

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2021-0096610
(43) 공개일자 2021년08월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/14 (2006.01) *C08G 77/08* (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01) *C08G 77/18* (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
C08K 5/5455 (2006.01) *C09D 183/06* (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C09J 183/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/14 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7015923
(22) 출원일자(국제) 2019년11월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/082324
(87) 국제공개번호 WO 2020/109187
국제공개일자 2020년06월04일
- (30) 우선권주장
18209567.9 2018년11월30일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자
헤메리, 테레제
독일 65185 비스바덴 라인반슈트라쎄 7
두라쿠, 아드리안
독일 40589 뒤셀도르프 보너 슈트라쎄 108
클라인, 요한
독일 40593 뒤셀도르프 우르텐바허 아커 20아
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 말단캡핑된 경화성 폴리오르가노실록산**(57) 요약**

본 발명은 특정한 규소-함유 종결 기를 갖는 경화성 폴리오르가노실록산, 및 이들 폴리오르가노실록산, 특정한 캡핑된 접착 촉진제 및 경화 촉매를 기재로 하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 개선된 접착 특성 및 탁월한 저장 안정성을 갖는다. 본 발명은 또한 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

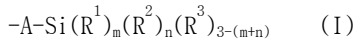
C08G 77/16 (2013.01)
C08G 77/18 (2013.01)
C08G 77/388 (2013.01)
C08K 5/544 (2021.01)
C08K 5/5455 (2021.01)
C09D 183/06 (2013.01)
C09D 183/08 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09J 183/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기를 함유하는 폴리오르가노실록산으로서:

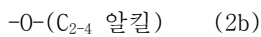


여기서:

A는 결합, -O-, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기, 알킬렌, 아릴렌, 옥시알킬렌, 옥시아릴렌, 실록산-알킬렌, 실록산-아릴렌, 에스테르, 아민, 글리콜, 이미드, 아미드, 알콜, 카르보네이트, 우레탄, 우레아, 술피드, 에테르 또는 그의 유도체 또는 조합으로부터 선택된 선형, 분지형 또는 시클릭 2가 기이고;

각각의 R¹은 독립적으로 수소, 할로겐, 아미노, 옥시미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알케닐옥시, 알키닐, 알키닐옥시, 시클로지방족, 시클로지방족-O-, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 헤테로지환족, 헤테로지환족옥시, 아실, 아실옥시 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R²는 독립적으로 화학식 (2a) 또는 (2b)의 기이고:



여기서

Y는 4 내지 14개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 (헤테로)방향족 기, 치환 또는 비치환된, 포화 또는 부분 불포화 4- 내지 14-원 (헤테로)시클릭 기 또는 -(C(R⁵)₂)_o-이고;

R⁴는 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합이고;

각각의 R⁵는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

o는 1 내지 10의 정수이고;

C₂₋₄ 알킬은 에틸, 프로필 또는 부틸, 바람직하게는 에틸, n-프로필 또는 n-부틸, 보다 바람직하게는 에틸이고;

각각의 R³은 독립적으로 화학식 (3)의 기이고:

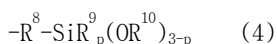


여기서

Y는 상기 정의된 바와 같고;

R⁶은 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합 또는 R⁷로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R⁷은 화학식 (4)의 기이고:



여기서

R^8 은 헤테로원자가 임의로 개재된 알킬렌 기이고;

각각의 R^9 는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R^{10} 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

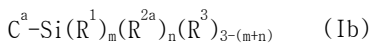
각각의 p 는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

m 은 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

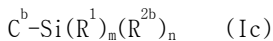
n 은 독립적으로 1, 2 또는 3이며, 여기서 $n + m$ 의 합계는 최대 3이며;

단, 폴리오르가노실록산은 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2a)의 기인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기 및 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2b)의 기인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기를 함유하며, 여기서 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2a)의 기이고 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2b)의 기인 종결 기는 동일하거나 상이할 수 있음;

임의적으로 촉매의 존재 하에, 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A', 바람직하게는 적어도 1개의 히드록시 기를 갖는 폴리오르가노실록산 (Ia)를 화학식 (Ib)의 적어도 1종의 화합물:



및 화학식 (Ic)의 적어도 1종의 화합물과 반응시킴으로써 수득된 폴리오르가노실록산:



여기서 R^{2a} 는 화학식 (2a)의 기이며 R^{2b} 는 화학식 (2b)의 기이고, 여기서 화학식 (Ib)의 화합물 및 화학식 (Ic)의 화합물의 질량 비는 95:5 내지 5:95, 바람직하게는 90:10 내지 10:90, 보다 바람직하게는 75:25 내지 25:75, 가장 바람직하게는 60:40 내지 40:60이고;

여기서 C^a 및 C^b 는 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A'와 반응하여 연결기 -A-를 생성하는 반응성 기이고;

m 은 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

n 은 독립적으로 1, 2 또는 3이며, 여기서 $n + m$ 의 합계는 화학식 (Ib)의 화합물의 경우에 최대 3이고, 화학식 (Ic)의 화합물의 경우에 3임.

청구항 2

제1항에 있어서,

(i) C^a 가 이탈기, 바람직하게는 화학식 (2a)의 기이고;

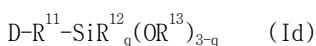
(ii) C^b 가 이탈기, 바람직하게는 화학식 (2b)의 기이고;

(iii) A'가 친핵성 기, 바람직하게는 히드록시인

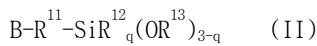
폴리오르가노실록산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매가 화학식 (Id)의 화합물인 폴리오르가노실록산:



노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디에틸아미노)메틸트리에톡시실란 및 비스(3-트리에톡시실릴)프로필아민으로 이루어진 군으로부터 또는 화학식 (II)의 캡핑된 접착 촉진제로부터 선택되는 것인 경화성 조성물:



여기서

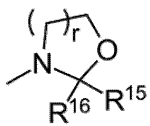
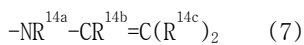
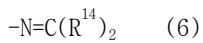
R¹¹은 헤테로원자가 임의로 개재된 알킬렌 기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬렌, 보다 바람직하게는 C₁ 또는 C₃ 알킬렌 이고;

각각의 R¹²는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

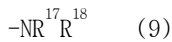
각각의 R¹³은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 에틸로부터 선택되고;

q는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

B는 화학식 (6), (7), (8) 또는 (9)의 군으로부터 선택된 질소-함유 기이며:



(8)



여기서 각각의 R¹⁴, R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

r은 1, 2, 3 또는 4이고;

R¹⁷은 -Si(R¹⁹)₃으로부터 선택되고;

R¹⁸은 -Si(R¹⁹)₃, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로부터 선택되고;

각각의 R¹⁹는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기 또는 그의 조합으로부터 선택되거나; 또는 여기서 R¹⁷ 및 R¹⁸은 조합되어 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께 화학식 -Si(R¹⁹)₂-C₂₋₃ 알킬렌-Si(R¹⁹)₂-의 기를 형성한다.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 경화성 조성물:

(C) 적어도 1종의 경화 촉매, 바람직하게는 주석 화합물, 보다 바람직하게는 유기주석 화합물, 보다 더 바람직하게는 2가 또는 4가 주석의 1,3-디카르보닐 화합물, 디알킬주석(IV) 디카르복실레이트, 디알킬주석(IV) 디알콕실레이트, 디알킬주석(IV) 옥시드, 주석(II) 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 경화 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

- (i) 폴리오르가노실록산이 폴리디오르가노실록산, 바람직하게는 폴리디메틸실록산 (PDMS)이고/거나;
- (ii) A가 결합, -O-, 또는 실록산-알킬렌으로부터 선택된 선형 또는 분지형 2가 기, 바람직하게는 화학식 $-(CH_2)_{1-10}-(Si(Alk)_2-O-Si(Alk)_2)_{1-10}-(CH_2)_{1-10}$ 의 것 또는 그의 유도체 (여기서 Alk는 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 메틸임)인

폴리오르가노실록산 또는 경화성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

- (i) $n + m$ 의 합계가 3이고/거나;
- (ii) n 이 2 또는 3, 바람직하게는 2이고/거나;
- (iii) 폴리오르가노실록산이 하기를 포함하는 것인

폴리오르가노실록산 또는 경화성 조성물:

- (a) m 이 0이며 n 이 3이거나 또는 m 이 1이며 n 이 2인, 바람직하게는 m 이 1이며 n 이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기로서, 여기서

각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 특히 페닐, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시 기, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시 기, 바람직하게는 아세톡시, 옥시미노, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 또는 아미노를 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 비닐이고;

적어도 1개의, 바람직하게는 2개의 또는 모든 R^2 가 화학식 (2a)의 기를 나타내며, 여기서 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o 는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르이고, 여기서 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2b)의 기를 나타낸다면, 상기 R^2 가 바람직하게는 에톡시인 것; 및

- (b) m 이 0이며 n 이 3이거나 또는 m 이 1이며 n 이 2인, 바람직하게는 m 이 1이며 n 이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기로서, 여기서

각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 특히 페닐, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시 기, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시 기, 바람직하게는 아세톡시, 옥시미노, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 또는 아미노를 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 비닐이고;

적어도 1개의, 바람직하게는 2개의 또는 모든 R^2 가 화학식 (2b)의 기, 바람직하게는 에톡시를 나타내고, 여기서 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2a)의 기를 나타낸다면, R^4 가 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, Y가 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o 는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르인 것.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리오르가노실록산이 화학식 (I)의 적어도 2개의 종결 기를 포함하고, 화학식 (I)의 종결 기에서의 기 $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{R}^2)_n(\text{R}^3)_{3-(m+n)}$ 이 하기로부터 선택된 기를 포함하는 것인 폴리오르가노실록산 또는 경화성 조성물:

(i) 메틸 비스(에틸 락테이트)실란, 에틸 비스(에틸 락테이트)실란, 페닐 비스(에틸 락테이트)실란, 비닐 비스(에틸 락테이트)실란, 트리(에틸 락테이트)실란, 메틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 에틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 페닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 비닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 트리(에틸 살리실레이트)실란, 메틸 비스(디에틸 말레이트)실란, 에틸 비스(디에틸 말레이트)실란, 페닐 비스(디에틸 말레이트)실란, 비닐 비스(디에틸 말레이트)실란, 트리(디에틸 말레이트)실란 및 그의 혼합물; 및

(ii) 메틸 디에톡시실란, 에틸 디에톡시실란, 페닐 디에톡시실란, 비닐 디에톡시실란, 트리에톡시실란 및 그의 혼합물; 및

(iii) 메틸 에틸 락테이트 에톡시 실란, 에틸 에틸 락테이트 에톡시 실란, 페닐 에틸 락테이트 에톡시 실란, 비닐 에틸 락테이트 에톡시 실란, 비스(에틸 락테이트) 에톡시 실란, 메틸 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 에틸 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 페닐 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 비닐 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 비스(에틸 살리실레이트) 에톡시 실란, 메틸 디에틸 말레이트 에톡시 실란, 에틸 디에틸 말레이트 에톡시 실란, 페닐 디에틸 말레이트 에톡시 실란, 비닐 디에틸 말레이트 에톡시 실란, 비스(디에틸 말레이트) 에톡시 실란 및 그의 혼합물.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 캡핑된 접착 촉진제가 하기인 경화성 조성물:

(a) q가 0이고, R^{11} 이 메틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게는 프로필렌이고, 각각의 R^{13} 이 에틸 또는 메틸, 바람직하게는 에틸이고, B가 화학식 (6)의 기로서, 여기서

(i) 하나의 R^{14} 는 메틸이고, 제2의 R^{14} 는 이소부틸 또는 메틸이거나; 또는

(ii) 하나의 R^{14} 는 수소이고, 제2의 R^{14} 는 페닐인 것인

화학식 (II)의 케티민; 또는

(b) q가 0이고, R^{11} 이 메틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게는 프로필렌이고, 각각의 R^{13} 이 에틸 또는 메틸, 바람직하게는 에틸이고, B가 화학식 (9)의 기로서, 여기서 R^{17} 은 $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ 이고, R^{18} 은 수소, $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ 으로 치환된 알킬 또는 $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$, 바람직하게는 $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ 이고, 각각의 R^{19} 는 독립적으로 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸인 것인 화학식 (II)의 실란.

청구항 12

제4항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 중합체 (A)의 양이 조성물의 총 중량에 대해 약 32 내지 약 97 중량%, 바람직하게는 40 내지 70 중량%이고/거나;

(ii) 캡핑된 접착 촉진제 (B)의 양이 조성물의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 2 중량%이고/거나;

(iii) 경화 촉매의 양이 조성물의 총 중량에 대해 약 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%이고/거나;

(iv) 경화성 조성물이 (A), (B) 및 (C)로 본질적으로 이루어진 것인

경화성 조성물.

청구항 13

제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 조성물이 가소제, 충전제, 염기 및 캡핑된 접착 촉진제 (B)와는 상이한 접착 촉진제로 이루어진 균으로부터 선택된 임의의 1종 이상의 추가의 성분을 추가로 포함하는 것인 경화성 조성물.

청구항 14

제4항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 실란 기의 완전한 가수분해에 의해 유리되거나 또는 유리될 메탄올의 양이 휘발성 알콜의 총량에 대해 15 mol% 미만, 바람직하게는 10 mol% 미만, 보다 바람직하게는 5 mol% 미만인 경화성 조성물.

청구항 15

접착, 실링 또는 코팅 재료로서의 제4항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정한 규소-함유 종결 기를 갖는 경화성 폴리오르가노실록산, 및 이들 폴리오르가노실록산, 특정한 캡핑된 접착 촉진제 및 경화 촉매를 기재로 하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 개선된 접착 특성 및 탁월한 저장 안정성을 갖는다. 본 발명은 또한 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반응성 가교성 실릴 기, 예를 들어 알콕시실릴 기를 보유하는 중합체 시스템은 오랫동안 공지되어 있었다. 대기 중 수분의 존재 하에 이들 알콕시실란-종결된 중합체는 알콕시 기의 탈리와 함께 축합될 수 있다. 알콕시실란 기의 양 및 그의 구조에 따라, 주로 장쇄 중합체 (열가소성 물질), 상대적으로 성긴 그물망의 3차원 네트워크 (엘라스토머) 또는 고도로 가교된 시스템 (열경화성 물질)이 형성된다.

[0003] 실리콘 중합체 (폴리오르가노실록산), 특히 폴리디알킬실록산 예컨대 폴리디메틸실록산 (PDMS)은 접착, 실링, 코팅 및 절연 재료의 제조에서 큰 중요성을 갖는다. 이들 중 주위 조건 하에 낮은 온도에서 가황되는 것들이 시장에서 상당한 점유율을 차지한다. 전형적인 제형은 반응성 폴리오르가노실록산, 특히 규소 원자에 결합된 적어도 1개의, 바람직하게는 2개의 히드록시 기를 갖는 실란올-종결된 폴리오르가노실록산을 함유한다. 이는 전형적으로 규소 원자에 결합된 가수분해성 기를 갖는 실란-기재 가교제 (실란 캡핑제)와 조합되어 사용된다. 폴리오르가노실록산 및 가교제가 별개의 구성요소로서 존재할 수도 있지만, 이들 둘 다는 또한 서로와 반응되어 개질된 폴리오르가노실록산을 형성할 수 있으며, 이것이 후속적으로 경화성 조성물에 사용될 수 있다. 이와 관련하여 말단캡핑 (말단 기 캡핑)이라는 용어가 또한 사용된다. 이는 임의적으로 촉매의 존재 하에 수행될 수 있으며, 여기서 촉매는 폴리오르가노실록산을 동시에 경화시키지 않으면서 선택적으로 말단캡핑을 매개하는 것이다.

[0004] 이러한 실란-종결된 중합체 시스템의 용도 및 가능한 적용분야 또한 다양하다. 이들은, 예를 들어 엘라스토머, 실란트, 접착제, 탄성 접착제 시스템, 경질 및 가요성 발포체, 매우 다양한 코팅 시스템의 제조를 위해 사용될 수 있으며, 또한 의학 분야에서, 예를 들어, 치의학에서 인상재로 사용될 수 있다. 이들 생성물은 임의의 형태로, 예컨대 페인팅, 분무, 캐스팅, 압착, 충전 등의 형태로 적용될 수 있다.

[0005] 각각의 중합체 백분을 위한 말단캡핑 또는 관능화 모이어티로서 작용하는 수많은 실란 캡핑제가 관련 기술분야에 공지되어 있다. 중합체 백분과의 커플링을 위해 사용되는 관능기 이외에도, 이들은 가수분해 동안 유리되는 이탈기의 유형에 기반하여 산성, 염기성, 및 중성 실란 캡핑제로 구분될 수 있다. 전형적인 산성 실란 캡핑제는 가수분해성 기로서 산 기를 함유하며, 가교 동안 상응하는 산, 예를 들어, 아세트산을 유리시킨다. 전형적인 염기성 실란 캡핑제는 가교 동안 아민을 유리시킨다. 이들 둘 다의 경우에, 공격성 화합물이 가교 동안 유리되며, 이는, 예를 들어, 금속, 석재, 또는 모르타르를 부식시키거나 또는 파단시킬 수 있고, 더욱이 강렬하면서, 종종 불쾌한 냄새를 갖는다. 따라서, 최근의 경화성 실리콘 조성물에는 중성 가교제가 종종 사용된다. 중성 실란 캡핑제의 전형적인 대표예는 가교 동안 알콜 또는 옥심, 예컨대 메탄올 또는 에탄올을 유리시키는 가수분해성 기를 갖는다.

- [0006] 그럼에도 불구하고, 이러한 알콕시 시스템은 관련된 경화성 조성물의 저장 안정성의 경우에 여러 문제가 발생하고, 경화된 생성물이 일부 재료에 대해 단지 불량한 접착력을 나타낸다는 단점을 갖는다. 알카논 옥심의 유리와 함께 가수분해되는 옥시모실란 캡핑제는 통상적으로 이들 단점을 갖지 않으므로, 따라서 광범위하게 사용된다. 옥시모실란 캡핑제의 가장 일반적인 대표예는 가교 시 부탄-2-온 옥심을 유리시킨다. 그러나, 이 화합물은 암을 유발하는 것으로 추정되므로, 대안적인 중성 실란 캡핑제가 시급히 필요하다. 이와 별도로, 유리된 옥심은 또한 강력한 악취를 가지며, 이러한 실란 캡핑제를 함유하는 경화성 조성물을 사용하여 작업하는 것은 사용자에게 유쾌하지 못한 것으로 여겨진다.
- [0007] 따라서, 가교 동안 α -히드록시카르복실산 에스테르 또는 α -히드록시카르복실산 아미드를 유리시키는 실란 화합물이 이미 대안적인 실란 캡핑제로서 제안된 바 있다.
- [0008] 적합한 실란 화합물의 제조법은 오랫동안 공지되어 있었으며, 예를 들어, 문헌 [M. M. Sprung, "Some α -carbalkoxyalkoxysilanes," J. Org. Chem., 1958, 23 (10), pp. 1530-1534]에 기재되어 있다.
- [0009] DE 32 10 337 A1에 또한 관련된 실란 화합물, 및 그의 제조법, 및 축합성 말단 기를 갖는 폴리오르가노실록산을 기재로 하는 경화성 조성물에서의 그의 용도가 개시되어 있다.
- [0010] 3개의 2-히드록시프로피온산 알킬 에스테르 기, 즉, 락트산 알킬 에스테르 기를 갖는, 실리콘 고무 재료를 위한 경질화제가 EP 2 030 976 A1로부터 공지되어 있다. 이러한 경우에 비닐 트리스(에틸 락테이트)실란이 특히 바람직하다.
- [0011] EP 2 774 672 A1에는 락테이트 기를 갖는 실란 화합물을 기재로 하는 가교제를 사용한 실리콘 고무 재료의 가교를 위한 특정한 촉매가 기재되어 있다. 또 한편으로는, 가교제가 EP 2 030 976 A1로부터 공지된 화합물일 수도 있다. 그러나, 단지 1개, 2개, 또는 또한 4개의 2-히드록시프로피온산 알킬 에스테르 기를 갖는 가교제가 또한 개시되어 있다.
- [0012] 락테이트 기 또는 유사한 α -카르보알콕시알콕시 기를 갖는 실란 화합물을 기재로 하는 가교제의 사용이 다수의 이점과 연관되지만, 생성된 제형은 때때로 특정의 까다로운 기관, 예컨대 플라스틱 및 콘크리트에 대해 보통 정도의 접착력만을 겪는다. 또 다른 과제 는 우수한 저장 안정성을 나타내는, 이들 가교제를 함유하는 경화성 실리콘-기재 조성물을 제형화하는 것인데, 이는 저장 안정성이 구체적으로 이러한 조성물의 다른 통상적이고 빈번히 필수적인 구성요소, 특히 경화 촉매 및 접착 촉진제 뿐만 아니라 중합체의 말단캡핑을 위해 필요한 촉매의 존재 하에 감소할 수 있기 때문이다. 예를 들어, 전형적으로 사용되는 촉매 (유기 리튬 화합물, 아민, 유기 옥시드, 아세트산칼륨, 유기티타늄 유도체, 티타늄/아민 조합, 카르복실산/아민 조합 및 카르바메이트 및 옥심-함유 유기 화합물)는 종종 안정성, 활성 또는 상용성과 관련하여 단점을 갖는다.

발명의 내용

- [0013] 이들 문제 중 일부를 해결하는 일부 제형이 존재하지만, 가교 동안 주로 히드록시카르복실산 에스테르 - 및 가능한 부산물로서 히드록시카르복실산 아미드 -를 유리시키는 가교제의 사용을 가능하게 하고, 그럼에도 불구하고 여전히 우수한 접착력 및 탁월한 저장 안정성을 갖는, 폴리오르가노실록산을 기재로 하는 대안적인 경화성 조성물을 제공하는 것을 본 발명의 목적으로 한다.
- [0014] 본 발명은, 임의적으로 촉매의 존재 하에 히드록시카르복실산 에스테르 및 C₂-C₄ 알콜, 바람직하게는 에탄올을 유리시키는 가교제의 혼합물과 폴리오르가노실록산의 축합에 의해 수득된 예비중합체 (또는 경화성 중합체)를 제공함으로써 상기 목적을 달성한다. 임의적으로 적어도 1종의 접착 촉진제를 함유할 수 있는, 특정한 실란 기를 갖는 이들 특정한 폴리오르가노실록산을 기재로 하는 경화성 조성물은 다양한 기관에 대해 우수한 접착력을 나타낸다.
- [0015] 본원에 개시된 특정한 말단캡핑된 폴리오르가노실록산 및 그와 특정한 접착 촉진제와의 조합이 우수한 경화 특성을 유지하면서, 탁월한 저장 안정성 및 접착 특성을 제공한다는 것이 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 따라서, 제1 측면에서, 본 발명은 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기를 함유하는 (경화성) 폴리오르가노실록산으로서:

- [0017] $-A-Si(R^1)_m(R^2)_n(R^3)_{3-(m+n)}$ (I)
- [0018] 여기서:
- [0019] A는 결합, -O-, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기, 알킬렌, 아릴렌, 옥시알킬렌, 옥시아릴렌, 실록산-알킬렌, 실록산-아릴렌, 에스테르, 아민, 글리콜, 이미드, 아마이드, 알콜, 카르보네이트, 우레탄, 우레아, 술피드, 에테르 또는 그의 유도체 또는 조합으로부터 선택된 선형, 분지형 또는 시클릭 2가 기이고;
- [0020] 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 옥시미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알케닐옥시, 알키닐, 알키닐옥시, 시클로지방족, 시클로지방족-O-, 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 헤테로지환족, 헤테로지환족옥시, 아실, 아실옥시 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0021] 각각의 R^2 는 독립적으로 화학식 (2a) 또는 (2b)의 기이고:
- [0022] $-O-Y-COOR^4$ (2a)
- [0023] $-O-(C_{2-4} \text{ 알킬})$ (2b)
- [0024] 여기서
- [0025] Y는 4 내지 14개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 (헤테로)방향족 기, 치환 또는 비치환된, 포화 또는 부분 불포화 4- 내지 14-원 (헤테로)시클릭 기 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이고;
- [0026] R^4 는 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합이고;
- [0027] 각각의 R^5 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0028] o는 1 내지 10의 정수이고;
- [0029] C_{2-4} 알킬은 에틸, 프로필 또는 부틸, 바람직하게는 에틸, n-프로필 또는 n-부틸, 보다 바람직하게는 에틸이고;
- [0030] 각각의 R^3 은 독립적으로 화학식 (3)의 기이고:
- [0031] $-O-Y-CONR^6R^7$ (3)
- [0032] 여기서
- [0033] Y는 상기 정의된 바와 같고;
- [0034] R^6 은 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합 또는 R^7 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0035] R^7 은 화학식 (4)의 기이고:
- [0036] $-R^8-SiR^9_p(OR^{10})_{3-p}$ (4)
- [0037] 여기서
- [0038] R^8 은 헤테로원자, 예컨대 O, N, S 또는 Si가 임의로 개재된 알킬렌 기이고;
- [0039] 각각의 R^9 은 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0040] 각각의 R^{10} 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되

고;

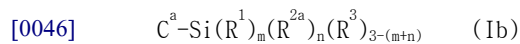
[0041] 각각의 p는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

[0042] m은 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

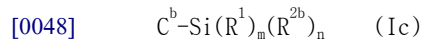
[0043] n은 독립적으로 1, 2 또는 3이며, 여기서 n + m의 합계는 최대 3이며;

[0044] 단, 폴리오르가노실록산은 적어도 1개의 R²가 화학식 (2a)의 기인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기 및 적어도 1개의 R²가 화학식 (2b)의 기인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기를 함유하며, 여기서 적어도 1개의 R²가 화학식 (2a)의 기이고 적어도 1개의 R²가 화학식 (2b)의 기인 종결 기는 동일하거나 상이할 수 있음;

[0045] 임의적으로 촉매의 존재 하에, 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A', 바람직하게는 적어도 1개의 히드록시 기를 갖는 폴리오르가노실록산 (Ia)를 화학식 (Ib)의 적어도 1종의 화합물:



[0047] 및 화학식 (Ic)의 적어도 1종의 화합물과 반응시킴으로써 수득된 폴리오르가노실록산에 관한 것이다:



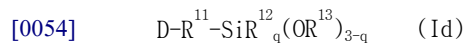
[0049] 여기서 R^{2a}는 화학식 (2a)의 기이며 R^{2b}는 화학식 (2b)의 기이고, 여기서 화학식 (Ib)의 화합물 및 화학식 (Ic)의 화합물의 질량 비는 95:5 내지 5:95, 바람직하게는 90:10 내지 10:90, 보다 바람직하게는 75:25 내지 25:75, 가장 바람직하게는 60:40 내지 40:60이고;

[0050] 여기서 C^a 및 C^b는 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A'와 반응하여 연결기 -A-를 생성하는 반응성 기이고;

[0051] m은 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

[0052] n은 독립적으로 1, 2 또는 3이며, 여기서 n + m의 합계는 화학식 (Ib)의 화합물의 경우에 최대 3이고, 화학식 (Ic)의 화합물의 경우에 3임.

[0053] 다양한 실시양태에서, 본 발명의 폴리오르가노실록산을 수득하기 위해 사용되는 촉매는 아미노실란, 예를 들어 화학식 (Id)의 화합물이거나, 그로 본질적으로 이루어지거나, 또는 그를 포함한다:



[0055] 여기서

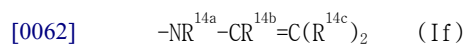
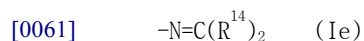
[0056] R¹¹은 헤테로원자가 임의로 개제된 알킬렌 기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬렌, 보다 바람직하게는 C₁ 또는 C₃ 알킬렌 이고;

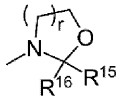
[0057] 각각의 R¹²는 독립적으로 수소, 할로겐, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0058] 각각의 R¹³은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0059] q는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

[0060] D는 화학식 (Ie), (If) 또는 (Ig)의 군으로부터 선택된 질소-함유 기이며:





(Ig)

[0063]

[0064]

여기서 각각의 R¹⁴는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0065]

각각의 R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0066]

r은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0067]

화학식 (Id)의 촉매의 사용으로 관련 기술분야에 공지된 통상의 촉매 화합물, 예컨대 공지된 아미노실란을 사용하여 제조된 폴리오르가노실록산과 비교하여 훨씬 더 높은 안정성을 갖는 폴리오르가노실록산을 제공할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 촉매는 또한 부반응 및 조기 소모에 덜 민감하다.

[0068]

또 다른 측면에서, 본 발명은 본 발명의 경화성 폴리오르가노실록산을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 적어도 1종의 접착 촉진제 및/또는 적어도 1종의 경화제를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 경화성 조성물은 본 발명의 경화성 폴리오르가노실록산, 적어도 1종의 접착 촉진제 및 적어도 1종의 경화제로 본질적으로 이루어진다.

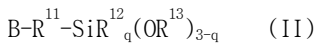
[0069]

따라서, 다양한 실시양태에서, 경화성 조성물은 (경화성 폴리오르가노실록산 (A) 이외에도) 하기를 포함한다:

[0070]

(B) 화학식 (II)의 적어도 1종의 캡핑된 접착 촉진제:

[0071]



[0072]

여기서

[0073]

R¹¹은 헤테로원자, 예컨대 O, N, S 또는 Si가 임의로 개재된 알킬렌 기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬렌, 보다 바람직하게는 C₁ 또는 C₃ 알킬렌이고;

[0074]

각각의 R¹²는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0075]

각각의 R¹³은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

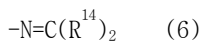
[0076]

q는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

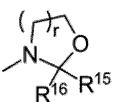
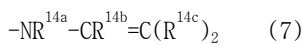
[0077]

B는 화학식 (6), (7), (8) 또는 (9)의 군으로부터 선택된 질소-함유 기이며:

[0078]



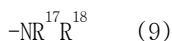
[0079]



(8)

[0080]

[0081]



[0082]

여기서 각각의 R¹⁴, R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

- [0083] r은 1, 2, 3 또는 4이고;
- [0084] R¹⁷은 -Si(R¹⁹)₃으로부터 선택되고;
- [0085] R¹⁸은 -Si(R¹⁹)₃, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지 환족 기 또는 그의 조합으로부터 선택되고;
- [0086] 각각의 R¹⁹는 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기 또는 그의 조합 으로부터 선택되거나; 또는 여기서 R¹⁷ 및 R¹⁸은 조합되어 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께 화학식 -Si(R¹⁹)₂-C₂₋₃ 알킬렌-Si(R¹⁹)₂-의 기를 형성한다.
- [0087] 다양한 실시양태에서, 경화성 조성물은 (경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 임의적으로 접착 촉진제 (B) 이외에 도): (C) 적어도 1종의 경화 촉매를 추가로 포함한다.
- [0088] 규소 원자에 결합된 이탈기로서 히드록시카르복실산 에스테르 또는 보다 적은 정도로 히드록시카르복실산 아미 드 및 C₂-C₄ 알콕시 기를 갖는 실릴 기로 말단캡핑된 폴리오르가노실록산 및 수분/물과의 접촉 시에만 유리되는 보호된 아미노 관능기를 또한 임의적으로 갖는 접착 촉진제의 조합은 경화성 조성물이 매우 높은 저장 안정성을 가지며, 대기중 수분의 존재 하에 실온 (23℃)에서도 적용 후에 충분한 속도로 신뢰할 수 있게 경화되도록 보장 한다.
- [0089] 추가로, 본 발명은 접착, 실링 또는 코팅 재료로서의 본 발명의 경화성 조성물 또는 본 발명의 방법에 따라 제 조된 경화성 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0090] "경화성 조성물"은 물리적 또는 화학적 조치에 의해 경화가능한 물질 또는 다수의 물질의 혼합물인 것으로 이해 된다. 이와 관련하여, 이들 화학적 또는 물리적 조치는, 예를 들어, 에너지를 열, 광, 또는 다른 전자기 방사 선의 형태로 공급하는 것, 뿐만 아니라 단순히 대기중 수분, 물 또는 반응성 구성요소와 접촉시키는 것일 수 있 다. 이로써 조성물은 원래 상태에서부터 보다 높은 경도를 갖는 상태로 변화한다. 본 발명과 관련하여, "경화성"은 우세하게 화학식 (I)의 중결 실란 기의 축합 특성에 관한 것이다.
- [0091] 본 출원에서 올리고머 또는 중합체의 분자량이 언급된다면, 달리 명시되지 않는 한, 양은 수 평균 분자량이 아 니라 중량 평균 분자량, 즉, M_w 값을 지칭한다. 분자량은, 바람직하게는 35℃에서 DIN 55672-1:2007-08에 따라 용리액으로서 테트라히드로푸란 (THF)을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정된다. 단량체성 화합물의 분자량은 각각의 분자식 및 개별 원자의 기지의 분자량에 기반하여 계산된다.
- [0092] 본원에 사용된 "적어도 하나"는 1 이상, 즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 그 초과를 지칭한다. 성분과 관 련하여, 상기 용어는 분자의 절대 개수가 아니라 성분의 유형에 관한 것이다. 따라서, 예를 들어, "적어도 1종 의 중합체"는 적어도 1가지 유형의 중합체를 의미하며, 즉, 1가지 유형의 중합체 또는 다수의 상이한 중합체의 혼합물이 사용될 수 있다. 중량 데이터와 함께인 상기 용어는 조성물/혼합물에 함유된 주어진 유형의 모든 화 합물을 지칭하며, 즉, 조성물이 관련된 화합물의 주어진 양을 초과하여 이러한 유형의 다른 화합물을 함유하지 않는다.
- [0093] 본원에 기재된 조성물과 관련하여 제공된 모든 백분율 데이터는, 달리 명시적으로 지시되지 않는 한, 각각의 경 우에 관련된 혼합물을 기준으로 한 중량%를 지칭한다.
- [0094] 본원에 사용된 "본질적으로 이루어진"은 각각의 조성물이 대부분, 즉, 적어도 50 중량%, 예를 들어 적어도 60, 70 또는 80%의 언급된 구성요소, 예를 들어 경화성 조성물과 관련하여 열거된 구성요소 (A), (B) 및 (C) 및 임 의적으로 하기 기재된 바와 같은 충전제 및/또는 가소제로 구성된다는 것을 의미한다.
- [0095] 본원에 사용된 "알킬"은 직쇄 및 분지쇄 기를 포함한 포화 지방족 탄화수소를 지칭한다. 알킬 기는 바람직하게 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다 (본원에서 수치 범위, 예를 들어, "1-10"이 주어진다면, 이는 기, 이 경 우에는 알킬 기가 10개의 탄소 원자를 포함하여 그 이하로, 1개의 탄소 원자, 2개의 탄소 원자, 3개의 탄소 원 자 등을 가질 수 있다는 것을 의미함). 특히, 알킬은 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 중급 알킬, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸 등일 수 있다. 알킬 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이와 관련하여 사용된 "치환된"이란 알킬 기의

1개 이상의 탄소 원자 및/또는 수소 원자(들)가 헤테로원자 또는 관능기로 대체된 것을 의미한다. 수소 원자를 대체할 수 있는 관능기는 특히 =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -N(C₁₋₁₀ 알킬)₂, 예컨대 -N(CH₃)₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -COOH, -CONH₂, -OCN, -NCO, C₃₋₈ 시클로알킬, C₆₋₁₄ 아릴, 1 내지 4개의 고리 원자가 독립적으로 질소, 산소 또는 황인 5-10-원 헤테로아릴 고리, 및 1 내지 3개의 고리 원자가 독립적으로 질소, 산소 또는 황인 5-10-원 헤테로지환족 고리로부터 선택된다. 치환된 알킬은, 예를 들어, 알킬아릴 기를 포함한다. 1개 이상의 탄소 원자가 헤테로원자, 특히 O, S, N 및 Si로부터 선택된 것으로 대체된 헤테로알킬 기는 1개 이상의 탄소 원자를 헤테로원자로 대체함으로써 획득된다. 이러한 헤테로알킬 기의 예는, 비제한적으로, 메톡시메틸, 에톡시 에틸, 프로폭시프로필, 메톡시에틸, 이소펜톡시프로필, 에틸아미노에틸, 트리메톡시프로필실릴 등이다. 다양한 실시양태에서, 치환된 알킬은 -N(C₁₋₁₀ 알킬)₂, 바람직하게는 N,N-디메틸아미노 또는 N,N-디에틸아미노로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬, 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬, 예컨대 프로필을 포함한다. 특정한 실시양태에서, 화합물 (B)는, 바람직하게는 B가 화학식 (9)인 경우에, 치환된 알킬, 특히 -N(C₁₋₁₀ 알킬)₂, 바람직하게는 N,N-디메틸아미노 또는 N,N-디에틸아미노로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬, 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬, 예컨대 프로필인 R¹³ 모이어티를 포함한다.

[0096] 본원에 사용된 "알케닐"은 적어도 2개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진, 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기, 예를 들어, 에틸, 프로펜, 부텐 또는 펜텐 및 그의 구조 이성질체 예컨대 1- 또는 2-프로펜, 1-, 2- 또는 3-부텐 등을 지칭한다. 알케닐 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환된 경우에, 치환기는 알킬에 대해 상기 정의된 바와 같다. "알케닐옥시"는 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 알케닐 기를 지칭한다. 따라서, 각각의 용어는 에녹시 기, 예컨대 비닐 옥시 (H₂C=CH-O-)를 포함한다.

[0097] 본원에 사용된 "알킬닐"은 적어도 2개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진, 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기, 예를 들어, 에틸, 프로펜, 부텐 또는 펜텐 및 상기 기재된 바와 같은 그의 구조 이성질체를 지칭한다. 알킬닐 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환된 경우에, 치환기는 알킬에 대해 상기 정의된 바와 같다. "알킬닐옥시"는 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 알킬닐 기를 지칭한다.

[0098] 본원에 사용된 "시클로지방족 기" 또는 "시클로알킬 기"는 고리가 완전 공액 파이-전자계를 갖지 않는, 특히 3-8개의 탄소 원자의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 기 (공통의 탄소 원자를 갖는 다수의 고리), 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥세닐 등을 지칭한다. 시클로알킬 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이와 관련하여 사용된 "치환된"이란 시클로알킬 기의 1개 이상의 수소 원자가 관능기로 대체된 것을 의미한다. 수소 원자를 대체할 수 있는 관능기는 특히 =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -COOH, -CONH₂, -OCN, -NCO, C₁₋₁₀ 알킬 또는 알콕시, C₂₋₁₀ 알케닐, C₂₋₁₀ 알킬, C₃₋₈ 시클로알킬, C₆₋₁₄ 아릴, 1 내지 4개의 고리 원자가 독립적으로 질소, 산소 또는 황인 5-10-원 헤테로아릴 고리, 및 1 내지 3개의 고리 원자가 독립적으로 질소, 산소 또는 황인 5-10-원 헤테로지환족 고리로부터 선택된다. "시클로알킬옥시"는 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 시클로알킬 기를 지칭한다.

[0099] 본원에 사용된 "아릴"은 완전 공액 파이-전자계를 갖는, 특히 6 내지 14개의 탄소 고리 원자의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 기 (즉, 공통의 이웃한 탄소 원자를 갖는 고리)를 지칭한다. 아릴 기의 예는 페닐, 나프탈레닐 및 안트라세닐이다. 아릴 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환된 경우에, 치환기는 시클로알킬에 대해 상기 정의된 바와 같다. "아릴옥시"는 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 아릴 기를 지칭한다.

[0100] 본원에 사용된 "헤테로아릴" 기는 1, 2, 3 또는 4개의 고리 원자가 질소, 산소 또는 황이며 그 나머지가 탄소인, 특히 5 내지 10개의 고리 원자를 갖는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 (즉, 인접한 고리 원자 쌍을 공유하는 고리) 방향족 고리를 지칭한다. 헤테로아릴 기의 예는 피리딜, 피롤릴, 푸릴, 티에닐, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 피라졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-트리아지닐, 1,2,3-트리아지닐, 벤조푸릴, 이소벤조푸릴, 벤조티에닐, 벤조트리아졸릴, 이소벤조티에닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 3H-인돌릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조사졸릴, 퀴놀리진, 퀴나졸리닐, 프탈라지닐, 퀴놀살리닐, 신놀리닐, 나프티리디닐, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 테트라졸릴, 5,6,7,8-테트라히드로퀴놀릴, 5,6,7,8-테

트라히드로이소퀴놀릴, 퓨리닐, 프테리디닐, 피리디닐, 피리미디닐, 카르바졸릴, 크산테닐 또는 벤조퀴놀릴이다. 헤테로아릴 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환된 경우에, 치환기는 시클로알킬에 대해 상기 정의된 바와 같다. 본원에 사용된 "(헤테로)아릴"은 본원에 정의된 바와 같은 아릴 및 헤테로아릴 기 둘 다를 지칭한다. "헤테로아릴옥시"는 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 헤테로아릴 기를 지칭한다.

[0101] 본원에 사용된 "헤테로지환족 기" 또는 "헤테로시클로알킬 기"는 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자를 1, 2 또는 3개 함유하며, 여기서 나머지 고리 원자는 탄소인, 5 내지 10개의 고리 원자를 갖는 모노시클릭 또는 융합된 고리를 지칭한다. "헤테로시클로알케닐" 기는 추가적으로 1개 이상의 이중 결합을 함유한다. 그러나, 고리는 완전 공액 파이-전자계를 갖지 않는다. 헤테로지환족 기의 예는 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 이미다졸리딘, 테트라히드로피리다진, 테트라히드로푸란, 티오모르폴린, 테트라히드로피리딘 등이다. 헤테로시클로알킬 기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 이들이 치환된 경우에, 치환기는 시클로알킬에 대해 상기 정의된 바와 같다. "헤테로지환족"은 분자의 나머지에 -O-를 통해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 헤테로지환족 기를 지칭한다.

[0102] 본 발명의 화학식 (I)의 실란 기로 말단캡핑된 경화성 폴리오르가노실록산은 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A', 바람직하게는 히드록시 기를 갖는 적어도 1종의 폴리오르가노실록산 (Ia)를 제공함으로써 수득 가능하다. 바람직하게는, 폴리오르가노실록산은 규소 원자에 결합된 적어도 2개의 이러한 반응성 기 A', 바람직하게는 히드록시 기를 갖는다. 추가로, 반응성 기(들)는 종결 규소 원자에 결합되는 것이 바람직하다. 폴리오르가노실록산이 분지형인 경우에, 이는 바람직하게는 각각의 말단에 반응성 기 A'를 갖는다. 따라서, 본 발명이 단지 하나의 말단에 화학식 (I)의 실란 기를 갖는 중합체도 포괄하지만, 모든 중합체 쇠 말단이 상기 기에 의해 말단캡핑되는 것이 바람직하며, 즉, 이로써 선형 중합체는 2개의 종결 실란 기를 갖게 될 것이다. 중합체가 분지형인 경우에, 각각의 말단이 화학식 (I)의 기로 말단캡핑되는 것이 바람직하다.

[0103] 바람직하게는, 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A', 바람직하게는 적어도 1개의 히드록시 기를 갖는 폴리오르가노실록산은 폴리디오르가노실록산, 바람직하게는 폴리디메틸실록산이다.

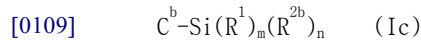
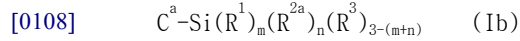
[0104] 따라서, 바람직하게는, α , ω -디히드록시-종결된 폴리디오르가노실록산, 특히 α , ω -디히드록시-종결된 폴리디메틸실록산이 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A'를 갖는 폴리오르가노실록산 (Ia)로서 사용된다. 특히 바람직한 것은 25°C에서 5000 내지 120,000 cSt, 특히 10,000 내지 100,000 cSt, 특히 바람직하게는 50,000 내지 90,000 cSt의 동점도를 갖는 α , ω -디히드록시-종결된 폴리디메틸실록산이다.

[0105] 본 발명의 경화성 폴리오르가노실록산은 다양한 상이한 연결기 A를 통해 화학식 (I)의 종결 기에 연결될 수 있다. 다양한 실시양태에서, A는 직접 공유 결합, -O-, 옥시알킬렌, 예컨대 -O-CH₂- 또는 -O-(CH₂)₃-, 또는 실록산-알킬렌으로부터 선택된 선형 또는 분지형 2가 기, 바람직하게는 화학식 -(CH₂)₁₋₁₀-(Si(Alk)₂-O-Si(Alk)₂)₁₋₁₀-(CH₂)₁₋₁₀의 것 또는 그의 유도체 (여기서 Alk는 C₁₋₁₀ 알킬, 바람직하게는 메틸임)이다. A가 화학식 -(CH₂)₁₋₁₀-(Si(Alk)₂-O-Si(Alk)₂)₁₋₁₀-(CH₂)₁₋₁₀의 실록산-알킬렌인 경우에, 이는 바람직하게는 -(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-로부터 선택된다.

[0106] 대안적으로, 다양한 실시양태에서, 본 발명의 경화성 폴리오르가노실록산은 -O-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)O-, -NH-C(=O)-NH-, -NR'-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-NR'-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -C(=O)-O-, -O-C(-O)-, -O-C(=O)-O-, -S-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-S-, -C(=O)-S-, -S-C(=O)-, -S-C(=O)-S-, -C(=O)-, -S-, -O-, 및 -NR'-로부터 선택된 모이어티를 통해 화학식 (I)의 종결 기에 연결될 수 있으며, 여기서 R'는 수소, 또는 할로젠으로 임의로 치환된 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 모이어티, 바람직하게는 C₁-C₂ 알킬 또는 수소일 수 있다. 이러한 실시양태에서, A는 헤테로원자가 임의로 개재되며 치환될 수 있는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌 기, 바람직하게는 -CH₂- 또는 -(CH₂)₃-에 임의로 추가로 연결된 상기 언급된 기로 이루어질 수 있다. 이러한 알킬렌 기가 존재하는 경우에, 알킬렌 기는 화학식 (I)의 종결 기의 규소 원자에 연결되면서, 상기 열거된 관능기는 중합체 쇠의 종결 규소 원자에 연결되도록 하는 배향이 이루어지며, 즉, 전체 링커 -A-는 -O-C(=O)-NH-C₁₋₁₀ 알킬렌- 또는 -O-C₁₋₁₀ 알킬렌-일 수 있다.

[0107] 본 발명의 폴리오르가노실록산을 수득하기 위해, 적어도 1개의 반응성 기 A'를 갖는 상기 폴리오르가노실록산 (Ia)는 목적하는 경화성 중합체를 생성하는 적합한 실란 캡핑제와 반응될 수 있다. 일반적으로, 상기 가교제는

화학식 (Ib) 및 (Ic)의 실란의 혼합물이다:



[0110] 여기서 R^{2a} 는 화학식 (2a)의 기이며 R^{2b} 는 화학식 (2b)의 기이고, 여기서 화학식 (Ib)의 화합물 및 화학식 (Ic)의 화합물의 질량 비는 95:5 내지 5:95, 바람직하게는 90:10 내지 10:90, 보다 바람직하게는 75:25 내지 25:75, 가장 바람직하게는 60:40 내지 40:60이고;

[0111] 여기서 C^a 및 C^b 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합된 적어도 1개의 반응성 기 A'와 반응하여 연결기 -A-를 생성하는 반응성 기이고;

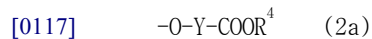
[0112] m은 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

[0113] n은 독립적으로 1, 2 또는 3이며, 여기서 n + m의 합계는 화학식 (Ib)의 화합물의 경우에 최대 3이고, 화학식 (Ic)의 화합물의 경우에 3이다.

[0114] 상기 주어진 화학식 (Ib) 및 (Ic)의 화합물의 질량 비는 생성된 폴리오르가노실록산이 화학식 (2a) 및 (2b)의 R^2 모이어티를 갖는 종결 기를 포함하도록 보장한다. 이들 상이한 R^2 모이어티가 상이한 종결 기 상에 존재할 수도 있지만 (바람직하게는 화학식 (I)의 적어도 2개의 종결 기를 갖는 폴리오르가노실록산), 종결 기 사이에 발생하는 에스테르교환 반응이 동일한 Si 원자 상에 화학식 (2a) 및 (2b)의 R^2 모이어티를 포함하는 종결 기를 소정의 백분율로 생성할 수도 있다.

[0115] 다양한 실시양태에서, 반응성 기 C^a 는 이탈기, 바람직하게는 R^2 또는 R^3 과 동일한 이탈기일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, C^a 는 폴리오르가노실록산 (Ia)의 종결 반응성 기 A'와 반응 시 링커 기 -A-를 생성하는 이탈기이다.

[0116] 다양한 실시양태에서, C^a 는 화학식 (2a)의 기이다:



[0118] 여기서 Y 및 R^4 는 상기 정의된 바와 같다.

[0119] 그의 다양한 실시양태에서, Y는 4 내지 14개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 (헤테로)방향족 기, 치환 또는 비치환된, 포화 또는 부분 불포화 4- 내지 14-원 (헤테로)시클릭 기 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이고;

[0120] R^4 는 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합이고;

[0121] 각각의 R^5 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

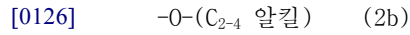
[0122] o는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수, 보다 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0123] C^a 가 화학식 (2a)의 기인 다양한 실시양태에서, R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타낸다. 일부 실시양태에서, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르, 예컨대 에틸카르복시메틸이다.

[0124] 따라서, C^a 는 히드록시카르복실산 에스테르, 예컨대 락테이트, 말레이트 또는 살리실레이트로부터 유래된 기일

수 있다. C^a의 이러한 실시양태에서, Y는 CHCH₃ 또는 CHCH₂COOR⁴ 또는 1,2-페닐렌 (C₆H₄)이고, R⁴는 알킬, 바람직하게는 에틸 또는 메틸, 보다 바람직하게는 에틸이다. 이러한 실시양태에서, 반응성 기 A'와의 반응 시, 락테이트, 말레이트 또는 살리실레이트 기는 -A-로 대체된다.

[0125] 다양한 실시양태에서, 반응성 기 C^b는 이탈기, 바람직하게는 화학식 (2b)의 이탈기일 수 있다:

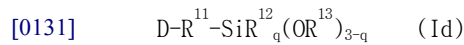


[0127] 여기서 C₂₋₄ 알킬은 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 에틸이다.

[0128] 다양한 실시양태에서, A'는 친핵성 기, 바람직하게는 히드록시이다. A'가 히드록시인 경우에, C^a 및/또는 C^b는 A'와의 반응 시, 기 -O-가 형성되도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0129] 일반적으로, 적합한 (축합) 반응이 공지되어 있으며, 또한 말단캡핑이라고도 칭해진다. 본 발명에 따르면, 이들은 축매의 존재 하에 수행될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 이러한 축매는 화학식 (Id)의 특정한 축매일 수 있으며, 여기서 축매는 폴리오르가노실록산을 동시에 경화시키지 않으면서 선택적으로 말단캡핑을 매개하는 것이다.

[0130] 상기 축매는 화학식 (Id)의 화합물일 수 있다:



[0132] 여기서

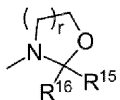
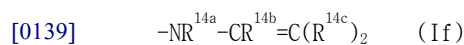
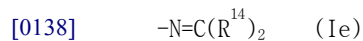
[0133] R¹¹은 헤테로원자가 임의로 개재된 알킬렌 기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬렌, 보다 바람직하게는 C₁ 또는 C₃ 알킬렌 이고;

[0134] 각각의 R¹²는 독립적으로 수소, 할로겐, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0135] 각각의 R¹³은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0136] q는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

[0137] D는 화학식 (Ie), (If) 또는 (Ig)의 군으로부터 선택된 질소-함유 기이며:



[0140] (Ig)

[0141] 여기서 각각의 R¹⁴는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0142] 각각의 R^{14a}, R^{14b}, R^{14c}, R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0143] r은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0144] 다양한 실시양태에서, 축매 (Id)는 q가 0 또는 1, 바람직하게는 0인 화합물이다.

- [0145] R^{13} 은 비치환된 알킬 기, 바람직하게는 C_{1-3} 알킬 기, 보다 바람직하게는 메틸 또는 에틸일 수 있다.
- [0146] 상기 촉매의 다양한 실시양태에서, R^{11} 은 분지형 또는 선형일 수 있는 C_1 내지 C_6 알킬렌, 바람직하게는 C_1 또는 C_3 알킬렌, 보다 바람직하게는 프로필렌이다.
- [0147] 다양한 실시양태에서, D는 화학식 (Ie)의 기이며, 하나의 R^{14} 는 수소이고 다른 하나는 비치환된 알킬, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸, 예컨대 이소프로필 및 이소부틸이다.
- [0148] 다양한 다른 실시양태에서, D는 화학식 (If)의 기이며, 각각의 R^{14b} 및 R^{14c} 는 수소 또는 비치환된 알킬, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸, 예컨대 이소프로필 및 이소부틸이다. 이러한 실시양태에서, R^{14a} 는 수소일 수 있다. R^{14a} , R^{14b} 및 R^{14c} 중 어느 것도 수소가 아닌 경우에는, 이들 잔기 중 적어도 하나가 그것이 부착되어 있는 탄소/질소 원자에 대해 알파-위치에서 CH 모이어티를 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0149] 다양한 실시양태에서, 화학식 (Ie)의 기에서의 R^{14} 가 둘 다 수소가 아닌 경우에는, 적어도 하나의 R^{14} 가 그것이 부착되어 있는 탄소 원자에 대해 알파-위치에서 C-H 모이어티를 포함한다.
- [0150] 다양한 실시양태에서, 화학식 (Ig)의 기에서의 r은 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 1 또는 2이다.
- [0151] 촉매 (Id)는 화학식 (I)의 목적하는 폴리오르가노실록산의 적절한 형성을 보장하기에 적합한 임의의 양으로 사용될 수 있다. 전형적인 양은 폴리오르가노실록산 (Ia) 및 화학식 (Ib) 및 (Ic)의 화합물의 총량에 대해 0.05 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 또는 0.2 내지 0.8 중량%의 범위이다.
- [0152] 임의적으로 화학식 (Id)의 촉매의 존재 하에, 폴리오르가노실록산 (Ia)를 화학식 (Ib) 및 (Ic)의 화합물과 반응 시킴으로써 수득되는 말단캡핑된 경화성 폴리오르가노실록산의 다양한 실시양태가 하기에서 기재된다.
- [0153] 화학식 (I)의 말단캡핑 기의 다양한 실시양태에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기; 치환 또는 비치환된 시클로지방족 기 또는 아릴 기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로지환족 기 또는 헤테로아릴 기를 나타낸다. 대안적으로 또는 추가적으로, 1개 이상의 R^1 은 수소, 할로젠, 아미노, 옥시미노, 알케닐옥시, 알킬닐옥시, 시클로지방족-O-, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 헤테로지환족옥시, 아실, 아실옥시 또는 그의 조합을 나타낼 수 있다.
- [0154] 다양한 실시양태에서, 각각의 R^1 은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 특히 페닐, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시 기, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시 기, 바람직하게는 아세톡시, 옥시미노, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 또는 아미노를 나타낸다.
- [0155] 구체적 실시양태에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 메틸, 비닐 또는 페닐을 나타내고, 특히 바람직한 것은 메틸 및 비닐이다.
- [0156] 화학식 (I)에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 화학식 (2a) 또는 (2b)의 기를 나타낸다:
- [0157] $-O-Y-COOR^4$ (2a)
- [0158] $-O-(C_{2-4} \text{ 알킬})$ (2b)
- [0159] 여기서
- [0160] Y는 4 내지 14개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 (헤테로)방향족 기, 치환 또는 비치환된, 포화 또는 부분 불포화 4- 내지 14-원 (헤테로)시클릭 기 또는 $-(C(R^5)_2)_n-$ 이고;
- [0161] R^4 는 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알킬닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의

조합이고;

[0162] 각각의 R^5 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0163] o는 1 내지 10의 정수이고;

[0164] C_{2-4} 알킬은 에틸, 프로필 또는 부틸, 바람직하게는 에틸, n-프로필 또는 n-부틸, 보다 바람직하게는 에틸이다.

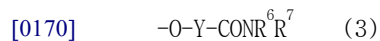
[0165] 다양한 실시양태에서, 화학식 (I)의 주어진 종결 기의 적어도 1개의 또는 모든 R^2 는 서로 독립적으로 화학식 (2a)의 기를 나타내며, 여기서 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타낸다. 일부 실시양태에서, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르, 예컨대 에틸카르복시메틸이다.

[0166] 다양한 실시양태에서, 화학식 (I)의 주어진 종결 기의 적어도 1개의 또는 모든 R^2 는 서로 독립적으로 락트산 에스테르, 바람직하게는 에틸 에스테르, 또는 말산 모노- 또는 디에스테르, 바람직하게는 모노- 또는 디에틸 에스테르를 나타낸다.

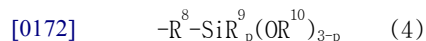
[0167] 다른 실시양태에서, 화학식 (I)의 주어진 종결 기의 적어도 1개의 또는 모든 R^2 는 살리실산으로부터 유래되며, 즉, Y가 1,2-페닐렌이다. 살리실산 잔기는 에스테르, 예를 들어 메틸 또는 에틸 에스테르, 바람직하게는 에틸 에스테르이다.

[0168] 다양한 실시양태에서, 화학식 (I)의 주어진 종결 기의 적어도 1개의 또는 모든 R^2 는 서로 독립적으로 화학식 (2b)의 기를 나타내며, 여기서 화학식 (2b)의 기는 바람직하게는 에톡시이다.

[0169] 다양한 실시양태에서, 각각의 R^3 은 서로 독립적으로 화학식 (3)의 기를 나타낸다:



[0171] 다양한 실시양태에서, Y는 상기 정의된 바와 같고; R^6 은 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지방족 기 또는 그의 조합 또는 R^7 로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^7 은 화학식 (4)의 기이고:



[0173] 여기서

[0174] R^8 은 헤테로원자, 예컨대 O, N, S 또는 Si가 임의로 개재된 알킬렌 기, 바람직하게는 C1-10 또는 C1-8 알킬렌 기, 보다 바람직하게는 C1-C3 알킬렌 기, 가장 바람직하게는 메틸렌 (CH_2) 또는 프로필렌 ($(CH_2)_3$) 기이고;

[0175] 각각의 R^9 는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지방족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0176] 각각의 R^{10} 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기, 바람직하게는 비치환된 저급 알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 에틸로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0177] 각각의 p는 독립적으로 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0을 나타낸다.

[0178] 다양한 실시양태에서, 화학식 (3)의 기에서의 Y는 화학식 (2a)의 기에 대해 상기 정의된 바와 같으며, 즉, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환

된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르, 예컨대 에틸카르복시메틸이다.

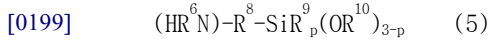
- [0179] 다양한 실시양태에서, R^6 은 바람직하게는 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 기, 보다 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 또는 수소를 나타낸다.
- [0180] 다양한 실시양태에서, R^8 은 바람직하게는 화학식 $-(CH_2)_{1-8}-$, 보다 바람직하게는 $-(CH_2)_{1-5}-$, 보다 더 바람직하게는 $-(CH_2)_{1-3}-$, 가장 바람직하게는 $-CH_2-$ 또는 $-(CH_2)_3-$ 의 알킬렌 기이다.
- [0181] 다양한 실시양태에서, 바람직하게는 각각의 R^9 는 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타낸다.
- [0182] 다양한 실시양태에서, 바람직하게는 각각의 R^{10} 은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 가장 바람직하게는 메틸을 나타낸다.
- [0183] 바람직하게는 각각의 R^3 은 서로 독립적으로 화학식 (3)의 기를 나타내며, 여기서 Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르이고, R^6 은 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기를 나타내고, R^7 은 화학식 (4)의 기를 나타내며, 여기서 R^8 은 C1-10 알킬렌 기, 바람직하게는 C1 또는 C3 알킬렌 기이고, 각각의 R^9 는 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, 각각의 R^{10} 은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고; p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이다.
- [0184] 다양한 실시양태에서, 화학식 (1)에서의 n 및 m은 n + m의 합계가 3이 되도록 선택된다. 다양한 실시양태에서, n은 2 또는 3, 바람직하게는 2일 수 있다. 다양한 실시양태에서, n은 2 또는 3일 수 있으며 m은 0 또는 1일 수 있고, 바람직하게는 n은 2이며 m은 1이다.
- [0185] $m + n = 3$ 인 실시양태에서, 화학식 (1)의 실란 기는 R^3 기를 함유하지 않으며, 즉, 히드록시카르복실산 아미드 기를 함유하지 않는다.
- [0186] 다양한 실시양태에서, 폴리오르가노실록산은 하기를 포함한다:
- [0187] (a) m이 0이며 n이 3이거나 또는 m이 1이며 n이 2인, 바람직하게는 m이 1이며 n이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기로서, 여기서
- [0188] 각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 특히 페닐, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시 기, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시 기, 바람직하게는 아세톡시, 옥시미노, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 또는 아미노를 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 비닐이고;
- [0189] 적어도 1개의, 바람직하게는 2개의 또는 모든 R^2 가 화학식 (2a)의 기를 나타내며, 여기서 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원

자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르이고, 여기서 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2a)의 기가 아니라면, 화학식 (2b)의 기, 바람직하게는 에톡시를 나타내는 것; 및

- [0190] (b) m이 0이며 n이 3이거나 또는 m이 1이며 n이 2인, 바람직하게는 m이 1이며 n이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기로서, 여기서
- [0191] 각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 특히 페닐, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴옥시 기, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아실옥시 기, 바람직하게는 아세톡시, 옥시미노, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 또는 아미노를 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 비닐이고;
- [0192] 적어도 1개의, 바람직하게는 2개의 또는 모든 R^2 가 화학식 (2b)의 기, 바람직하게는 에톡시를 나타내고, 여기서 적어도 1개의 R^2 가 화학식 (2b)의 기가 아니라면, 화학식 (2a)의 기를 나타내며, 여기서 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르인 것.
- [0193] 다양한 실시양태에서, 폴리오르가노실록산은 하기를 포함한다:
- [0194] (a) m이 0이며 n이 3이거나 또는 m이 1이며 n이 2인, 바람직하게는 m이 1이며 n이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 제1 종결 기로서, 여기서 각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴을 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 메틸, 에틸 또는 비닐이고; 모든 R^2 가 화학식 (2a)의 기를 나타내며, 여기서 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고, Y는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 방향족 기, 바람직하게는 1,2-페닐렌, 또는 $-(C(R^5)_2)_o-$ 이며, 여기서 o는 1이고, R^5 기 중 하나는 수소이고, 제2의 R^5 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 카르복시메틸 또는 그의 (알킬) 에스테르인 것; 및
- [0195] (b) m이 0이며 n이 3이거나 또는 m이 1이며 n이 2인, 바람직하게는 m이 1이며 n이 2인 화학식 (I)의 적어도 1개의 제2 종결 기로서, 여기서 각각의 R^1 이 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 특히 비닐 또는 알릴을 나타내고, 가장 바람직하게는 R^1 이 메틸, 에틸 또는 비닐이고; 모든 R^2 가 화학식 (2b)의 기, 바람직하게는 에톡시를 나타내는 것.
- [0196] 화학식 (I)의 적어도 1개의 종결 기가 화학식 (2a)를 갖는 R^2 잔기만을 포함하고, 동일하거나 상이한 폴리오르가노실록산 상의 화학식 (I)의 1개의 다른 종결 기가 화학식 (2b)를 갖는 R^2 잔기만을 포함하는 상기 언급된 실시양태에서, 이러한 폴리오르가노실록산은 화학식 (Ib) 및 (Ic)의 가교제의 혼합물을 사용함으로써 수득가능하다. 그러나, 다양한 실시양태에서, 이러한 폴리오르가노실록산은 화학식 (2a) 및 (2b)의 R^2 기를 포함하는 화학식 (I)의 종결 기를 유도하는 에스테르교환 반응을 겪을 수 있다.
- [0197] 다양한 실시양태에서, 화학식 (I)의 바람직한 실란 기는 메틸 비스(에틸 락테이토)실란, 에틸 비스(에틸 락테이토)실란, 페닐 비스(에틸 락테이토)실란, 비닐 비스(에틸 락테이토)실란, 트리(에틸 락테이토)실란, 메틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 에틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 페닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 비닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 트리(에틸 살리실레이트)실란, 메틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 에틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 페닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 비닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 트리(디에틸 말레이토)실란 및 그의 혼합물로부터 선택된다. 화학식 (I)의 추가의 바람직한 실란 기는 메틸 디에톡시실란, 에틸 디에톡시실란, 페닐 디에톡시실란, 비닐 디에톡시실란, 트리에톡시실란 및 그의 혼합물로부터 선택된다. 추가의 실시양

태에서, 화학식 (I)의 실란 기는 메틸 에틸 락테이트 에톡시 실란, 에틸 에틸 락테이트 에톡시 실란, 페닐 에틸 락테이트 에톡시 실란, 비닐 에틸 락테이트 에톡시 실란, 비스(에틸 락테이트) 에톡시 실란, 메틸 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 에틸 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 페닐 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 비닐 에틸 살리실레이트 에톡시 실란, 비스(에틸 살리실레이트) 에톡시 실란, 메틸 디에틸 말레이토 에톡시 실란, 에틸 디에틸 말레이토 에톡시 실란, 페닐 디에틸 말레이토 에톡시 실란, 비닐 디에틸 말레이토 에톡시 실란, 비스(디에틸 말레이토) 에톡시 실란 및 그의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 폴리오르가노실록산은 화학식 (I)의 적어도 2개의 종결 기를 포함하고, 화학식 (I)의 종결 기에서의 기 $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{R}^2)_n(\text{R}^3)_{3-(m+n)}$ 은 상기 열거된 것들로부터 선택된 적어도 2개의 기를 포함한다.

[0198] 추가의 실시양태에서, 화학식 (I)에서의 n 및 m은 n + m의 합계가 2가 되도록 선택된다. 이러한 경우에, 화학식 (I)의 실란은 적어도 1개의 R^3 기, 즉, 적어도 1개의 히드록시카르복실산 아마이드 기를 함유한다. 이러한 경우에, 화학식 (I)의 바람직한 실란은 메틸 비스(에틸 락테이트)실란, 에틸 비스(에틸 락테이트)실란, 페닐 비스(에틸 락테이트)실란, 비닐 비스(에틸 락테이트)실란, 트리(에틸 락테이트)실란, 메틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 에틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 페닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 비닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 트리(에틸 살리실레이트)실란, 메틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 에틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 페닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 비닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 트리(디에틸 말레이토)실란 및 그의 혼합물 또는 상기 열거된 히드록시카르복실산 기를 포함하는 다른 기의 화학식 (5)의 아민으로의 선택적 아마이드화에 의해 수득된 화합물로부터 선택된다:



[0200] 여기서

[0201] p , R^6 , R^8 , R^9 및 R^{10} 은 각각의 경우에 서로 독립적으로 상기 언급된 일반적인, 바람직한, 특히 바람직한 의미를 갖는다. 특히 바람직하게는, 이는 메틸 비스(에틸 락테이트)실란, 에틸 비스(에틸 락테이트)실란, 페닐 비스(에틸 락테이트)실란, 비닐 비스(에틸 락테이트)실란, 트리(에틸 락테이트)실란, 메틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 에틸 비스(에틸 살리실레이트)실란, 페닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 비닐 비스(에틸 살리실레이트)실란, 트리(에틸 살리실레이트)실란, 메틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 에틸 비스(디에틸 말레이토)실란, 페닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 비닐 비스(디에틸 말레이토)실란, 트리(디에틸 말레이토)실란 및 그의 혼합물의 3-아미노프로필트리에톡시실란 및/또는 3-아미노프로필트리에톡시실란으로의 아마이드화 생성물에 관한 것이다.

[0202] 다양한 실시양태에서, 본 발명의 경화성 조성물은, 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 32 내지 97 중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 40 내지 70 중량%의 양으로 폴리오르가노실록산 (A)를 함유한다. 폴리오르가노실록산의 혼합물이 사용된다면, 상기 양은 조성물 중 폴리오르가노실록산의 총량을 나타낸다. 이러한 혼합물이 사용된다면, 폴리오르가노실록산 중 1종만이 본 발명의 폴리오르가노실록산일 수 있다. 그러나, 조성물에 사용된 폴리오르가노실록산의 본질적으로 전체가, 즉, 적어도 50 wt.-%, 바람직하게는 적어도 70 또는 80 wt.-%가 본원에 기재된 것들인 것이 바람직하다.

[0203] 경화성 조성물은 구성요소 (B)로서 적어도 1종의 접착 촉진제를 함유할 수 있다. 폴리오르가노실록산 조성물을 위해 유용한 접착 촉진제는 관련 기술분야에 공지되어 있으며, 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 그의 통상의 일반 지식에 기초하여 일상적 고찰을 통해 선택될 수 있다.

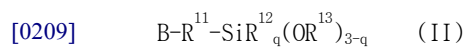
[0204] 본원에 기재된 조성물은 약 20 중량% 이하의 통상의 접착 촉진제 (접착제)를 함유할 수 있다. 예를 들어, 수지, 테르펜 올리고머, 쿠마론/인덴 수지, 지방족 석유화학 수지 및 개질된 페놀 수지가 접착 촉진제로서 적합하다. 본 발명과 관련하여, 예를 들어, 테르펜, 주로 α - 또는 β -피넨, 디펜텐 또는 리모넨의 중합에 의해 수득될 수 있는 것과 같은 탄화수소 수지가 적합하다. 이들 단량체는 일반적으로 프리텔-크라프츠 촉매를 사용한다. 개시에 의해 양이온 중합된다. 테르펜 수지는 또한, 예를 들어, 테르펜 및 다른 단량체, 예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, 이소프렌 등의 공중합체를 포함한다. 상기 언급된 수지는, 예를 들어, 접착 접착제 및 코팅 재료를 위한 접착 촉진제로서 사용된다. 또한, 테르펜 또는 로진에 대한 페놀의 산-촉매된 부가에 의해 제조된 테르펜-페놀 수지가 적합하다. 테르펜-페놀 수지는 대부분의 유기 용매 및 오일에 가용성이며, 다른 수지, 왁스 및 천연 고무와 혼화성이다. 본 발명과 관련하여 상기 언급된 의미에서의 첨가제로서 로진 수지 및 그의 유도체, 예를 들어, 그의 에스테르가 또한 적합하다.

[0205] 실란 접착 촉진제, 특히 (추가)의 관능기 예컨대, 예를 들어, 아미노 기, 메르캅토 기, 에폭시 기, 카르복실 기, 비닐 기, 이소시아네이트 기, 이소시아누레이트 기 또는 할로젠을 갖는 알콕시실란이 또한 적합하다. 그의 예는 γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리에톡시실란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, β -카르복시에틸트리에톡시실란, β -카르복시에틸페닐비스(2-메톡시에톡시)실란, N- β -(카르복시메틸)아미노에틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ -아크로일옥시프로필메틸트리에톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란, γ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 트리스(트리메톡시실릴)이소시아누레이트 및 γ -클로로프로필트리메톡시실란이다.

[0206] 다양한 실시양태에서, 접착 촉진제는 아미노실란으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 아미노메틸트리메톡시실란, 아미노메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, (N-2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, (N-2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리메톡시실란, 페닐아미노메틸트리메톡시실란, (N-2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-피페라지닐프로필메틸디메톡시실란, 3-(N,N-디메틸아미노프로필)아미노프로필메틸디메톡시실란, 트리[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민, 트리[(3-트리메톡시실릴)프로필]아민 및 그의 올리고머, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디메틸아미노)메틸트리메톡시실란, (N,N-디메틸아미노)메틸트리에톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디에틸아미노)메틸트리메톡시실란, (N,N-디에틸아미노)메틸트리에톡시실란, 비스(3-트리메톡시실릴)프로필아민, 비스(3-트리에톡시실릴)프로필아민, 4-아미노-3,3-디메틸부틸트리메톡시 실란 및 4-아미노-3,3-디메틸부틸트리에톡시 실란 및 그의 혼합물, 특히 바람직하게는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 아미노메틸트리에톡시실란, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디메틸아미노)메틸트리에톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디에틸아미노)메틸트리에톡시실란, 4-아미노-3,3-디메틸부틸트리에톡시 실란 및 비스(3-트리에톡시실릴)프로필아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0207] 다양한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 상기 기재된 바와 같은 적어도 1종의 아미노실란, 특히 3급 아미노실란 중 1종을 포함한다. 본원에 사용된 "3급 아미노실란"은 아미노 기의 질소 원자가 3개의 비-수소 잔기에 공유 연결되어 있는 아미노실란을 지칭한다. 다양한 실시양태에서, 아미노실란은 트리[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민 및 그의 올리고머, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디메틸아미노)메틸트리에톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디에틸아미노)메틸트리메톡시실란, 비스(3-트리에톡시실릴)프로필아민 및 그의 혼합물, 특히 바람직하게는 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리에톡시실란, (N,N-디메틸아미노)메틸트리에톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필트리에톡시실란 및 (N,N-디에틸아미노)메틸트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0208] 다양한 바람직한 실시양태에서, 사용되는 접착 촉진제는 화학식 (II)의 캡핑된 접착 촉진제일 수 있다:



[0210] 여기서

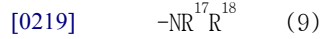
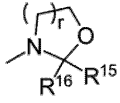
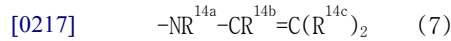
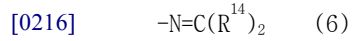
[0211] R^{11} 은 헤테로원자, 예컨대 O, N, S 또는 Si가 임의로 개재된 알킬렌 기, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬렌, 보다 바람직하게는 C_1 또는 C_3 알킬렌이고;

[0212] 각각의 R^{12} 는 독립적으로 수소, 할로젠, 아미노, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0213] 각각의 R^{13} 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아실 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 에틸로부터 선택되고;

[0214] q는 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

[0215] B는 화학식 (6), (7), (8) 또는 (9)의 군으로부터 선택된 질소-함유 기이며;



[0220] 여기서 각각의 R^{14} , R^{14a} , R^{14b} , R^{14c} , R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0221] r 은 1, 2, 3 또는 4이고;

[0222] R^{17} 은 $-\text{Si}(R^{19})_3$ 으로부터 선택되고;

[0223] R^{18} 은 $-\text{Si}(R^{19})_3$, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로지환족 기 또는 그의 조합으로부터 선택되고;

[0224] 각각의 R^{19} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로지방족 또는 아릴 기 또는 그의 조합으로부터 선택되거나; 또는 여기서 R^{17} 및 R^{18} 은 조합되어 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께 화학식 $-\text{Si}(R^{19})_2-C_{2-3}$ 알킬렌- $-\text{Si}(R^{19})_2$ -의 기를 형성한다.

[0225] 화학식 (II)의 화합물과 관련하여 용어 "블로킹된" 및 "캡핑된"은 본원에서 상호교환가능하게 사용된다. 게다가, 화학식 (II)의 화합물은 본원에서 블로킹된/캡핑된 접착 촉진제로서 지칭된다. 화학식 (II)의 화합물과 관련하여 본원에 사용된 "블로킹된"은 상기 화합물이 물 및/또는 산소와의 접촉 시에만 활성 화합물이 유리되도록 유도체화되어 있다는 사실을 나타낸다.

[0226] 다양한 실시양태에서, 화학식 (6)에서의 하나의 R^{14} 는 수소 또는 메틸, 바람직하게는 수소이고, 다른 하나의 R^{14} 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 기, 예컨대, 예를 들어, 이소부틸 또는 메틸, 또는 비치환된 아릴 기, 바람직하게는 페닐이다.

[0227] 다양한 실시양태에서, 화학식 (7)에서의 R^{14a} 및 R^{14b} 및 하나의 R^{14c} 는 수소 또는 메틸, 바람직하게는 수소이고, 다른 하나의 R^{14c} 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬 기, 또는 비치환된 아릴 기, 바람직하게는 페닐이다.

[0228] 다양한 실시양태에서, 화학식 (8)에서의 R^{15} 및 R^{16} 은 수소이다. 다른 실시양태에서, 하나는 수소이고, 다른 하나는 알킬, 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬, 예컨대 3-헵틸 또는 2-프로필, 15개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 알킬아릴, 예컨대 2-(1-(4-tert-부틸-페닐)프로필)이다. 또 다른 실시양태에서, 화학식 (8)에서의 R^{15} 및 R^{16} 은 둘 다 수소가 아니고, 바람직하게는 상기 언급된 기로부터 선택될 수 있다.

[0229] 화학식 (8)에서, r 은 바람직하게는 1 또는 2, 보다 바람직하게는 1이다.

[0230] 화학식 (9)에서, R^{17} 은 $-\text{Si}(R^{19})_3$ 이며, 각각의 R^{19} 는 바람직하게는 독립적으로 수소, 비치환된 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 예컨대 에틸 또는 메틸, 또는 알킬렌, 예컨대 비닐이다. R^{18} 은 바람직하게는 수소, $-\text{Si}(R^{19})_3$ 으로 치환된 알킬, 예컨대 프로필렌 또는 메틸렌, 또는 $-\text{Si}(R^{19})_3$, 바람직하게는 $-\text{Si}(R^{19})_3$ 이며, 여기서 각각의 R^{19} 는 독립적으로 비치환된 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸, 또는 대안적으로 알킬

렌, 예컨대 비닐이다. 일반적으로, 하나의 R¹⁹가 수소라면, 다른 하나의 R¹⁹기는 바람직하게는 수소가 아니다. R¹⁷의 바람직한 기는 -SiH(CH₃)₂, -Si(CH₃)₂(CH=CH)₂, -Si(CH₃)₂(C₆H₅), 및 -Si(CH₃)₃을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 이러한 실시양태에서, q는 0 또는 1일 수 있고, R¹¹은 프로필렌일 수 있고, R¹²는, 존재하는 경우에, 메틸일 수 있고, R¹³은 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 에틸일 수 있다.

[0231] 다른 바람직한 실시양태에서, R¹⁷ 및 R¹⁸은 조합되어 이들이 부착되어 있는 질소 원자와 함께 화학식 -Si(R¹⁹)₂-C₂₋₃ 알킬렌-Si(R¹⁹)₂-, 특히 -Si(R¹⁹)₂-(CH₂)₂-Si(R¹⁹)₂-의 기를 형성하며, 여기서 R¹⁹는 비치환된 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸, 또는 대안적으로 비닐이다.

[0232] 다양한 실시양태에서, 캡핑된 접착 촉진제는 q가 0이고, R¹¹이 메틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게는 프로필렌이고, 각각의 R¹³이 에틸이고, B가 화학식 (6)의 기로서, 여기서

[0233] (i) 하나의 R¹⁴는 메틸이고, 제2의 R¹⁴는 이소부틸 또는 메틸이거나; 또는

[0234] (ii) 하나의 R¹⁴는 수소이고, 제2의 R¹⁴는 페닐인 것인

[0235] 화학식 (II)의 케티민이다.

[0236] 다양한 다른 실시양태에서, 캡핑된 접착 촉진제는 q가 0이고, R¹¹이 메틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게는 프로필렌이고, 각각의 R¹³이 에틸 또는 메틸, 바람직하게는 에틸이고, B가 화학식 (9)의 기로서, 여기서 R¹⁷은 -Si(R¹⁹)₃이고, R¹⁸은 수소, -Si(R¹⁹)₃으로 치환된 알킬 또는 -Si(R¹⁹)₃, 바람직하게는 -Si(R¹⁹)₃이고, 각각의 R¹⁹는 독립적으로 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸인 것인 화학식 (II)의 실라잔이다. 다양한 대안적 실시양태에서, 적어도 1개의 R¹⁹는 알킬렌, 바람직하게는 비닐일 수 있다.

[0237] 경화성 조성물은 바람직하게는, 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 2 중량%의 양으로 캡핑된 접착 촉진제를 함유한다. 캡핑된 접착 촉진제의 혼합물이 사용된다면, 상기 양은 조성물 중 이러한 캡핑된 접착 촉진제의 총량을 나타낸다.

[0238] 다양한 실시양태에서, 접착 촉진제는 메톡시 기를 함유하지 않는다. 접착 촉진제의 모든 알콕시 기가 에톡시 기인 것이 바람직할 수 있다.

[0239] 다양한 실시양태에서, 특히 폴리오르가노실록산의 말단캡핑을 위해 사용된 촉매가 캡핑된 촉매라면, 상기 촉매가 중합체 조성물에 남아있고 이미 접착 촉진제로서 작용하기 때문에, 비-캡핑된 접착 촉진제의 양이 최소화될 수 있다. 통상적인 아미노실란과 달리, 이러한 캡핑된 접착 촉진제 및 촉매는 부반응에 덜 민감하다. 따라서, 본 발명은 화학식 (Id)의 캡핑된 촉매 및 화학식 (II)의 캡핑된 접착 촉진제 이외에 추가의 접착 촉진제가 첨가되지 않는 실시양태를 포괄한다.

[0240] 경화성 조성물은 또한 구성요소 (C)로서 적어도 1종의 경화 촉매를 임의적으로 포함할 수 있다.

[0241] 다양한 실시양태에서, 경화 촉매는 주석 화합물, 바람직하게는 유기주석 화합물 또는 무기 주석 염일 수 있다. 이들 주석 화합물에서 주석은 바람직하게는 2가 또는 4가이다. 구성요소 (C)는 특히 가교 촉매로서 조성물에 첨가된다. 적합한 무기 주석 염은, 예를 들어, 주석(II) 클로라이드 및 주석(IV) 클로라이드이다. 그러나, 바람직하게는 유기주석 화합물 (주석 오르가닐)이 주석 화합물로서 사용된다. 적합한 유기주석 화합물은, 예를 들어, 2가 또는 4가 주석의 1,3-디카르보닐 화합물, 예를 들어, 아세틸아세토네이트 예컨대 디(n-부틸)주석(IV) 디(아세틸아세토네이트), 디(n-옥틸)주석(IV) 디(아세틸아세토네이트), (n-옥틸)(n-부틸)주석(IV) 디(아세틸아세토네이트); 디알킬 주석(IV) 디카르복실레이트, 예를 들어, 디-n-부틸주석 디라우레이트, 디-n-부틸주석 말레에이트, 디-n-부틸주석 디아세테이트, 디-n-옥틸주석 디라우레이트, 디-n-옥틸주석 디아세테이트, 또는 상응하는 디알콕실레이트, 예를 들어, 디-n-부틸주석 디메톡시드; 4가 주석의 산화물, 예를 들어, 디알킬주석 옥시드, 예컨대, 예를 들어, 디-n-부틸주석 옥시드 및 디-n-옥틸주석 옥시드; 및 주석(II) 카르복실레이트 예컨대 주석(II) 옥토에이트 또는 주석(II) 페놀레이트이다.

[0242] 또한, 에틸 실리케이트, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디옥틸 말레에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에

틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트의 주석 화합물, 예컨대, 예를 들어, 디(n-부틸)주석(IV) 디(메틸 말레에이트), 디(n-부틸)주석(IV) 디(부틸 말레에이트), 디(n-옥틸)주석(IV) 디(메틸 말레에이트), 디(n-옥틸)주석(IV) 디(부틸 말레에이트), 디(n-옥틸)주석(IV) 디(이소옥틸 말레에이트); 및 디(n-부틸)주석(IV) 술폰드, (n-부틸)₂Sn(SCH₂COO), (n-옥틸)₂Sn(SCH₂COO), (n-옥틸)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-옥틸)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-부틸)₂-Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-옥틸)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, 및 (n-옥틸)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂가 적합하다.

- [0243] 바람직하게는, 주석 화합물은 2가 또는 4가 주석의 1,3-디카르보닐 화합물, 디알킬주석(IV) 디카르복실레이트, 디알킬주석(IV) 디알콕실레이트, 디알킬주석(IV) 옥시드, 주석(II) 카르복실레이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0244] 특히 바람직하게는, 주석 화합물은 디알킬주석(IV) 디카르복실레이트, 특히 디-n-부틸주석 디라우레이트 또는 디-n-옥틸주석 디라우레이트이다.
- [0245] 추가적으로 또는 대안적으로, 다른 금속-기재 촉합 촉매, 예컨대, 비제한적으로, 티타늄 화합물 예컨대 유기티타네이트 또는 킬레이트 착물, 세륨 화합물, 지르코늄 화합물, 몰리브데넘 화합물, 망가니즈 화합물, 구리 화합물, 알루미늄 화합물, 또는 아연 화합물 또는 그의 염, 알콕실레이트, 킬레이트 착물, 또는 주석의 촉매 활성 화합물 또는 비스무트, 리튬, 스트론튬 또는 붕소의 염이 사용될 수 있다.
- [0246] 추가의 적합한 (주석-무함유) 경화 촉매는, 예를 들어, 철의 유기금속성 화합물, 특히 철의 1,3-디카르보닐 화합물 예컨대, 예를 들어, 철(III) 아세틸아세토네이트이다.
- [0247] 붕소 할라이드 예컨대 붕소 트리플루오라이드, 붕소 트리클로라이드, 붕소 트리브로마이드, 붕소 트리아이오다이드, 또는 붕소 할라이드의 혼합물이 또한 경화 촉매로서 사용될 수 있다. 특히 바람직한 것은 붕소 트리플루오라이드 착물 예컨대, 예를 들어, 붕소 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트이며, 이는 액체로서, 기체상 붕소 할라이드보다 취급이 더 용이하다.
- [0248] 추가로, 아민, 질소 헤테로사이클 및 구아니딘 유도체가 일반적으로 촉매작용을 위해 적합하다. 상기 군으로부터의 특히 적합한 촉매는 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU)이다.
- [0249] 티타늄, 알루미늄 및 지르코늄 화합물, 또는 바로 전에 언급된 군 중 1종 이상으로부터의 1종 이상의 촉매의 혼합물이 또한 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0250] 히드록시 기 및/또는 치환 또는 비치환된 알콕시 기를 갖는 화합물, 따라서 하기 화학식의 티타늄 알콕시드가 티타늄 촉매로서 적합하다:
- [0251] $Ti(OR^z)_4$,
- [0252] 여기서 R^z 는 유기 기, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 탄화수소 기이고, 4개의 알콕시 기 $-OR^z$ 는 동일하거나 상이하다. 추가로, $-OR^z$ 기 중 1개 이상이 아실옥시 기 $-OCOR^z$ 로 대체될 수 있다.
- [0253] 1개 이상의 알콕시 기가 히드록시 기 또는 할로젠 원자로 대체된 티타늄 알콕시드가 또한 티타늄 촉매로서 적합하다.
- [0254] 추가로, 티타늄 킬레이트 착물이 사용될 수 있다.
- [0255] 알루미늄 촉매, 예를 들어, 하기 알루미늄 알콕시드가 또한 경화 촉매로서 사용될 수 있다:
- [0256] $Al(OR^z)_3$,
- [0257] 여기서 R^z 는 상기 의미를 가지며; 즉, 이는 유기 기, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 탄화수소 기이고, 3개의 R^z 기는 동일하거나 상이하다. 또한 알루미늄 알콕시드의 경우에도, 알콕시 기 중 1개 이상이 아실옥시 기 $-OC(O)R^z$ 로 대체될 수 있다.
- [0258] 추가로, 1개 이상의 알콕시 기가 히드록시 기 또는 할로젠 원자로 대체된 알루미늄 알콕시드가 사용될 수 있다.
- [0259] 기재된 알루미늄 촉매 중에서, 순수한 알루미늄 알콕레이트가 그의 수분에 대한 안정성 및 이들이 첨가된 혼합물의 경화성과 관련하여 바람직하다. 추가로, 알루미늄 킬레이트 착물이 바람직하다.

- [0260] 지르코늄 촉매로서, 예를 들어: 테트라메톡시지르코늄 또는 테트라에톡시지르코늄이 적합하다.
- [0261] 매우 특히 바람직하게는 디이소프로폭시지르코늄 비스(에틸 아세토아세테이트), 트리아이소프로폭시지르코늄 (에틸 아세토아세테이트) 및 이소프로폭시지르코늄 트리스(에틸 아세토아세테이트)가 사용된다.
- [0262] 추가로, 예를 들어 지르코늄 아실레이트가 사용될 수 있다.
- [0263] 할로겐화된 지르코늄 촉매가 또한 사용될 수 있다.
- [0264] 추가로, 지르코늄 킬레이트 착물이 또한 사용될 수 있다.
- [0265] 추가로, 금속의 카르복실산 염 또는 또한 다수의 이러한 염의 혼합물이 경화 촉매로 이용될 수 있으며, 여기서 이들은 하기 금속의 카르복실레이트로부터 선택된다: 칼슘, 바나듐, 철, 아연, 티타늄, 칼륨, 바륨, 망가니즈, 니켈, 코발트 및/또는 지르코늄.
- [0266] 카르복실레이트 중에서, 칼슘, 바나듐, 철, 아연, 티타늄, 칼륨, 바륨, 망가니즈 및 지르코늄 카르복실레이트가 높은 활성을 나타내기 때문에, 이들이 바람직하다. 칼슘, 바나듐, 철, 아연, 티타늄 및 지르코늄 카르복실레이트가 특히 바람직하다. 철 및 티타늄 카르복실레이트가 매우 특히 바람직하다.
- [0267] 바람직하게는, 경화성 조성물은, 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%의 양으로 경화 촉매를 함유한다. 상이한 촉매의 혼합물이 사용된다면, 상기 양은 조성물 중의 총량을 나타낸다.
- [0268] 본 발명의 조성물은 수분의 존재 하에 가교되고, 그렇게 함으로써 Si-O-Si 결합을 형성하면서 경화된다.
- [0269] 다양한 실시양태에서, 캡핑된 접착 촉진제 및 주석 화합물의 몰 비는 적어도 1:1이도록, 예를 들어 1:1 내지 50:1의 범위에 있도록 조정될 수 있다. 이는 경화성 조성물이, 한편으로는 매우 높은 저장 안정성을 가지며, 다른 한편으로는 대기중 수분의 존재 하에 실온 (23°C)에서도 적용 후에 충분한 속도로 신뢰할 수 있게 경화되도록 보장하는데 도움이 될 수 있다.
- [0270] 경화성 조성물은, 구성요소 (A), (B) 및 (C) 이외에도, 경화성 조성물 및/또는 경화된 생성물의 특정한 특성에 선택적으로 영향을 미치기 위해 사용될 수 있는 1종 이상의 구성요소를 함유할 수 있다.
- [0271] 이들 다른 구성요소는, 예를 들어, 가소제, 안정화제, 산화방지제, 충전제, 반응성 희석제, 건조제, UV 안정화제, 레올로지 보조제 및/또는 용매를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 전형적으로 가소제, 충전제, 및 산화방지제 및 UV 안정화제를 포함하는 안정화제가 특히 중요하다.
- [0272] 따라서, 바람직하게는, 경화성 조성물은 적어도 1종의 추가의 구성요소를 함유한다.
- [0273] 가정컨대, 경화성 조성물의 점도가 특정 적용에 있어서 너무 높을 수 있다. 그러면, 이는 통상적으로 반응성 희석제를 사용함으로써, 경화된 물질에서 발생하는 해혼합 (예를 들어, 가소제 이동)의 어떠한 징후도 없이, 간단하고 편리한 방식으로 감소될 수 있다.
- [0274] 바람직하게는, 반응성 희석제는, 적용 후에, 예를 들어, 수분 또는 대기중 산소와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는다. 이러한 유형의 기의 예는 실릴 기, 이소시아네이트 기, 비닐계 불포화 기 및 다중불포화 시스템이다.
- [0275] 점도의 감소와 함께 다른 구성요소와 혼합될 수 있으며, 중합체와 반응성인 적어도 1개의 기를 갖는 모든 화합물이 반응성 희석제로서 사용될 수 있다.
- [0276] 반응성 희석제의 점도는 바람직하게는 20,000 mPas 미만, 특히 바람직하게는 약 0.1 내지 6000 mPas, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 1000 mPas이다 (브룩필드(Brookfield) RVT, 23°C, 스피들 7, 10 rpm).
- [0277] 반응성 희석제로서, 예를 들어, 하기 물질이 사용될 수 있다: 이소시아네이트실란과 반응된 폴리알킬렌 글리콜 (예를 들어, 시나록스(Synalox) 100-50B, 다우(DOW)), 카르바메이트프로필트리메톡시실란, 알킬트리메톡시실란, 알킬트리메톡시실란, 에컨대 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 및 비닐트리메톡시실란 (XL 10, 바커(Wacker)), 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 비닐디메톡시메틸실란 (XL12, 바커), 비닐트리메톡시실란 (GF56, 바커), 비닐트리아세톡시실란 (GF62, 바커), 이소옥틸트리메톡시실란 (IO 트리메톡시), 이소옥틸트리메톡시실란 (IO 트리메톡시, 바커), N-트리메톡시실릴메틸-O-메틸 카르바메이트 (XL63, 바커), N-디메톡시(메틸)실릴메틸-O-메틸 카르바메이트 (XL65, 바커), 핵

사테실트리메톡시실란, 3-옥타노일티오-1-프로필트리메톡시실란 및 상기 화합물의 부분 가수분해물.

- [0278] 추가로, 카네카 코포레이션(Kaneka Corp.)으로부터의 하기 중합체가 또한 반응성 희석제로서 사용될 수 있다: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 및 MS SAX 350.
- [0279] 또한, 예를 들어, 이소시아네이트실란의 시나룩스 유형과의 반응으로부터 유래된 실란-개질된 폴리에테르가 사용될 수 있다.
- [0280] 비닐실란으로 그래프팅함으로써 또는 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 알콕시실란을 반응시킴으로써 유기 프레임워크로부터 제조될 수 있는 중합체가 또한 반응성 희석제로서 사용될 수 있다.
- [0281] 폴리올은 분자에 1개 이상의 OH 기를 함유할 수 있는 화합물인 것으로 이해된다. OH 기는 1급 및 2급 둘 다일 수 있다.
- [0282] 적합한 지방족 알콜은, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 고급 글리콜, 뿐만 아니라 다른 다관능성 알콜을 포함한다. 폴리올은 추가적으로 다른 관능기 예컨대, 예를 들어, 에스테르, 카르보네이트 또는 아미드를 함유할 수 있다.
- [0283] 바람직한 반응성 희석제를 제조하기 위해서는, 상응하는 폴리올 구성요소가 각각의 경우에 적어도 이관능성 이소시아네이트와 반응된다. 기본적으로, 적어도 2개의 이소시아네이트 기를 갖는 임의의 이소시아네이트가 적어도 이관능성 이소시아네이트로서 사용될 수 있지만, 본 발명의 범주 내에서 2 내지 4개의 이소시아네이트 기, 특히 2개의 이소시아네이트 기를 갖는 화합물이 일반적으로 바람직하다.
- [0284] 바람직하게는, 반응성 희석제로서 존재하는 화합물은 적어도 1개의 알콕시실릴 기를 가지며, 여기서 알콕시실릴 기 중에는 디- 및 트리알콕시실릴 기가 바람직하다.
- [0285] 반응성 희석제의 제조를 위한 폴리이소시아네이트로서, 예를 들어, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메톡시부탄 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 시클로부탄-1,3-디이소시아네이트, 시클로hexan-1,3 및 -1,4 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸) 푸마레이트, 뿐만 아니라 이들 중 2종 이상의 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸 시클로hexan (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루올렌 디이소시아네이트, 헥사히드로-1,3- 또는 -1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 벤지딘 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸hexan, 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸hexan, 크실릴렌 디이소시아네이트 (XDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-톨루올렌 디이소시아네이트 (TDI), 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 또는 그의 부분적으로 또는 완전히 수소화된 시클로알킬 유도체, 예를 들어, 완전히 수소화된 MDI (H12-MDI), 알킬-치환된 디페닐메탄 디이소시아네이트, 예를 들어, 모노-, 디-, 트리-, 또는 테트라알킬 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 그의 부분적으로 또는 완전히 수소화된 시클로알킬 유도체, 4,4'-디이소시아네이트페닐 퍼플루오로에탄, 프탈산 비스-이소시아네이트에틸 에스테르, 1-클로로메틸페닐-2,4- 또는 -2,6-디이소시아네이트, 1-브로모메틸페닐-2,4- 또는 -2,6-디이소시아네이트, 3,3-비스-클로로메틸 에테르-4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 2 mol의 디이소시아네이트를 1 mol의 티오디글리콜 또는 디히드록시디헥실 술폰드와 반응시킴으로써 수득될 수 있는 황-함유 디이소시아네이트, 이량체 및 삼량체 지방산의 디- 및 트리이소시아네이트, 또는 상기 언급된 디이소시아네이트 중 2종 이상의 혼합물이 적합하다.
- [0286] 예를 들어, 디이소시아네이트의 올리고머화에 의해, 특히 상기 언급된 이소시아네이트의 올리고머화에 의해 수득될 수 있는 것과 같은 3가 이상의 이소시아네이트가 또한 폴리이소시아네이트로서 사용될 수 있다. 이러한 3가 이상의 폴리이소시아네이트의 예는 HDI 또는 IPDI의 트리이소시아네이트 또는 그의 혼합물 또는 그의 혼합 트리이소시아네이트, 뿐만 아니라 아닐린-포름알데히드 축합 생성물의 포스겐화에 의해 수득될 수 있는 것과 같은 폴리페닐메틸렌 폴리이소시아네이트이다.
- [0287] 경화성 조성물의 점도를 감소시키기 위해 용매 및/또는 가소제가 반응성 희석제에 대해 추가적으로 또는 그 대신에 사용될 수 있다.
- [0288] 용매로서 지방족 또는 방향족 탄화수소, 할로젠화된 탄화수소, 케톤, 에테르, 에스테르, 에스테르 알콜, 케토 알콜, 케토 에테르, 케토 에스테르 및 에테르 에스테르가 적합하다.
- [0289] 본원에 기재된 조성물은 친수성 가소제를 추가로 함유할 수 있다. 이들은 수분 흡수를 개선시킴으로써, 낮은 온도에서의 반응성을 개선시키기 위해 사용된다. 가소제로서, 예를 들어, 아비에트산 에스테르, 아디프산 에스

테르, 아젤라산 에스테르, 벤조산 에스테르, 부티르산 에스테르, 아세트산 에스테르, 대략 8 내지 대략 44개의 탄소 원자를 갖는 고급 지방산의 에스테르, 에폭시화된 지방산, 지방산 에스테르 및 지방, 글리콜산 에스테르, 인산 에스테르, 프탈산 에스테르, 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 알콜, 프로피온산 에스테르, 세바스산 에스테르, 술폰산 에스테르, 티오부티르산 에스테르, 트리멜리트산 에스테르, 시트르산 에스테르, 및 니트로셀룰로스 및 폴리비닐 아세테이트를 기재로 하는 에스테르, 뿐만 아니라 이들 중 2종 이상의 혼합물이 적합하다.

- [0290] 예를 들어, 프탈산 에스테르 중 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디이소운데실 프탈레이트 또는 부틸벤질 프탈레이트, 및 아디페이트 중 디옥틸 아디페이트, 디이소데실 아디페이트, 디이소데실 숙시네이트, 디부틸세바케이트 또는 부틸 올레에이트가 적합하다.
- [0291] 또한, 일관능성 선형 또는 분지형 C₄₋₁₆ 알콜의 순수 또는 혼합 에테르 또는 이러한 알콜의 2종 이상의 상이한 에테르의 혼합물, 예를 들어, 디옥틸 에테르 (세티올(Cetiol) OE로서 입수가능함, 뒤셀도르프 소재의 코그니스 도이칠란트 게엠베하(Cognis Deutschland GmbH))가 가소제로서 적합하다.
- [0292] 말단캡핑된 폴리에틸렌 글리콜, 예를 들어, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜 디-C₁₋₄-알킬 에테르, 특히 디에틸렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜의 디메틸 또는 디에틸 에테르 및 이들 중 2종 이상의 혼합물이 또한 가소제로서 적합하다.
- [0293] 적합한 가소제는 말단캡핑된 폴리에틸렌 글리콜, 예컨대 알킬기가 4개 이하의 C 원자를 갖는 것인 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜 디알킬 에테르, 및 특히 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜의 디메틸 및 디에틸 에테르이다. 털 유리한 적용 조건 (낮은 습도, 낮은 온도) 하에서도 특히 디메틸디에틸렌 글리콜을 사용하여 허용가능한 경화가 달성된다. 가소제에 관한 추가의 세부사항에 대해서는 관련된 기술 화학 문헌을 참조한다.
- [0294] 또한 가소제로서, 예를 들어, 실질적으로 모든 유리 OH 기가 반응하도록 화학량론을 선택하여 OH 말단기를 갖는 디올을 일관능성 이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있는 디우레탄이 적합하다. 임의적으로 초과량의 이소시아네이트는 이어서 반응 혼합물로부터, 예를 들어, 증류에 의해 제거될 수 있다. 디우레탄을 제조하는 추가의 방법은 일관능성 알콜을 디이소시아네이트와 반응시키는 것으로 이루어지며, 여기서 가능한 한 모든 NCO 기가 반응된다.
- [0295] 다양한 실시양태에서, 가소제는 (A)와는 상이한 폴리디메틸실록산, 특히 화학식 (I)의 종결기를 갖지 않는 PDMS일 수 있다.
- [0296] 다양한 실시양태에서, 경화성 조성물은 적어도 1종의 가소제, 예를 들어 폴리디메틸실록산을 포함한다.
- [0297] 바람직하게는, 경화성 조성물은, 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 50 중량%의 양으로, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 양으로 가소제를 함유한다. 가소제의 혼합물이 사용된다면, 상기 양은 조성물 중 가소제의 총량을 나타낸다.
- [0298] 바람직하게는, 경화성 조성물은 산화방지제, UV 안정화제 및 건조제로부터 선택된 적어도 1종의 안정화제를 함유한다.
- [0299] 모든 통상적인 산화방지제가 산화방지제로서 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 약 7 중량% 이하로, 특히 약 5 중량% 이하로 존재한다.
- [0300] 본원의 조성물은 UV 안정화제를 함유할 수 있으며, 이는 바람직하게는 최대 약 2 중량%, 바람직하게는 약 1 중량%로 사용된다. UV 안정화제로서 소위 장애 아민 광 안정화제 (HALS)가 특히 적합하다. 본 발명과 관련하여, 실릴기를 보유하며 가교 또는 경화 동안 최종 생성물에 혼입되는 UV 안정화제가 이용되는 경우에 바람직하다. 제품 로월라이트(Lowilite) 75 및 로월라이트 77 (미국 소재의 그레이트 레이크스(Great Lakes))이 이러한 목적으로 특히 적합하다. 추가로, 벤조트리아졸, 벤조페논, 벤조에이트, 시아노아크릴레이트, 아크릴레이트, 입체 장애 페놀, 인 및/또는 황이 또한 첨가될 수 있다.
- [0301] 저장성 (보관 수명)을 더욱 더 증가시키기 위해, 건조제에 의해 침투 수분에 대해 조성물을 안정화시키는 것이 종종 유용하다.
- [0302] 이러한 저장성의 개선은, 예를 들어, 건조제를 사용함으로써 달성될 수 있다. 물과 반응하면서, 제제에 존재하는 반응성기에 대해 불활성인기를 형성하는 모든 화합물이 건조제로서 적합하며, 이로써 그의 분자량에서의

가능한 최소한의 변화를 겪는다. 게다가, 제제에 침투하는 수분에 대한 건조제의 반응성이 제제에 존재하는 본 발명의 실릴 기-보유 중합체의 기의 반응성보다 더 높아야 한다.

- [0303] 건조제로서, 예를 들어, 이소시아네이트가 적합하다.
- [0304] 그러나, 유리하게는, 실란이 건조제로서 사용된다. 그의 예로는 비닐실란 예컨대 3-비닐프로필트리에톡시실란, 옥심 실란 예컨대 메틸-0,0',0"-부탄-2-온-트리옥시모실란 또는 0,0',0",0"-부탄-2-온-테트라옥시모실란 (CAS 번호 022984-54-9 및 034206-40-1), 또는 벤즈아미도실란 예컨대 비스(N-메틸벤즈아미도)메틸에톡시실란 (CAS 번호 16230-35-6), 또는 카르바메이트실란 예컨대 카르바메이트메틸트리메톡시실란이 있다. 메틸-, 에틸- 또는 비닐트리메톡시실란, 테트라메틸- 또는 테트라에틸에톡시실란의 사용이 또한 가능하다. 비닐트리메톡시실란 및 테트라에톡시실란이 비용과 효율의 관점에서 특히 적합하다.
- [0305] 또한, 상기 언급된 반응성 희석제가, 이들이 약 5000 g/mol 미만의 분자량 (M_n)을 가지며 침투 수분에 대한 반응성이 적어도 본 발명에 따라 사용되는 중합체의 반응성 기의 반응성만큼 높고, 바람직하게는 그보다 더 높은 말단 기를 갖는 한, 건조제로서 적합하다.
- [0306] 마지막으로, 알킬 오르토포르메이트 또는 알킬 오르토포아세테이트, 예를 들어, 메틸 또는 에틸 오르토포르메이트 또는 메틸 또는 에틸 오르토포아세테이트가 또한 건조제로서 사용될 수 있다.
- [0307] 조성물은 일반적으로 약 0 내지 약 6 중량%의 건조제를 함유한다.
- [0308] 본원에 기재된 조성물은 충전제를 추가적으로 함유할 수 있다. 여기서, 예를 들어, 백악, 석회 분말, 침강 및/또는 발열성 (발연) 실리카, 제올라이트, 벤토나이트, 탄산마그네슘, 규조토, 알루미늄, 점토, 탈로우, 산화티타늄, 산화철, 산화아연, 모래, 석영, 플린트, 운모, 유리 분말 및 다른 분쇄 광물 물질이 적합하다. 유기 충전제, 예컨대, 예를 들어, 카본 블랙, 흑연, 목재 섬유, 목분, 톱밥, 셀룰로스, 코튼, 펄프, 코튼, 목편, 세절 밀짚 및 길겨가 또한 사용될 수 있다. 단섬유 예컨대 유리 섬유, 유리 필라멘트, 폴리아크릴로니트릴, 탄소 섬유, 케블라(Kevlar) 섬유 또는 폴리에틸렌 섬유가 또한 첨가될 수 있다. 알루미늄 분말이 또한 충전제로서 적합하다.
- [0309] 발열성 (발연) 및/또는 침강 실리카는 바람직하게는 10 내지 90 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는다. 이들이 사용될 때, 이들은 본 발명의 조성물의 점도의 추가의 증가를 전혀 유발하지 않지만, 경화된 조성물의 강인화에 기여한다.
- [0310] 유리하게는 100 내지 250 m^2/g , 특히 110 내지 170 m^2/g 으로, 보다 높은 BET 표면적을 갖는 발열성 및/또는 침강 실리카를 충전제로서 사용하는 것이 또한 고려될 수 있다. 보다 높은 BET 표면적으로 인해, 보다 적은 중량 비율의 규산으로 동일한 효과, 예를 들어, 경화된 제제의 강인화가 달성될 수 있다. 이와 같이 다른 요건의 관점에서 본원에 기재된 조성물을 개선시키기 위해 추가의 물질이 사용될 수 있다.
- [0311] 추가로, 광물 셀 또는 플라스틱 셀을 갖는 중공형 구체가 충전제로서 적합하다. 이들은, 예를 들어, 상표명 글래스 버블즈(Glass Bubbles)® 하에 상업적으로 입수가능한 중공형 유리 구체일 수 있다. 예를 들어, EP 0 520 426 B1에 플라스틱-기재 중공형 구체, 예를 들어, 엑스판셀(Expancel)® 또는 듀얼라이트(Dualite)®가 기재되어 있다. 이들은 무기 또는 유기 물질로 구성되며, 각각 1 mm 이하, 바람직하게는 500 μm 이하의 직경을 갖는다.
- [0312] 제제에 유연성을 부여하는 충전제가 많은 적용에 있어서 바람직하다. 이러한 충전제는 또한 레올로지 아주반트로서 기재되며, 예를 들어, 수소화된 피마자 오일, 지방산 아미드 또는 팽윤성 플라스틱 예컨대 PVC가 있다. 적합한 분배 장치 (예를 들어, 튜브)로부터 용이하게 스퀴징할 수 있도록 하기 위해, 이러한 제제는 3000 내지 15,000, 바람직하게는 40,000 내지 80,000 mPas, 또는 심지어 50,000 내지 60,000 mPas의 점도를 보유한다.
- [0313] 충전제는, 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 매우 특히 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 물론, 다수의 충전제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 정량적 데이터는 당연히 조성물 중 충전제의 총량을 나타낸다.
- [0314] 다양한 실시양태에서, 본 발명의 폴리오르가노실록산 및/또는 경화성 조성물에서의 메톡시실란 기, 즉, 규소 원자에 직접 커플링된 적어도 1개의 메톡시 기를 포함하는 실란 기의 수는 폴리오르가노실록산/경화성 조성물 중 실란 기의 총수에 대해 5 mol-% 미만, 바람직하게는 4 mol-% 미만이다. 다양한 실시양태에서, 이러한 제한은

조합된 구성요소 (A) 및 (B)에 대한 것이며, 추가적으로 존재할 수 있는 다른 구성요소는 포함하지 않는다.

- [0315] 다양한 실시양태에서, 경화성 조성물 중 메톡시실란 기를 포함하는 화합물의 양은 조성물의 총 중량에 대해 2 wt.-% 미만, 바람직하게는 1 wt.-% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.5 wt.-% 이하이다. 다양한 실시양태에서, 이러한 제한은 조합된 구성요소 (A) 및 (B)에 대한 것이며, 추가적으로 존재할 수 있는 다른 구성요소는 포함하지 않는다.
- [0316] 다양한 실시양태에서, 실란 기의 완전한 가수분해에 의해 유리되거나 또는 유리될 메탄올의 양은 휘발성 알코올의 총량에 대해 15 mol% 미만, 바람직하게는 10 mol% 미만, 보다 바람직하게는 5 mol% 미만이다. 다양한 실시양태에서, 이러한 제한은 본 발명의 폴리오르가노실록산, 경화성 조성물의 조합된 구성요소 (A) 및 (B)에 대한 것이며, 조성물에 추가적으로 존재할 수 있는 다른 구성요소, 또는 전체 경화성 조성물에 대한 것이 아니다.
- [0317] 경화성 조성물의 제조는 폴리오르가노실록산 (A) 및 다른 성분, 예컨대 접착 촉진제, 촉매 및 임의의 추가의 구성요소의 단순 혼합에 의해 실시될 수 있다. 이는 적합한 분산 유닛, 예를 들어, 고속 혼합기에서 실시될 수 있다. 이러한 경우에, 바람직하게는, 혼합물이 바람직하지 않은 조기 경화를 유도할 수 있는 수분과 가능한 한 접촉하지 않도록 주의를 기울인다. 적합한 조치는 충분히 공지되어 있으며, 예를 들어, 불활성 분위기 중에서, 가능하다면 보호 기체 하에 작업하는 것 및 개별 구성요소를 이들이 첨가되기 전에 건조/가열하는 것을 포함한다.
- [0318] 본 발명의 조성물은 접착 또는 실링 또는 코팅 재료로서 사용될 수 있다.
- [0319] 조성물은, 예를 들어, 접착제, 실란트, 코팅으로서 사용될 수 있으며, 또한 성형품의 제조를 위해 사용될 수 있다. 조성물의 추가의 적용 분야는 플러깅 배합물, 홀 충전제 또는 균열 충전제로서의 용도이다. 실란트로서의 용도가 바람직하다.
- [0320] 일반적으로 조성물은 특히 플라스틱, 금속, 유리, 세라믹, 목재, 목재-기재 재료, 종이, 종이-기재 재료, 고무 및 텍스타일의 접합을 위해, 바닥재의 아교접착을 위해, 또한 건축 요소, 창문, 벽 및 바닥 마무리재 및 연결부의 실링을 위해 적합하다. 이러한 경우에, 재료는 그 자체에 또는 필요에 따라 서로에 접합될 수 있다.
- [0321] 하기 실시예가 본 발명을 설명하기 위해 제공되지만, 본 발명이 이들 실시예로 제한되지는 않는다.
- [0322] 실시예
- [0323] 실시예 1:
- [0324] 비교 조성물 C1a 및 C1b 및 본 발명에 따른 조성물 E1a 및 E1b를 표 1에 열거된 원료 1-5를 혼합함으로써 제조하였다. 조성물 C1a 및 E1a는 이어서 바로 나머지 재료 6-9와 혼합한 반면, 조성물 C1b 및 E1b는 72 h 동안 인큐베이션한 후에 재료 6-9와 혼합하였다. 추가적으로 제형은 사용된 가교 (캐핑) 촉매, 가교제, 경화 촉매 및 접착 촉진제의 유형에서 상이하였다.

[0325] 표 1.

| | | E1a | E1b | C1a | C1b |
|----|--|-------|-------|-------|-------|
| | 원료 | 중량부 | 중량부 | 중량부 | 중량부 |
| 1 | 80,000 cST의 점도를 갖는 α,ω-디히드록시-중결된 폴리디메틸실록산 | 52.70 | 52.70 | 52.72 | 52.72 |
| 2 | 비닐 트리스(에틸 락테이트)실란 | 2.48 | 2.48 | 2.48 | 2.48 |
| 3a | 트리에톡시비닐실란 | 2.48 | 2.48 | | |
| 3b | 트리메톡시비닐실란 | | | 2.48 | 2.48 |
| 4 | 가소제 (1,000 cST의 점도를 갖는 α,ω-디메틸-중결된 폴리디메틸실록산) | 33.15 | 33.15 | 33.39 | 33.39 |
| 5a | 케티민 1 (캡핑 촉매) | 0.67 | 0.67 | | |
| 5b | 3-아미노프로필트리메톡시실란 (캡핑 촉매) | | | 0.40 | 0.40 |
| | | | | | |
| 6 | 고분산 규산 | 7.35 | 7.35 | 7.35 | 7.35 |
| 7 | 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리메톡시실란 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 8a | 3-아미노프로필트리메톡시실란 | 0.50 | 0.50 | | |
| 8b | 3-아미노프로필트리메톡시실란 | | | 0.50 | 0.50 |
| 9a | 디옥틸주석 디네오데카노에이트 | 0.18 | | 0.18 | |
| 9b | 디옥틸주석 디라우레이트 (DOTL) | | 0.18 | | 0.18 |

[0326]

[0327] 케티민 1은 q가 0이고, R¹¹이 프로필렌이고, 각각의 R¹³이 에틸이고, B가 화학식 (6)의 기로서, 여기서 하나의 R¹⁴는 메틸이고 제2의 R¹⁴는 이소부틸인 것인 화학식 (II)의 화합물이다.

[0328] 중합체 (A)는 하기 절차에 따라 촉매로서 3-아미노프로필트리메톡시실란의 존재 하에 (C1a/C1b) 또는 촉매로서 케티민 1의 존재 하에 (E1a/E1b) 선행 단계에서 α, ω-디히드록시-중결된 폴리디메틸실록산 및 비닐 트리스(에틸 락테이트)실란/트리에톡시비닐실란/트리메톡시비닐실란으로부터 형성되었다:

[0329] 제조 절차:

[0330] 기계적 교반기, 진공 펌프, 질소 파이프 및 온도계가 장착된 혼합기에 α, ω-히드록실-중결된 폴리디메틸실록산 (점도: 80000 mPas) 및 가소제를 충전하였다. 탈기 (수분 동안의 진공) 후에, 말단캡핑 촉매 (상기 참조)를 첨가하였다. 3분의 교반 후에, 비닐 트리스(에틸 락테이트)실란, 트리에톡시비닐실란 및 트리메톡시비닐실란을 각각 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 질소 하에 5분 동안 교반하고, 추가로 5분 동안 진공 하에 교반하였다. 마지막으로, 충전제, 접착 촉진제, 가능한 첨가제 및 경화 촉매를 실리콘 조성물의 제조를 위한 통상의 절차에 따라 바로 첨가하거나 또는 72 h의 인큐베이션 후에 첨가하였다.

[0331] 제조된 제형을 하기와 같이 경화 성능 시험에 적용하였다:

[0332] 지축 건조 시간 (SOT)의 결정: 지축 건조 시간 (SOT)은 재료가 비-점착성 표면 필름을 형성하는데 필요한 시간으로서 정의된다. 지축 건조 시간의 결정은 DIN 50014에 따라 표준 기후 조건 (23 +/- 2°C, 상대 습도 50 +/- 5%) 하에 수행된다. 실란트의 온도는 23 +/- 2°C여야 하며, 여기서 실란트는 실험실에서 미리 적어도 24 h 동안 저장된다. 실란트를 한 장의 종이에 적용하고, 퍼티 나이프로 확산시켜 외막 (두께 약 2 mm, 폭 약 7 cm)을 형성한다. 스톱워치를 즉시 작동시킨다. 소정의 간격으로, 표면을 손가락 끝으로 가볍게 터치하고 손가락을 떼어내는데, 외막 형성 시간에 도달할 때 표면 상에 자국을 남기는 충분한 압력을 표면 상에 가한다. 지축 건조 시간은 실링 배합물이 더 이상 손가락 끝에 부착되지 않을 때 도달한다. 지축 건조 시간 (SOT)은 분 단위로 표시된다.

[0333] 쇼어 A 경도의 측정: 쇼어 A 경도는 ISO 868에 따라 측정되었다.

[0334] 경화 깊이 (DOC)의 결정: 10 mm (+/- 1 mm)의 높이 및 20 mm (+/- 2 mm)의 폭을 갖는 재료의 스트립을 테플론 스페툴라를 사용하여 플라스틱 호일 (PP) 상에 적용하였다. 표준 조건 (23 +/- 2°C, 상대 습도 50 +/- 5%)에서 24시간 동안 샘플을 저장한 후에, 스트립의 절편을 절단하고, 경화된 층의 두께를 캘리퍼로 측정하였다. 24시간 후의 경화 깊이가 밀리미터 단위로 표시된다.

[0335] 기계적 특성의 평가 (인장 시험): 인장 시험은 DIN 53504에 따라 파단력, 파단 신율 및 항복 응력 값 (e-모듈러스)을 결정한다. 규준으로부터의 편차: 하기 치수를 갖는 덤벨 시편을 사용하였다: 두께 2 +/- 0.2 mm; 막대 폭 10 +/- 0.5 mm; 막대 길이 대략 45 mm; 총 길이 9 cm. 시험은 표준 조건 (23 +/- 2°C, 상대 습도 50 +/- 5%)에서 실시하였다. 측정은 7일의 경화 후에 수행하였다. 절차: 예비중합체 혼합물 (제형)을 평평한 표면에 확산시켜 2 mm의 두께를 갖는 필름을 형성하였다. 필름이 표준 조건 (상기 참조) 하에 7일 동안 경화되도록 하고, 이어서 덤벨 시편을 편칭하였다. 3개의 시편이 각각의 결정에 사용되었다. 시험은 표준 조건 하에 수행하였다. 시험 시편은 측정이 실시될 동일한 온도여야 한다. 측정 전에, 시험 시편의 두께를 캘리퍼로 중앙부 및 최극단의 적어도 3개의 상이한 위치에서 결정한다. 평균 값을 측정 소프트웨어에 입력한다. 시험 시편을 세로 축이 인장 시험기의 기계방향 축과 일치하고, 중앙 막대의 고정 없이 막대 헤드부의 가능한 최대 표면이 포함되도록 인장 시험기에 고정시킨다. 이어서, 덤벨을 50 mm / min의 비율로 <0.1 MPa까지 연신시킨다. 이어서, 50 mm / min의 선 속도로 힘-신율 곡선을 기록한다. 평가: 하기 값이 결정된다: [N / mm²] 단위의 파단력, [%] 단위의 파단 신율 및 [N / mm²] 단위의 100% 신율에서의 모듈러스.

[0336] 박리 시험:

[0337] 가능하고 필요하다면, 적용 전에 기관 (시험 패널)을 적합한 용매를 사용하여 세정한다. 10 mm (+/- 1 mm)의 높이 및 20 mm (+/- 2 mm)의 폭을 갖는 재료의 스트립을 테플론 스페툴라를 사용하여 기관 상에 적용하였다. 샘플을 표준 조건 (23 +/- 2°C, 상대 습도 50 +/- 5%)에서 7일 동안 저장하였다. 경화된 재료를 성형 블레이드로 적어도 15mm 절개하고, 비드를 손으로 당겼다. 파괴 모드는 하기와 같이 기록되었다:

[0338] √ ⇔ 응집 파괴 (CF) 또는 대안적으로 응집/계면 파괴

[0339] ~ ⇔ "강한 저항"이 있는 계면 파괴 (AF)

[0340] X ⇔ 계면 파괴.

[0341] n.d. = 결정되지 않음

[0342] 표 3: 저장 전 (혼합 직후)의 조성물의 특성

| | E1a | E1b | C1a | C1b |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| SOT (min) | 11 | 13 | 8 | 17 |
| 쇼어 A 1d | 10 | 12 | 8 | 7 |
| 쇼어 A 7d | 20 | 18 | 20 | 20 |
| 경화 깊이 (24h 내 mm) | 2.86 | 2.78 | 2.56 | 2.46 |
| 24h 후의 고착 건조 | OK | OK | OK | OK |
| 접착력 | | | | |
| PMMA | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |
| 알루미늄/엘록스 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 황동 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 유리 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 콘크리트 | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| | | | | |
| 100%에서의 모듈러스 | 0.33 | 0.32 | 0.33 | 0.37 |
| 파단 신율 | 530.8 | 541.8 | 517.9 | 476.7 |

[0343]

[0344] 표 4: 저장 후 (8주; 40°C, 80% 습도)의 조성물의 특성

| | E1a | E1b | C1a | C1b |
|---------------------|-------|-------|------|-------|
| SOT (min) | 29 | 35 | 30 | 40 |
| 쇼어 A 1d | 2 | 2 | n.d. | 5 |
| 쇼어 A 7d | 15 | 15 | 16 | 18 |
| 경화 깊이 (24h 내 mm) | 3.30 | 3.39 | n.d. | 3.03 |
| 고착 건조 24h | OK | OK | OK | OK |
| 접착력 | | | | |
| PMMA | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |
| 알루미늄/엘록스 | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| 황동 | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| 유리 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 콘크리트 | ✓ | ✗ | ✗ | ✗ |
| | | | | |
| 100%에서의 모듈러스 | 0.26 | 0.26 | n.d. | 0.32 |
| 과탄 신율 | 532.2 | 587.3 | n.d. | 531.3 |

[0345]

[0346] 상기 결과는 본 발명의 조성물이 비교 조성물과 비교하여 보다 우수한 접착력을 가지며 높은 저장 안정성을 제시한다는 것을 제시한다.