 및 작용

- <71> 성분(A)는 단일 오가노폴리실록산이거나, 또는 구조, 점도, 평균분자량, 실록산 단위 및 결합 순서와 같은 특성 중의 하나 이상이 상이한, 두개 이상의 오가노폴리실록산을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <72> 성분(B)는 분자당 평균 두개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 하나 이상의 오가노하이드로젠폴리실록산이다. 성분(A) 중의 분자당 알케닐 그룹의 평균 수와 성분(B) 중의 분자당 규소 결합된 수소원자의 평균 수의 합이 4 이상인 경우, 가교결합이 발생하는 것으로 일반적으로 이해된다. 오가노하이드로젠폴리실록산 중의 규소 결합된 수소원자는 말단 위치, 분지된 위치, 또는 말단 위치와 분지된 위치 둘다에 위치할 수 있다.
- <73> 오가노하이드로젠폴리실록산은 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 오가노하이드로젠폴리실록산의 구조는 선형, 분지형, 사이클릭형 또는 수지형일 수 있다. 오가노하이드로젠폴리실록산에 존재할 수 있는 실록산 단위의 예에는 $\text{HR}^{11}_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}^{11}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{HR}^{11}\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^{11}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^{11}\text{SiO}_{3/2}$ 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. 상기 화학식에서, R^{11} 은 각각 독립적으로 성분(A)에 대해 상기 정의되어 있고 예시되어 있는 바와 같이 1가 탄화수소 및 지방족 불포화 그룹이 없는 1가 할로젠화 탄화수소 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 오가노하이드로젠폴리실록산 중의 유기 그룹의 50% 이상은 메틸이다.
- <74> 오가노하이드로젠폴리실록산의 예에는 트리메틸실록시 말단 폴리(메틸하이드로젠실록산), 트리메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산/메틸하이드로젠실록산), 디메틸하이드로젠실록시 말단 폴리(메틸하이드로젠실록산), 디메틸하이드로젠실록시 말단 폴리디메틸실록산 및 필수적으로 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 이루어진 수지가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <75> 성분(B)는 단일 오가노하이드로젠폴리실록산이거나, 또는 구조, 평균분자량, 점도, 실록산 단위 및 결합 순서와 같은 특성 중의 하나 이상이 상이한, 두개 이상의 오가노하이드로젠폴리실록산을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <76> 실리콘 조성물중의 성분(B)의 농도는 조성물을 경화(가교결합)시키기에 충분하다. 성분(B)의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 좌우되는데, 일반적으로 경화 정도는 성분(A)중의 알케닐 그룹 몰수에 대한 성분(B) 중의 규소 결합된 수소원자의 몰수 비가 증가함에 따라 증가한다. 통상적으로, 성분(B)의 농도는 배합한 성분(A)와 성분(C)의 알케닐 그룹당 0.5 내지 5개의 규소 결합된 수소원자를 제공하기에 충분하다. 바람직하게는, 성분(B)의 농도는 배합한 성분(A)와 성분(C)의 알케닐 그룹당 0.8 내지 2개의 규소 결합된 수소원자를 제공하기에 충분하다.
- <77> 선형, 측쇄 및 사이클릭 오가노하이드로젠폴리실록산을 제조하는 방법(예: 오가노할로실란의 가수분해 및 축합)은 당해 분야에 익히 공지되어 있다. 오가노하이드로젠폴리실록산 수지를 제조하는 방법은 또한 미국 특허 제5,310,843호, 미국 특허 제4,370,358호 및 미국 특허 제4,707,531호에 예로든 바와 같이 익히 공지되어 있다.

<78> 성분(A) 및 성분(B)의 혼화성을 충분하게 하기 위해, 각각의 성분 중의 우세한 유기 그룹이 동일한 것이 바람직하다. 바람직하게는, 이러한 그룹은 메틸이다.

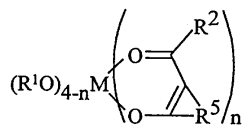
<79> 성분(C)는 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 전이금속 화합물이다.

<80> 화학식 1



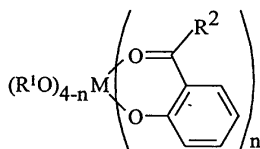
<81>

<82> 화학식 2



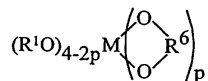
<83>

<84> 화학식 3



<85>

<86> 화학식 4



<87>

<88> 위의 화학식 1 내지 4에서,

<89> R^1 은 각각 독립적으로 하이드로카빌, $-(R^7O)_qR^8$, $-\text{SiR}^9_2(\text{OSiR}^9_2)_r\text{OSiR}^9_3$ (여기서, R^7 은 하이드로카빌렌이고, R^8 및 R^9 는 각각 하이드로카빌이고, q 는 1 내지 20이고, r 은 0 내지 20이다), 에폭시 치환된 하이드로카빌, 아크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌, 아미노 치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌아미노 치환된 하이드로카빌이고,

<90> R^2 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시, 아미노 또는 하이드로카빌 치환된 아미노이고,

<91> R^3 은 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 아실이고,

<92> R^4 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로하이드로카빌 또는 시아노알킬이고,

<93> R^5 는 알칸디일(여기서, 자유 원자가는 3 내지 5개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

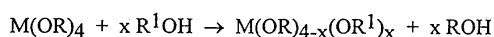
<94> R^6 은 하이드로카빌렌(여기서, 자유 원자가는 2 내지 4개의 탄소원자에 의해 분리된다)이고,

<95> M 은 티탄 또는 지르코늄이고,

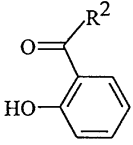
<96> m 은 M 이 티탄인 경우 0 내지 3의 정수이거나, 또는 M 이 지르코늄인 경우 0 내지 4의 정수이고,

- <97> n은 M이 티탄인 경우 1 내지 3의 정수이거나, 또는 M이 지르코늄인 경우 1 내지 4의 정수이고,
- <98> p는 1 또는 2이고,
- <99> 단, 분자당 하나 이상의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.
- <100> 탄소-탄소 다중 결합은 내부 위치 또는 말단 위치에 위치할 수 있다. 바람직하게는, 탄소-탄소 다중 결합은 말단 위치에 위치하고, 보다 바람직하게는 말단 그룹의 일부이고 화학식이 $-CH=CH_2$ 이다. 바람직하게는, 분자당 하나 이상의 R^1 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.
- <101> 전이금속 화합물의 화학식 중의 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 시아노알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬옥시, 시아노알콕시, 메타크릴로일옥시알킬옥시, 아크릴로일옥시알킬옥시 및 아실 그룹은 통상적으로 탄소 수가 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 12이다.
- <102> R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 및 R^9 로 나타낸 하이드로카빌 그룹의 예에는 비측쇄 및 측쇄 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실 및 펜타데실); 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실); 아릴(예: 페닐 및 나프틸); 알킬아릴(예: 톨릴 및 크실릴); 아르알킬(예: 벤질 및 펜에틸); 알케닐(예: 비닐, 알릴, 프로페닐 및 헥세닐); 아릴알케닐(예: 스티릴 및 신나릴); 및 알키닐(예: 에티닐 및 프로피닐)이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <103> R^1 로 나타낸 에폭시 치환된 하이드로카빌 그룹의 예에는 글리시딜, 에폭시에틸, 에폭시프로필, 에폭시부틸, 1,2-에폭시사이클로헥실 및 에폭시데실이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <104> R^1 로 나타낸 아크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌 그룹의 예에는 아크릴로일옥시에틸 및 $-CH_2C(CH_2O_2CCH=CH_2)_3$ 이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <105> R^1 로 나타낸 메타크릴로일옥시 치환된 하이드로카빌 그룹의 예에는 메타크릴로일옥시에틸 및 메타크릴로일옥시프로필이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <106> 아미노 치환된 하이드로카빌 그룹의 예에는 아미노에틸, 아미노프로필, 아미노부틸 및 5-아미노펜틸이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <107> 하이드로카빌아미노 치환된 하이드로카빌 그룹의 예에는 메틸아미노에틸, 디메틸아미노프로필 및 디에틸아미노프로필이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <108> R^1 로 나타낸, 화학식 $-(R^7)_qR^8$ 를 갖는 그룹(여기서, R^7 , R^8 및 q 는 위에서 정의한 바와 같다)의 예에는 $-CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_3$, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_3CH_2CH=CH_2$ 및 $-CH(CH_3)CH_2O[CH(CH_3)CH_2O]_3(CH_2CH_2O)_{10}CH_2CH=CH_2$ 가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <109> R^1 로 나타낸, 화학식 $-SiR^9_2(OSiR^9_2)_rOSiR^9_3$ 을 갖는 그룹(여기서, R^9 및 r 은 위에서 정의한 바와 같다)의 예에는 $SiMe_2(OSiMe_2)_3OSiMe_2Vi$, $-SiMe_2(OSiMe_2)_3OSiMe_3$, $-SiMe_2(OSiMe_2)_4OSiMe_2Vi$, $-SiMe_2(OSiMeCF_3)_3OSiMe_2Vi$ 및 $-SiMe_2(OSiMePh)_3OSiMe_2Vi$ (여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이다)가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <110> R^2 , R^3 및 R^4 로 나타낸 할로하이드로카빌 그룹의 예에는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 헵타플루오로프로필 및 6,6,6,5,5,4,4,3,3-나노플루오로헥실이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <111> R^2 및 R^4 로 나타낸 시아노알킬 그룹의 예에는 시아노메틸, 시아노에틸, 시아노프로필, 시아노부틸 및 시아노옥틸이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <112> R^2 로 나타낸 알콕시 그룹의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시 및 펜틸옥시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.

- <113> R^2 로 나타낸 알케닐옥시 그룹의 예에는 알릴옥시, 프로페닐옥시, 헥세닐옥시 및 데세닐옥시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <114> R^2 로 나타낸 알케닐옥시알킬옥시 그룹의 예에는 알릴옥시에틸옥시 및 알릴옥시프로필옥시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <115> R^2 로 나타낸 시아노알콕시 그룹의 예에는 시아노에톡시, 시아노프로폭시 및 시아노부톡시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <116> R^2 로 나타낸 메타크릴로일옥시알킬옥시 그룹의 예에는 메타크릴로일옥시에틸옥시 및 메타크릴로일옥시프로필옥시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <117> R^2 로 나타낸 아크릴로일옥시알킬옥시 그룹의 예에는 아크릴로일옥시에틸옥시 및 아크릴로일옥시프로필옥시가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <118> R^2 로 나타낸 하이드로카빌 치환된 아미노 그룹의 예에는 메틸아미노, 디메틸아미노 및 디에틸아미노가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <119> R^3 으로 나타낸 아실 그룹의 예에는 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 아크릴로일, 메타크릴로일 및 스테아로일이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <120> R^5 로 나타낸 알칸디일 그룹은 통상적으로 탄소수가 3 내지 18, 바람직하게는 3 내지 12이다. 또한, 알칸디일 그룹의 자유 원자가는 통상적으로 3 내지 5개의 탄소원자, 바람직하게는 3개 또는 4개의 탄소원자에 의해 분리된다. R^5 로 나타낸 알칸디일 그룹의 예에는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$ 가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <121> R^6 으로 나타낸 하이드로카빌렌 그룹은 통상적으로 탄소수가 2 내지 18, 바람직하게는 2 내지 12이다. 또한, 하이드로카빌렌 그룹의 자유 원자가는 통상적으로 2 내지 4개의 탄소원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 탄소원자에 의해 분리된다. R^6 으로 나타낸 하이드로카빌렌 그룹의 예에는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, *o*-페닐렌, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$ 및 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <122> R^7 로 나타낸 하이드로카빌렌 그룹은 통상적으로 탄소수가 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 12이다. R^7 로 나타낸 하이드로카빌렌 그룹의 예에는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 *p*-페닐렌이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <123> 본 발명의 전이금속 화합물의 예에는 하기 실시예 2 내지 8에서 나타낸 화학식을 갖는 화합물이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다.
- <124> 본 발명의 전이금속 화합물은 티탄 및 지르코늄 알콕사이드, β -디카보닐 킬레이트, β -하이드록시 카보닐 킬레이트 및 글리콜 킬레이트를 제조하는 익히 공지되어 있는 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 대표적인 방법은 문헌[참조: C. S. Rondestvedt in The Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 1983, Vol. 23, pp 177, 179, 187, 189, and 190; R. Feld and P. L. Cowe in The Organic Chemistry of Titanates, Butterworth: Washington, 1965, pp 58-80; and Beers et al. in U.S. Patent No. 4,438,039]에 교시되어 있다.
- <125> m 이 0인 화학식 1의 전이금속 화합물은 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드를 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유하는 하이드록시-작용성 화합물로 처리하여 제조할 수 있다.



<126>

- <127> 상기식에서,
- <128> R은 C₁ 내지 C₈ 알킬이고,
- <129> x는 1 내지 4의 값이고,
- <130> R¹은 위에서 정의한 바와 같고,
- <131> 단, M(OR)₄ 1몰당 1몰 이상의 R¹OH가 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다.
- <132> R¹OH 대 M(OR)₄의 몰비는 1:1 내지 4:1 이상으로 가변적일 수 있다. 예를 들면, 화학식 M(OR)₄의 화합물은 생성물로 평형을 이동시키기 위해 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드를 4:1을 초과하는 몰비로 R¹OH로 처리하여 제조할 수 있다.
- <133> m이 1, 2 또는 3이고, R¹이 알킬인 화학식 1의 전이금속 화합물은, 화학식 M(OR)₄의 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를, 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드 1몰당 m몰의 화학식 R²-C(=O)-CH(R³)-C(=O)-R⁴의 β-디카보닐 화합물(여기서, R², R³, R⁴ 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, R², R³ 및 R⁴중의 하나 이상은 하나 이상의 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리하여 제조할 수 있다. R¹이 고급(> C₈) 알킬 그룹인 동족체는 생성된 전이금속 화합물을 적합한 알콜로 처리하여 제조할 수 있다.
- <134> m이 1, 2 또는 3이고, R¹이 알킬이 아닌 화학식 1의 전이금속 화합물은, 화학식 M(OR)₄의 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를, 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드 1몰당 m몰의 화학식 R²-C(=O)-CH(R³)-C(=O)-R⁴의 β-디카보닐 화합물(여기서, 알킬, R², R³, R⁴ 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, R¹ 내지 R⁴ 중의 하나 이상은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리한 다음, 4몰의 화학식 R¹OH의 하이드록시-작용성 화합물(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)로 처리하여 제조할 수 있다.
- <135> m이 4인 화학식 1의 전이금속 화합물은, 화학식 Zr(OR)₄의 지르코늄 알콕사이드(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를, 지르코늄 알콕사이드 1몰당 4몰의 화학식 R²-C(=O)-CH(R³)-C(=O)-R⁴의 β-디카보닐 화합물(여기서, R², R³ 및 R⁴는 위에서 정의한 바와 같고, R², R³ 및 R⁴ 중의 하나 이상은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리하여 제조할 수 있다.
- <136> 화학식 2의 전이금속 화합물은, 화학식 1의 전이금속 화합물을 제조하기 위한 상기 방법에 있어, 화학식 R²-C(=O)-CH(R³)-C(=O)-R⁴의 β-디카보닐 화합물(여기서, R², R³ 및 R⁴는 위에서 정의한 바와 같다)을 화학식
- $$R^2-C(=O)-CH-\overset{\overset{R^5}{\diagup}}{C(=O)}$$
- 의 β-디카보닐 화합물(여기서, R² 및 R⁵는 위에서 정의한 바와 같다)로 대체시킴으로써, 제조할 수 있다.
- <137> 화학식 3의 전이금속 화합물은, 화학식 1의 전이금속 화합물을 제조하기 위한 상기 방법에 있어, 화학식 R²-C(=O)-CH(R³)-C(=O)-R⁴의 β-디카보닐 화합물(여기서, R², R³ 및 R⁴는 위에서 정의한 바와 같다)을 화학식
- 
- 의 β-하이드록시 카보닐 화합물(여기서, R²는 위에서 정의한 바와 같다)로 대체시킴으로써, 제조할 수 있다.
- <138> p가 1이고 R¹이 알킬인 화학식 4의 전이금속 화합물은, 화학식 M(OR)₄의 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드(여기서,

R은 위에서 정의한 바와 같다)를, 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드 1몰당 1몰의 화학식 $\text{HO-R}^6\text{-OH}$ 의 글리콜(여기서, R^6 은 위에서 정의한 바와 같고, R^6 은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리함으로써 제조할 수 있다. R^1 이 고급($> \text{C}_8$) 알킬 그룹인 동족체는 생성된 전이금속 화합물을 적합한 알콜로 처리하여 제조할 수 있다.

<139> p가 1이고 R^1 이 알킬이 아닌 화학식 4의 전이금속 화합물은, 화학식 M(OR)_4 의 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드 1몰당 1몰의 화학식 $\text{HO-R}^6\text{-OH}$ 의 글리콜(여기서, R^6 은 위에서 정의한 바와 같다)로 처리한 다음, 2몰의 화학식 R^1OH 의 하이드록시-작용성 화합물(여기서, R^1 은 위에서 정의한 바와 같고, R^1 과 R^6 중의 하나 이상은 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리하여 제조할 수 있다.

<140> p가 2인 화학식 4의 전이금속 화합물은, 화학식 M(OR)_4 의 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같다)를 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드 1몰당 2몰의 화학식 $\text{HO-R}^6\text{-OH}$ 의 글리콜(여기서, R^6 은 위에서 정의한 바와 같고, 하나 이상의 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유한다)로 처리하여 제조할 수 있다.

<141> 티탄 알콕사이드의 예에는 티탄 메톡사이드, 티탄 n-부톡사이드, 티탄 n-프로폭사이드, 티탄 이소프로폭사이드(이후, 테트라-이소-프로필 티탄으로도 칭함), 티탄 t-부톡사이드, 티탄 이소부톡사이드 및 티탄 2-에틸헥소사이드가 포함되지만, 이로써 제한되지는 않는다. 지르코늄 알콕사이드의 예에는 지르코늄 n-프로폭사이드, 지르코늄 메톡사이드, 지르코늄 n-부톡사이드 및 지르코늄 t-부톡사이드가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. 티탄 및 지르코늄 알콕사이드를 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물 중의 다수는 시판중이다. 바람직하게는, 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드, M(OR)_4 는 하이드록시-작용성 화합물, β -디카보닐 화합물, β -하이드록시 카보닐 화합물 또는 글리콜과 반응하여, 반응물보다 저비점의 알콜, ROH를 제조한다.

<142> 하이드록시-작용성 화합물의 예에는 $\text{ViMe}_2\text{Si(OSiMe}_2)_3\text{OSiMe}_2\text{OH}$, 디프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 모노알릴 에테르, 폴리(프로필렌 글리콜) 모노알릴 에테르, $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_{1.6}\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 및 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_4\text{OH}$ (여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이다)가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. 하이드록시-작용성 화합물은 단일 화합물 또는 두개 이상의 상이한 화합물일 수 있다. 화학식 R^1OH 로 나타낸 하이드록시-작용성 화합물(여기서, R^1 은 위에서 정의한 바와 같다)을 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물 중의 다수는 시판중이다.

<143> β -디카보닐 화합물의 예에는 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 에틸 트리플루오로아세토아세테이트, 알릴 아세토아세테이트, 2,4-펜탄디온, 1,1,1-트리플루오로펜탄디온, 2,6-디메틸-3,5-헵탄디온, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트, 메틸 2-옥소사이클로펜탄카복실레이트, 메틸 2-옥소사이클로헥탄카복실레이트 및 1-벤조일아세톤이 포함되나, 이로써 제한되지는 않는다. β -디카보닐 화합물은 단일 화합물 또는 두개 이상의 상이한 화합물의 혼합물일 수 있다. β -디카보닐 화합물을 제조하는 방법[예: 클레이젠 축합(Claisen condensation)]은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

<144> β -하이드록시 카보닐 화합물의 예에는 메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트 및 살리실아미드가 포함되나, 이로써 한정되지는 않는다. β -하이드록시 카보닐 화합물은 단일 화합물 또는 두개 이상의 상이한 화합물의 혼합물일 수 있다. β -하이드록시 카보닐 화합물을 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물 중의 다수는 시판중이다.

<145> 글리콜의 예에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-프로필-1,3-헵탄디올, 2-부틸-1,3-부탄디올 및 카테콜이 포함되나, 이로써 한정되지는 않는다. 글리콜은 단일 화합물 또는 두개 이상의 상이한 화합물의 혼합물일 수 있다. 글리콜을 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물 중의 다수는 시판중이다.

<146> 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드를 공기중 습기의 부재하에 하이드록시-작용성 화합물, β -디카보닐 화합물, β -하이드록시 카보닐 화합물 또는 글리콜과 반응시키는 것이 바람직하다. 이는, 반응물을 도입하고, 무수 불활성 기체(예: 질소)로 반응기를 퍼징시킨 다음, 반응기에서 불활성 기체의 대기를 유지함으로써 성취될 수 있다.

- <147> 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드는 통상적으로 실온하에 하이드록시-작용성 화합물, β -디카보닐 화합물, β -하이드록시 카보닐 화합물 또는 글리콜로 처리한다. 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드로부터 알콕사이드를 대체시켜 생성된 알콜이 모든 반응물보다 비점이 낮은 경우, 평형은 저비점 알콜을 연속적으로 제거한 생성물로 이동될 수 있다. 예를 들면, 저비점 알콜은 적당한 온도에서 감압하에 증류시킴으로써 제거될 수 있다.
- <148> 바람직하게는, 하이드록시-작용성 화합물, β -디카보닐 화합물, β -하이드록시 카보닐 화합물 또는 글리콜을 알콕사이드에 서서히 가함으로써, 티탄 또는 지르코늄 알콕사이드를 상기 화합물(들)로 처리한다. 바람직하게는, β -디카보닐 화합물, β -하이드록시 카보닐 화합물 또는 글리콜을 우선 가하고, 하이드록시-작용성 화합물을 가한다. 또한, 바람직하게는, 반응 혼합물을 각각의 부가 단계 동안 진탕, 예를 들면, 교반한다.
- <149> 상기 반응들이 통상적으로 회석제의 부재하에 수행될지라도, 하나 이상의 반응물을 혼합물에 가하기 전에 탄화수소 용매에 용해시킬 수 있다. 탄화수소 용매의 예에는 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 톨루엔 및 크실렌이 포함된다.
- <150> 성분(C)는 실리콘 조성물에 유효한 양으로 존재한다. 본 발명에 사용한 "유효량"이라는 용어는 실리콘 조성물이 경화되어, 전이금속 화합물이 부족하거나 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 갖지 않는 전이금속 화합물을 함유하는 유사한 조성물에 비해, 플라스틱 기재에 개선된 접착력을 갖는 생성물을 형성하는 성분(C)의 농도를 의미한다. 개선된 접착력은 접착성 결합 강도의 증가 또는 접착성으로부터 응집성으로의 파괴 모드(failure mode)의 변화에 의해 증명된다. 성분(C)의 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 6중량%이다. 성분(C)의 농도가 약 0.1중량% 미만인 경우, 경화된 실리콘 제품은 전형적으로 접착력이 실질적으로 개선되지 않는다. 성분(C)의 농도가 약 10중량%를 초과하는 경우, 경화된 실리콘 제품은 전형적으로 접착력이 실질적으로 추가로 개선되지 않는다.
- <151> 성분(D)는 성분(A) 및 (C)와, 성분(B)의 부가 반응을 촉진시키는 하이드로실릴화 촉매이다. 하이드로실릴화 촉매는 백금족 금속을 포함하는 익히 공지되어 있는 하이드로실릴화 촉매, 백금족 금속을 함유하는 화합물 또는 마이크로캡슐화된 백금족 금속 함유 촉매일 수 있다. 백금족 금속에는 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐이 포함된다. 바람직하게는, 백금족 금속은 하이드로실릴화 반응에서 이의 높은 활성을 근거로 한 백금이다.
- <152> 바람직한 하이드로실릴화 촉매에는 본원에 참조문헌으로 인용한 윌링(Willing)의 미국 특허 제3,419,593호에 기재되어 있는 염화백금산과 특정 비닐 함유 오가노실록산과의 착화합물이 포함된다. 이러한 유형의 바람직한 촉매는 염화백금산과 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산과의 반응 생성물이다.
- <153> 하이드로실릴화 촉매는 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금족 금속을 포함하는 마이크로캡슐화된 백금족 금속 함유 촉매일 수도 있다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매를 함유하는 조성물은 주위 조건하에 연장된 기간, 전형적으로 수개월 이상 동안 안정하나, 열가소성 수지(들)의 용점 또는 연화점 이상의 온도에서 비교적 신속하게 경화된다.
- <154> 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매 및 이들의 제조방법은 본원에 참조문헌으로 인용한 미국 특허 제4,766,176호 및 미국 특허 제5,017,654호에 예시되어 있는 바와 같이, 당해 분야에 익히 공지되어 있다.
- <155> 성분(D)의 농도는 성분(A) 및 (C)와, 성분(B)의 부가 반응을 촉진시키기에 충분하다. 통상적으로, 성분(D)의 농도는 성분(A), (B) 및 (C)를 합한 중량을 기준으로 하여, 백금족 금속 0.1 내지 1000ppm, 바람직하게는 1 내지 500ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 150ppm을 제공하기에 충분하다. 경화 속도는 백금족 금속의 0.1ppm 이하에서 매우 느리다. 백금족 금속을 1000ppm 이상 사용하여도 경화 속도가 상당히 증가하지 않아서, 비경제적이다.
- <156> 실리콘 조성물은, 부가 성분이 당해 조성물을 경화시켜 상기한 바와 같이 접착력이 개선된 실리콘 제품을 형성하는 것을 방해하지 않는 경우, 부가 성분을 포함할 수 있다. 부가 성분의 예에는 하이드로실릴화 촉매 억제제(예: 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 디알킬 푸마레이트, 디알케닐 푸마레이트, 디알콕시알킬 푸마레이트, 말레에이트, 사이클로비닐실록산 및 아민); 염료; 안료; 미국 특허 제4,087,585호 및 제5,194,649호에 교시되어 있는 접착 촉진제와 같은 접착 촉진제; 산화방지제; 열안정화제; UV 안정화제; 방염제; 유동 조절 첨가제; 반응성 회석제; 침강방지제; 충전제(예: 폼드 실리카, 소결 실리카, 습식 실리카, 석영 분말, 산화티탄, 폼드 산화티탄, 탄산칼슘, 규조토, 점토, 탈크, 산화철, 산화아연, 산화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 다이아몬드 분말, 구리 분말, 금 분말, 은 분말, 은 피복 구리, 니켈 분말, 금 피복 구리 분말 및 카본 블랙); 알콜 스캐빈저[예:

4-(트리메틸실릴옥시)-3-펜텐-2-온 및 N-(t-부틸디메틸실릴)-N-메틸트리플루오로아세트아미드]; 건조제[예: 제올라이트, 황산알루미늄 무수물, 분자체(바람직하게는 기공 직경이 10Å 이하임), 규조토, 실리카 겔 및 활성탄]; 수소 흡수 물질(예: 미분된 팔라듐, 백금 또는 이들의 합금); 및 발포제(예: 물, 메탄올, 에탄올, 이소-프로필 알콜, 벤질 알콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,7-헵탄디올 및 실란올)이 포함되나, 이로써 제한되는 것은 아니다.

<157> 실리콘 조성물은 성분(A) 내지 (D)를 단일 분획(part)으로 포함하는 1분획 조성물이거나, 또는 성분(A) 내지 (D)를 두개 이상의 분획으로 포함하고 성분(A), 성분(B) 및 성분(D)가 동일 분획 내에 존재하지 않는 다분획 조성물일 수 있다. 예를 들면, 다분획 실리콘 조성물은 성분(A)의 일부량 및 성분(C) 전체량 및 성분(D) 전체량을 함유하는 제1 분획, 및 성분(A)의 잔여량 및 성분(B) 전체량을 함유하는 제2 분획을 포함할 수 있다.

<158> 1분획 실리콘 조성물은 통상적으로 주위 온도하에 유기 용매를 사용하거나 사용하지 않으면서 성분(A) 내지 (D) 및 임의의 성분을 언급한 비율로 합하여 제조된다. 각종 성분들을 가하는 순서는 중요하지 않으나, 실리콘 조성물을 즉시 사용하는 경우, 조성물의 초기 경화를 방지하기 위해 하이드로실릴화 촉매를 약 30℃ 이하의 온도에서 최종적으로 가하는 것이 바람직하다. 또한, 다분획 실리콘 조성물은 각각의 분획에 대해 소정의 특정 성분을 합하여 제조할 수 있다.

<159> 밀링, 블렌딩 및 교반과 같은 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 기술을 배치 또는 연속 공정으로 사용하여 혼합시킬 수 있다. 특정 장치는 성분들의 점도 및 최종 실리콘 조성물의 점도에 의해 결정된다.

<160> 실리콘 조성물은 금속(예: 알루미늄, 금, 은, 주석-납, 니켈, 구리, 철 및 이들의 합금); 실리콘; 플루오로카본 중합체(예: 폴리테트라플루오로에틸 및 폴리비닐플루오라이드); 폴리아미드(예: 나일론); 폴리이미드; 에폭시; 폴리에스테르; 폴리카보네이트; 폴리페닐렌 옥사이드; 세라믹; 및 유리가 포함되나, 이로써 제한되지는 않는 광범위하게 다양한 고체 기재에 적용할 수 있다.

<161> 본 발명에 따르는 경화된 실리콘 제품은 상기한 성분(A) 내지 (D)를 함유하는 실리콘 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 실리콘 조성물은 약 실온 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 실온 내지 약 200℃, 보다 바람직하게는 약 실온 내지 약 150℃의 온도에서 적합한 시간 동안 경화시킬 수 있다. 예를 들면, 실리콘 조성물은 통상적으로 150℃하에 약 1시간 미만 동안 경화시킨다.

<162> 본 발명의 실리콘 조성물은 VOC(휘발성 유기 화합물) 함량이 낮고 경화를 조절할 수 있다는 등의 다수의 이점을 갖는다. 또한, 실리콘 조성물이 경화되어, 광범위하게 다양한 기재, 특히 플라스틱에 대한 접착력이 우수한 실리콘 제품을 형성한다.

<163> 다양한 용도를 위한 유기 용매를 필요로하지 않는 본 발명의 실리콘 조성물은 VOC 함량이 매우 낮다. 그 결과, 본 발명의 실리콘 조성물은 용매계 실리콘 조성물과 관련하여 건강, 안전 및 환경적으로 위험하지 않다. 또한, 본 발명의 무용매 조성물은 전형적으로 경화 동안 용매계 실리콘 조성물보다 덜 수축한다.

<164> 또한, 본 발명의 실리콘 조성물은 검출가능한 부산물 형성 없이 실온 내지 완전한 승온하에 신속하게 경화된다. 사실상, 실리콘 조성물의 경화 속도는 촉매 및/또는 임의의 억제제의 농도를 조절함으로써 편리하게 조절할 수 있다.

<165> 중요하게는, 본 발명의 실리콘 조성물을 경화시켜, 전이금속 화합물이 부족하거나 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 전이금속 화합물을 함유하는 유사한 조성물에 비해, 플라스틱 기재에 대해 예상외로 접착력이 개선된 실리콘 제품을 형성한다. 개선된 접착력은 접착성 결합 강도 또는 접착성으로부터 응집성으로의 파괴 모드의 변화에 의해 증명된다.

<166> 본 발명의 실리콘 조성물은, 특히 전자공학 분야에서 용도가 다양하다. 예를 들면, 실리콘 조성물을 사용하여 다이를 인쇄회로판에 부착시키거나, 전자 장치를 캡슐화하거나, 가열대와 전자 장치 사이의 갭을 충전시키거나, 가열대를 전자 장치에 부착시키거나, 동력 변압기 또는 변환기에서 권선 와이어를 캡슐화시키는데 사용할 수 있다. 특히, 실리콘 조성물은 전자 부품을 가요성 또는 강성 기재에 결합시키는데 유용하다.

<167> 실시예

<168> 다음 실시예는 첨부한 특허청구범위에 서술되어 있는 본 발명의 실리콘 조성물을 추가로 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 제한하려는 것으로 간주되어서는 안된다. 달리 언급하지 않는한, 실시예에 기재되어 있는 모든 부와 퍼센트는 중량기준이다.

- <169> 시약
- <170> 다음 화학 물질이 본 실시예에 사용되었다:
- <171> ω -운데실레닐 알콜(10-운데센-1-올, 98%)은 알드리치(Aldrich; 위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
-
- <172> 화학식 $(i-C_3H_7O)_2Ti(OCH_2CH_2OC(=O)CH_3)_2$ 의 티탄 디이소프로폭사이드 비스(에틸아세토아세테이트)는 상품명 TYZOR DC로 듀퐁(DuPont; 델라웨어주 월밍톤에 소재)에서 시판중이다.
- <173> 알릴 알콜 프로폭실레이트의 화학식은 $H_2C=CHCH_2(OC_3H_6)_nOH$ (여기서, n의 평균값은 1.6이다)이고, 화합물의 점도(브룩필드, 25℃)는 5mPa·s이고, 평균 M_n (수평균 분자량)은 약 140 내지 160이다. 상기 화합물은 알드리치(위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
- <174> 알릴 아세토아세테이트(98%)는 알드리치(위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
- <175> 화학식 $n-C_3H_6OC_3H_6OC_3H_6OH$ 의 디프로필렌 글리콜 프로필 에테르는 알드리치(위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
- <176> 화학식 $(i-C_3H_7O)_4Ti$ 의 테트라-이소-프로필 티타네이트는 상품명 TYZOR TPT로 듀퐁(델라웨어주 월밍톤에 소재)에서 시판중이다.
- <177> 화학식 $(n-C_3H_7)_4Zr$ 의 테트라-n-프로필 지르코네이트 상품명 TYZOR NPZ로 듀퐁(델라웨어주 월밍톤에 소재)에서 시판중이다.
- <178> 에틸 4,4,4-트리플루오로아세토아세테이트(99%)는 알드리치(위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
- <179> 운데실 알콜(1-운데칸올, 98+)은 알드리치(위스콘신주 밀워키에 소재)에서 구입할 수 있다.
- <180> 실리콘 베이스는 6754Pa의 압력하에 80℃의 온도에서 40분 동안 놀링거(Neulinger) RDH 혼합기에서 중합체(A) 35%와 실리카 65%로 이루어진 혼합물을 가열하여 제조한 실리콘/미분 실리카 블렌드이다.
- <181> 중합체(A)는 25℃에서 점도가 약 0.45Pa·s인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산이다.
- <182> 실리카는 미분 실리카로서 상품명 MIN-U-SIL로 유. 에스. 실리카(U.S. Silica, 웨스트 버지니아주 버클리 스프링스에 소재)에서 시판중이다. 실리카의 상부 크기는 5 μm (98%, <5 μm)이고, 중간 입자 크기는 1.6 μm 이고, 탭핑된 밀도는 41이고, 탭핑되지 않은 밀도는 31이며, 비중은 2.65이다.
- <183> 촉매는 1,1-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 백금(IV) 착화합물 1%, 중합체(A) 92% 및 테트라메틸디비닐디실록산 7%로 이루어진 혼합물이다.
- <184> 가교결합체는 디메틸실록산 단위가 분자당 평균 3개이고 메틸하이드로젠실록산 단위가 분자당 평균 5개이고, 규소 결합된 수소원자를 약 0.8% 함유하는 트리메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산/메틸하이드로젠실록산)이다.
- <185> 수지/중합체 블렌드는 필수적으로 $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 단위, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위로 이루어진 오가노폴리실록산 수지(i)[여기서, 합한 $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 단위 및 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 약 0.7이고, 수지의 중량평균 분자량은 약 22,000이고, 다분산도는 약 5이며, 비닐 그룹을 약 1.8중량%(약 5.5몰%) 함유한다] 27% 및 25℃하에서의 점도가 약 55Pa·s인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산인 중합체(B)(ii) 71%로 이루어진 혼합물이다.

- <186> 억제제는 2-메틸-3-부틴-2-올이다.
- <187> 기재
- <188> 다음 기재들은 3in × 1in(7.62cm × 2.54cm)의 편평한 패널로 절단한다.
- <189> FR-4는 두께가 약 0.06in(0.152cm)이고 레어드 플라스틱스(Laird Plastics; 플로리다주 웨스트 팜 비치에 소재)에서 구입할 수 있는 구리 피복된 FR-4(유리 강화 에폭시) 적층물의 에폭시면이다.
- <190> PC는 두께가 약 0.25in(0.635cm)이고 상품명 HYZOD M으로 엑소틱 오토메이션 앤 서플라이(Exotic Automation & Supply; 미시간주 파밍톤 힐스에 소재)에서 시판중인 비스페놀 A 폴리카보네이트 시트이다.
- <191> PBT는 두께가 약 0.25in(0.635cm)이고 상품명 HYDEX 4101(백색)로 베데커 플라스틱스 인코포레이티드(Boedeker Plastics, Inc.; 텍사스주 샤이너에 소재)에서 시판중인 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)이다.
- <192> N66은 두께가 약 0.25in(0.635cm)이고 베데커 플라스틱스 인코포레이티드(텍사스주 샤이너에 소재)에서 시판중인 압출된 나일론 101 유형 6/6 폴리아미드 수지 시트이다.
- <193> PPO는 두께가 약 0.25in(0.635cm)이고 상품명 NORYL EN-265(흑색)로 베데커 플라스틱스 인코포레이티드(텍사스주 샤이너에 소재)에서 시판중인 스티렌 개질된 폴리(페닐렌 옥사이드) 시트이다.
- <194> PS는 두께가 약 0.125in(0.318cm)이고 상품명 QUESTRA WA 206으로 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company; 미시간주 미들랜드에 소재)에서 시판중인 유리 충전된 결정성 중합체(신디오택틱 폴리스티렌) 시트이다.
- <195> Al은 두께가 약 0.063in(0.160cm)인 알루미늄 패널(2024 T3, 유형 AR)이다.
- <196> SS는 두께가 약 0.063in(0.160cm)이고 큐-패널 랩 프로덕츠(Q-Panel Lab Products; 오하이오주 클리브랜드에 소재)에서 구입할 수 있는 304 스테인레스 강 합금(유형 SS-34) 패널이다.
- <197> Cu는 두께가 약 0.06in(0.152cm)이고 레어드 플라스틱스(플로리다주 웨스트 팜 비치에 소재)에서 구입할 수 있는 구리-피복된 FR-4(유리 강화 에폭시) 적층물의 구리면이다.
- <198> 기재 세척
- <199> 나일론을 제외하고, 플라스틱 기재를 우선 물은 비누액을 함유하는 초음파 욕에서 세척하여 기계 오일과 기타 탄화수소 잔류물을 제거한 다음, 청정수로 세정한다. 사용 직전에, 각각의 플라스틱 기재를 이소프로필 알콜로 포화된 킴와이프(Kimwipe) 일회용 와이퍼를 시험 표면을 따라 반복적으로 세척한다. 최종 세척 단계에서, 이소프로필 알콜을 TECHNICLOTH TX604 청정실 와이퍼[더 텍스 와이프 컴파니(The Texwipe Company); 뉴 저지주 어퍼 새들 리버에 소재]를 사용하여 시험 표면에 적용한다. 각각의 나일론 기재의 시험 표면을 이소프로필 알콜로 분무하고, 킴와이프를 닦은 다음, 아세톤으로 분무하고, TECHNICLOTH TX604 청정실 와이퍼로 닦는다. 금속 기재를 헵탄을 사용한 다음, 이소프로필 알콜을 사용하여 유사한 방식으로 세척한다. 모든 기재를 20분 이상 동안 공기 건조시킨 다음, 실리콘 조성물을 적용한다.
- <200> 스크레이프(scrape) 접착력 시험용 시험편의 제조
- <201> 새롭게 제조된 실리콘 조성물은 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 세정된 기재의 표면을 따라, 막 두께가 약 0.025in(0.0635cm)가 된다. 이어서, 피복된 기재를 70℃의 온도하에 30분 동안(실시에 9 내지 15 및 비교실시에 2 내지 5) 또는 155℃의 온도하에 35분 동안(비교실시에 6 및 실시에 16) 통풍 대류 오븐에서 가열한 다음, 실온으로 냉각시킨다. 면도날을 사용하여 기재에 선을 그어, 실리콘 층을 통해 기재내로 침투하는 약 0.25in(0.635cm)로 분리된 두개의 평행선을 형성한다.
- <202> 스크레이프 접착력 측정
- <203> 끝이 둥근 스테인레스 강 마이크로스파출라[피셔(Fisher)사의 브랜드 21-401-5]를 표면으로부터 대략 30°의 각도에서 상기한 바와 같이 두개의 평행 스코어 라인 사이에 경화된 실리콘 표면과 접촉시킨다. 기재의 표면으로

부터 실리콘 제품을 스크레이핑하기 위한 시도에 있어, 스코어 라인사이의 트랙을 따라 스파출라에 수동으로 힘을 준다. 파괴 모드는 접착성, 응집성 또는 이들의 배합으로서 보고되었다. 접착성 파괴는 파괴시키기 위해 필요한 상대적 힘을 나타내는 약, 중간 또는 강으로 추가로 분류된다. 접착성 파괴는 기재로부터 실리콘 제품의 세척 박리(방출)을 나타낸다. 응집성 파괴는 실리콘 제품 그 자체가 파쇄(분쇄)되고 잔류물이 기재에 부착됨을 나타낸다.

<204> 랩 전단 조인트의 제조

<205> 새롭게 제조된 탈기된 실리콘 조성물을 랩 용적을 충전시키기에 충분한 양으로 제1 기재의 한면에 도포한다. 결합라인 두께를 조절하기 위해 shim(시임)을 사용하여, 제2 동일 기재의 면을 제1 기재의 상부에 배치시켜, PS(중첩 면적: $2.54\text{cm} \times 1.27\text{cm}$)를 제외하고는, $1\text{in} \times 1\text{in}(2.54\text{cm} \times 2.54\text{cm})$ 로 측정된 중첩 면적을 형성한다. 충분한 압력을 기재에 적용하여, 결합라인 두께는 $0.025\text{in}(0.0635\text{cm})$ 가 된다. 샘플을 155°C 에서 35분 동안 통풍 대류 오븐에서 가열한 다음, 실온으로 냉각시킨다. 과량의 실리콘을 면도날을 사용하여 랩 영역으로부터 조심스럽게 제거한다.

<206> 랩 전단 접착력 측정

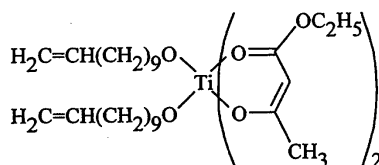
<207> 조인트의 랩-전단 접착력은 주위 조건하에 $2\text{in}/\text{분}(0.85\text{mm}/\text{s})$ 의 크로스 헤드 속도에서 작동하는 $1000\text{lbf}(4448.2\text{N})$ 변환기를 갖춘 MTS 신테크(Sintech) 5/G 인장 시험기[엠티에스 시스템스 코퍼레이션(MTS Systems Corporation); 미네소타주 이든 프레이리에 소재]를 사용하여 측정한다. 최대 전단 응력에 대해 보고된 값은 동일하게 제조된 시험편에서 수행한 3회 측정치의 평균을 나타낸다. 보고된 파괴 모드는 시험편 각각에 대해 관찰되었다.

<208> 실시예 1

<209> 1,3-디비닐테트라메틸디실록산(300.56g), ZnCl_2 (40.39g) 및 아세트산 무수물(150.98g)을 질소하에 온도계, 기계적 교반기 및 환류 콘텐츠를 갖춘 2L들이 3구 플라스크에 연속적으로 가한다. 혼합물의 온도를 2시간 동안 80°C 내지 100°C 로 점차로 증가시킨다. 플라스크를 빙욕 속에 설치함으로써 혼합물을 50°C 로 냉각시키고, 무수 톨루엔(478.21g)을 혼합물에 가한다. 첨가를 완결시킨 후에, 혼합물을 40°C 하에 4.5시간 동안 교반한다. 열원을 제거하고, 무수 나트륨 아세테이트(67.56g)를 혼합물에 가한 다음, 실온하에 밤새 계속해서 교반한다. 액상의 혼합물을 증류(50°C , 1mmHg , 133.3Pa)시켜, 화학식 $\text{ViMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{OSiMe}_2\text{OAc}$ (여기서, Vi는 비닐이고, Me는 메틸이며, OAc는 아세톡시이다)의 아세톡시펜타실록산을 제공한다. 아세톡시 화합물을 물(13.83g) 중의 중탄산나트륨(7.00g) 용액에 적가한다. 기체의 방출이 멈춘 후에, 수성 혼합물을 n-헵탄으로 추출시킨다. 합한 유기 추출물을 황화나트륨으로 건조시키고, 여과한 다음, 감압하에 농축시켜, 1-하이드록시-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-데카메틸-9-비닐펜타실록산을 수득한다.

<210> 실시예 2

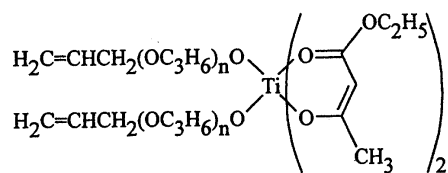
<211> 접착 촉진제는 다음 공정에 따라 제조한다: 질소하의 유리 반응 용기에서, ω -운데실레닐 알코올을 티탄 디이소프로폭사이드 비스(에틸아세토아세테이트)에 2:1 몰비로 적가한다. 첨가를 완결시킨 후에, 반응 혼합물을 대략 $5\text{mmHg}(667\text{Pa})$ 의 압력이 되게 한다. 혼합물을 약 50°C 로 가열하여, 이소프로필 알콜 부산물의 제거를 촉진시킨다. 일련의 건조 열음 및 액체 질소 트랩에서 수거된 휘발성 물질의 중량이 이소프로필 알콜의 이론 수율의 90% 이상으로 측정되는 경우, 반응이 완결되었다고 간주된다. 트랩된 물질을 기체 크로마토그래피로 분석하여 농축물에 이소프로필 알콜이 90% 이상 함유되었음을 확인한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스



펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{O}-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{O}$ 의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

<212> 실시예 3

<213> 접착 촉진제는, ω -운데실레닐 알콜 대신 알릴 알콜 프로폭실레이트가 사용됨을 제외하고는, 실시예 2의 방법을 사용하여 제조한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{O}-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{O}$ 의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.



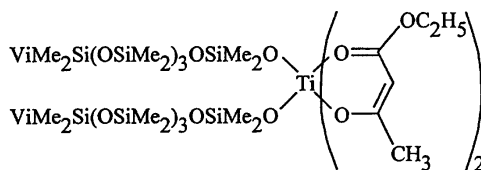
(여기서, n의 평균값은 1.6이다)의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

<214>

실시예 4

<215>

접착 촉진제는, ω -운데실레닐 알콜 대신 1-하이드록시-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-테카메틸-9-비닐펜타실록산(실시예 1)이 사용됨을 제외하고는, 실시예 2의 방법을 사용하여 제조한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스



펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식

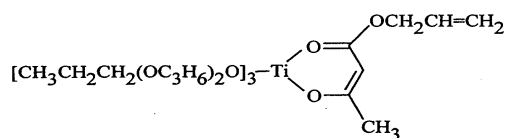
의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

<216>

실시예 5

<217>

질소하의 유리 반응 용기에서, 알릴 아세토아세테이트 및 디프로필렌 글리콜 프로필 에테르를 테트라-이소-프로필 티타네이트에 1:3:1 몰비로 연속적으로 적가한다. 이소프로필 알콜 부산물을 실시예 2에 기재되어 있는 바와 같이 제거한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식



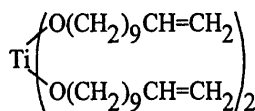
의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

<218>

실시예 6

<219>

질소하의 유리 반응 용기에서, ω -운데실레닐 알콜을 테트라-이소-프로필 티타네이트에 4:1 몰비로 적가한다. 이소프로필 알콜 부산물을 실시예 2에 기재되어 있는 바와 같이 제거한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한



NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식

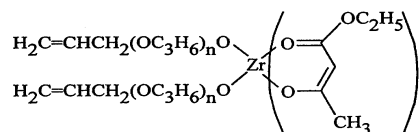
의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

<220>

실시예 7

<221>

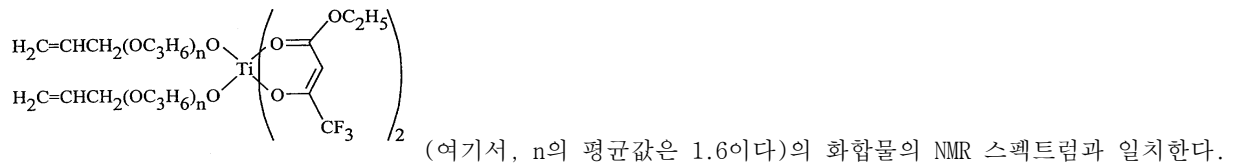
질소하의 유리 반응 용기에서, 에틸 아세토아세테이트 및 알릴 알콜 프로폭실레이트를 테트라-n-프로필 지르코네이트에 2:2:1 몰비로 연속적으로 적가한다. 이소프로필 알콜 부산물을 실시예 2에 기재되어 있는 바와 같이 제거한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식



(여기서, n의 평균값은 1.6이다)의 화합물의 NMR 스펙트럼과 일치한다.

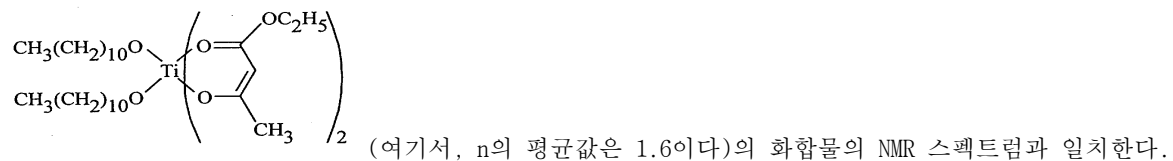
<222> 실시예 8

<223> 질소하의 유리 반응 용기에서, 에틸 트리플루오로아세토아세테이트 및 알릴 알콜 프로폭실레이트를 테트라-n-프로필 티타네이트에 2:2:1 몰비로 연속적으로 적가한다. 이소프로필 알콜 부산물을 실시예 2에 기재되어 있는 바와 같이 제거한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식



<224> 비교실시예 1

<225> 접착 촉진제는, ω -운데실레닐 알콜 대신 운데실 알콜이 사용됨을 제외하고는, 실시예 2의 방법을 사용하여 제조한다. 반응 생성물(잔류물)에 대해 수득한 NMR 스펙트럼(^1H 및 ^{13}C)은 화학식



<226> 비교실시예 2

<227> 실리콘 조성물의 분획(A)는 4온스 폴리프로필렌 컵 속에서 실리콘 베이스 109.54중량부, 중합체(A) 0.032중량부 및 촉매 0.43중량부를 합하여 제조한다. 상기 성분들을 하우스차일드(Hauschild) AM-501 치과용 혼합기를 사용하여 3회 연속해서 12초 주기 동안 혼합한다. 분획(B)는 4온스 폴리프로필렌 컵 속에서 실리콘 베이스 101.40중량부, 중합체(A) 0.073중량부 및 가교결합제 2.54중량부를 합한 다음, 분획(A)에 대해 상기한 바와 같은 성분을 혼합하여 제조한다. 분획(A) 및 분획(B)의 동일 중량부를 폴리스티렌 칭량 접시에서 합한 다음, 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타난다.

<228> 실시예 9

<229> 비교실시예 2의 분획(A)(5.00중량부) 및 실시예 2의 접착 촉진제 0.425중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(5.00중량부) 및 가교결합제 0.182중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타난다.

<230> 실시예 10

<231> 비교실시예 2의 분획(A)(5.00중량부) 및 실시예 3의 접착 촉진제 0.428중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(5.00중량부) 및 가교결합제 0.199중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타난다.

<232> 실시예 11

<233> 비교실시예 2의 분획(A)(4.00중량부) 및 실시예 4의 접착 촉진제 0.340중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(4.00중량부) 및 가교결합제 0.103중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타난다.

- <234> 실시예 12
- <235> 비교실시예 2의 분획(A)(4.00중량부) 및 실시예 5의 접착 촉진제 0.336중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(4.00중량부) 및 가교결합제 0.069중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <236> 실시예 13
- <237> 비교실시예 2의 분획(A)(4.00중량부) 및 실시예 6의 접착 촉진제 0.345중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(4.00중량부) 및 가교결합제 0.243중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <238> 실시예 14
- <239> 비교실시예 2의 분획(A)(4.00중량부) 및 실시예 7의 접착 촉진제 0.342중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(4.00중량부) 및 가교결합제 0.152중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <240> 실시예 15
- <241> 비교실시예 2의 분획(A)(5.00중량부) 및 실시예 8의 접착 촉진제 0.423중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(5.00중량부) 및 가교결합제 0.156중량부를 칭량 접시의 인접 영역에서 합한다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <242> 비교실시예 3
- <243> 비교실시예 2의 분획(A)(5.00중량부) 및 티탄 이소프로폭사이드 비스(에틸아세토아세테이트) 0.205중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(5.00중량부)를 칭량 접시의 인접 영역에서 정치시킨다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <244> 비교실시예 4
- <245> 비교실시예 2의 분획(A)(5.00중량부) 및 티탄 이소프로폭사이드 비스(에틸아세토아세테이트) 0.417중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(5.00중량부)를 칭량 접시의 인접 영역에서 정치시킨다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.
- <246> 비교실시예 5
- <247> 비교실시예 2의 분획(A)(4.00중량부) 및 비교실시예 1의 접착력 촉진제 0.333중량부를 폴리스티렌 칭량 접시의 한 영역에서 합한다. 비교실시예 2의 분획(B)(4.00중량부)를 칭량 접시의 인접 영역에서 정치시킨다. 이어서, 두개의 분획을 테플론-피복된 스파출라를 사용하여 약 30초 동안 혼합한다. 경화된 실리콘 제품의 스크레이프 접착력은 표 1에 나타낸다.

표 1

<248>

실시예	스크레이프 접착력	
	FR-4	PRO
비교실시예 2	wAF	wAF
실시예 9	CF	CF
실시예 10	CF	CF
실시예 11	CF	CF
실시예 12	sAF	mAF
실시예 13	CF	CF
실시예 14	sAF	mAF
실시예 15	sAF	sAF
비교실시예 3	wAF	wAF
비교실시예 4	wAF	wAF
비교실시예 5	wAF	wAF

<249>

wAF는 약한 접착성 파괴를 나타내고; mAF는 중간정도의 접착성 파괴를 나타내고; sAF는 강한 접착성 파괴를 나타내고; CF는 응집성 파괴를 나타낸다.

<250>

비교실시예 6

<251>

실리콘 조성물은 수지/중합체 블렌드 60.91중량부를 4온스 폴리프로필렌 컵 속에서 실리카 36.61중량부, 가교결합제 2.08중량부, 억제제 0.21중량부 및 촉매 0.20중량부와 함께 연속적으로 처리하여 제조한다. 각각의 성분을 첨가한 후에, 혼합물을 하우스차일드 AM-501 치과용 혼합기를 사용하여 12초 동안 블렌딩한다. 다양한 기재상의 경화 실리콘 제품의 스크레이프 접착력 및 PS상의 실리콘 제품의 랩 전단 접착력은 표 2 및 표 3에 각각 나타낸다.

<252>

실시예 16

<253>

4온스 폴리프로필렌 컵 속에서 비교실시예 6의 실리콘 조성물 25.00중량부에 실시예 3의 접착 촉진제 0.515중량부 및 가교결합제 0.223중량부를 연속적으로 가한다. 각각의 성분을 첨가한 후에, 혼합물을 하우스차일드 AM-501 치과용 혼합기를 사용하여 12초 동안 블렌딩한다. 다양한 기재상의 경화 실리콘 제품의 스크레이프 접착력 및 PS상의 실리콘 제품의 랩 전단 접착력은 표 2 및 표 3에 각각 나타낸다.

표 2

<254>

실시예	스크레이프 접착력								
	FR-4	PC	PBT	N66	PS	PPO	AI	SS	Cu
비교실시예 6	CF	wAF	wAF	wAF	wAF	wAF	wAF	wAF	wAF
실시예 16	CF	CF	sAF/CF	CF	CF	sAF/CF	wAF	CF	CF

<255>

wAF는 약한 접착성 파괴를 나타내고; sAF는 강한 접착성 파괴를 나타내고; CF는 응집성 파괴를 나타내고; sAF/CF는 강한 접착력 및 응집성 파괴 모드의 결합을 나타낸다.

표 3

<256>

실시예	랩 전단 접착력	
	최대 응력(kPa)	파괴 모드
비교실시예 6	-	wAF(100%)
실시예 16	2,263	CF(100%)

<257> -는 신속한 접착성 파괴로 인해 측정할 수 없는 값을 나타내고, wAF는 약한 접착성 파괴를 나타내고, CF는 응집성 파괴를 나타내고, 괄호안의 값은 표시한 파괴 모드를 나타내는 시험 영역의 퍼센트를 나타낸다.

발명의 효과

<258> 본 발명의 실리콘 조성물은 VOC(휘발성 유기 화합물) 함량이 낮고 경화를 조절할 수 있다는 등의 다양한 이점이 있으며, 실리콘 조성물을 경화시켜 광범위하게 다양한 기재, 특히 플라스틱에 대해 우수한 접착력을 갖는 경화된 실리콘 제품을 제공한다.