



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0110878
 (43) 공개일자 2009년10월22일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>B32B 17/10</i> (2006.01) <i>B32B 25/20</i> (2006.01)
 <i>C03C 17/30</i> (2006.01) <i>C03C 27/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7019125
 (22) 출원일자 2008년02월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년09월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/002287
 (87) 국제공개번호 WO 2008/103407
 국제공개일자 2008년08월28일
 (30) 우선권주장
 60/891,165 2007년02월22일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 다우 코닝 코포레이션
 미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠버그 로드 2200 피.오.박스 994</p> <p>(72) 발명자
 카트술리스, 디미트리스, 엘리아스
 미국, 미시간 48642, 미들랜드, 와일드플라워 씨클 5810
 오'브라이언, 윌리엄, 로버트
 미국, 미시간 48642, 미들랜드, 우드뷰 패스 5604
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 박경재</p> |
|---|---|

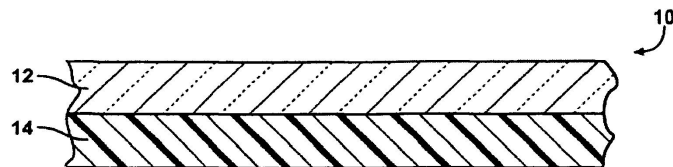
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 우수한 내화성을 갖는 복합체 물품

(57) 요약

본 발명에 따른 복합체 물품은 유리질 물질로부터 형성된 제 1 층유리층과 상기 제 1 층유리층에 인접하게 배치된 강화 실리콘층을 포함한다. 강화 실리콘층은 경화 실리콘 조성물과 섬유 강화제를 포함한다. 강화 실리콘층 내의 경화 실리콘 조성물의 존재로 인해, 복합체 물품은 우수한 내화성을 나타내고, 주로 탄소계 물질을 포함하는 복합체 물품과 같이 많은 연기와 독성 가스를 방출하지 않을 것이다. 또한, 강화 실리콘층 내의 섬유 강화제의 존재로 인해, 복합체 물품은 열로 인해 복합체 물품에 균열이 형성된 후에도 우수한 구조적 통합성을 유지한다. 따라서, 본 발명의 복합체 물품은, 기존 복합체 물품에 의해 가능하지 않은 로드-베어링(load-bearing) 용도에 적합할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

세이즈, 아론

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 이스트 애시비 로
드 2731

쯔후, 비즈홍

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 매리어트 코트
1212

특허청구의 범위

청구항 1

복합체 물질으로서,
 유리질 물질로 형성된 제 1 창유리층(window layer)과,
 상기 제 1 창유리층에 인접하게 배치된 강화 실리콘층으로서,
 경화 실리콘 조성물과,
 섬유 강화제를
 포함하는 강화 실리콘층을
 포함하는, 복합체 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 섬유 강화제는 직물, 부직물, 및 느슨한 섬유(loose fiber) 중 적어도 하나로 추가 한정되는, 복합체 물질.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 섬유 강화제는 유리 섬유, 석영 섬유, 흑연 섬유, 나일론 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 알루미늄 섬유, 실리콘 옥시카바이드 섬유, 금속 와이어, 및 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 복합체 물질.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 섬유 강화제는 상기 경화 실리콘 조성물로 함침되는, 복합체 물질.

청구항 5

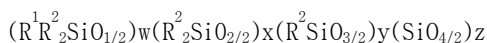
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물로 추가 한정되는, 복합체 물질.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은,
 (A) 실리콘 수지와,
 (B) 상기 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 평균적으로 갖는 유기규소 화합물의
 반응 생성물을
 (C) 촉매량의 히드로실릴화 촉매 존재 하에
 포함하는, 복합체 물질.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 실리콘 수지(A)는 다음 화학식을 갖고,



상기 화학식에서, R¹은 모두 지방족 불포화 그룹이 없는 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카르빌 그룹 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠 치환 하이드로카르빌 그룹이고, R²는 R¹ 또는 알케닐 그룹이고, w는 0 내지 0.9이고, x는 0 내지 0.9이고, y

는 0 내지 0.99이고, z는 0 내지 0.85이고, w+x+y+z=1이고, y+z/(w+x+y+z)는 0.1 내지 0.99이고, w+x/(w+x+y+z)는 0.01 내지 0.9이고, 단, 상기 실리콘 수지(A)는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖는, 복합체 물질.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 축합-경화 실리콘 조성물로 추가 한정되는, 복합체 물질.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은,

(A") 실리콘 결합 하이드록시 그룹 또는 가수분해성 그룹 중 적어도 2개를 갖는 실리콘 수지와, 선택적으로,

(B') 실리콘 결합 가수분해성 그룹을 갖는 가교제의

반응 생성물을,

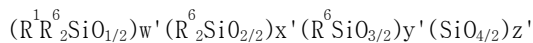
선택적으로,

(C) 촉매량의 축합 촉매의 존재 하에

포함하는, 복합체 물질.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 실리콘 수지(A")는 다음 화학식을 갖고,



상기 화학식에서, R¹은 모두 지방족 불포화 그룹이 없는 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카르빌 그룹 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠 치환 하이드로카르빌 그룹이고, R⁶은 R¹, -H, -OH, 또는 가수분해성 그룹이고, w'는 0 내지 0.8이고, x'는 0 내지 0.95이고, y'는 0 내지 1이고, z'는 0 내지 0.99이고, w'+x'+y'+z'=1이고, 상기 실리콘 수지(A")는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 히드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹을 갖는, 복합체 물질.

청구항 11

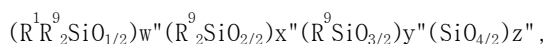
제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 미립자 형태의 무기 충전제를 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 12

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 실리콘 조성물은 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 복합체 물질.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 다음 식을 갖는 실리콘 수지(A'")로부터 형성되고,



상기 식에서 R¹은 모두 지방족 불포화 그룹이 없는 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카르빌 그룹 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠 치환 하이드로카르빌 그룹이고, R⁹은 R¹, 알케닐, 또는 알킬닐이고, w''는 0 내지 0.99이고, x''는 0 내지 0.99이고, y''는 0 내지 0.99이고, z''는 0 내지 0.85이고, w''+x''+y''+z''=1인, 복합체 물질.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리질 물질은 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카보네이트,

및 폴리설폰네이트의 그룹으로부터 선택되는, 복합체 물질.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은 상기 경화 실리콘 조성물을 상기 제 1 창유리층에 접착시키기 위한 경화 단계 전에 적어도 하나의 작용기를 포함하는, 복합체 물질.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 적어도 하나의 작용기는 실란올 그룹, 알콕시 그룹, 에폭시 그룹, 실리콘 하이드라이드 그룹, 아세톡시 그룹, 및 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택되는, 복합체 물질.

청구항 17

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 실리콘층과 상기 제 1 창유리층 사이에 배치된 접착층을 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 접착층은 실리콘계 접착제를 포함하는, 복합체 물질.

청구항 19

제 1항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 제 2 유리질 물질로부터 형성되고, 상기 제 1 창유리층과 제 2 창유리층 사이에 배치된 상기 강화 실리콘층과 함께 상기 제 1 창유리층으로부터 이격되어 있는 제 2 창유리층을 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 20

제 1항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 실리콘층에 인접하게 배치된 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층을 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 강화 실리콘층 사이에 배치된 접착층을 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 22

제 20항에 있어서, 제 3 유리질 물질로부터 형성되고, 상기 강화 실리콘층과 상기 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층 사이에 배치된 제 3 창유리층을 더 포함하는, 복합체 물질.

청구항 23

제 22항에 있어서, 적어도 2개의 강화 실리콘층은 각각의 상기 창유리층 사이에 배치된, 복합체 물질.

청구항 24

제 1항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM E 119-05a, ASTM E 2010-01, 및 ASTM E 2074-00 중 적어도 하나에 따라 적어도 30분의 방화 등급(fire rating)을 갖는, 복합체 물질.

명세서

기술분야

- <1> 이 특허 출원은 2007년 2월 22일자로 출원된 미국 가특허 출원 번호 제 60/891,165호의 우선권과 모든 이권을 청구한다.
- <2> 본 발명은, 일반적으로 우수한 내화성을 갖는 복합체 물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 창유리층(window layer)과, 복합체 물질에 우수한 내화성을 제공하는 신규한 실리콘층을 갖는 복합체 물질에 관한 것이다.

배경 기술

- <3> 방화 창유리(fire-proof window)는 화재, 연기 또는 뜨거운 열기가 건물을 통해 전파되는 것을 방지하거나, 오픈 안과 같은 공간 내에 열 또는 화염을 잡아두도록 소비자 설비와 자동차 산업뿐만 아니라, 주거용, 상업용 및 산업용 건설 산업에 사용하기 위한 것으로 공지되어 있다. 방화 창유리는 일반적으로 30, 60, 90, 또는 120분 방화 창유리로 등급이 매겨지는데, 이는 시동 30분 후 843℃, 60분 후 926℃, 120분 후 1010℃, 및 240분 후 1093℃의 온도에 노출되는 미리 한정된 화재 조건에 방화 창유리가 노출될 때 방화 창유리에 균열이 형성되는데 걸리는 시간에 좌우된다. 예를 들어, 30분 등급 방화 창유리가 30분 이상 60분 미만의 기간 동안 미리 한정된 화재 조건에 노출되면 상기 창유리에 균열이 형성된다. 방화 창유리에 요구되는 특정한 방화 등급은 상기 용도와 비용 고려에 의존하는데, 이는 더 긴 방화 등급을 갖는 방화 창유리는 일반적으로 더 짧은 방화 등급을 갖는 방화 창유리보다 비용이 더 들기 때문이다.
- <4> 충분한 방화 등급을 갖는 방화 창유리를 개발하기 위해 많은 작업이 수행되었다. 방화 창유리는 일반적으로 기존의 유리층과 방화 창유리에 내화성을 제공하는 층을 포함하는 일련의 층으로 형성된다. 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 다수의 서로 다른 재료가 사용되었지만, 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용된 많은 재료는 단점을 갖는다. 예를 들어, 탄소계 물질, 특히 물질 내 모든 분자의 총중량을 기준으로 50중량부 이상의 탄소를 갖는 탄소계 물질이 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용될 때, 상기 물질은 결과적으로 과도한 양의 연기와 독성 가스를 방출할 것이다.
- <5> 주로 탄소계 물질이 사용되는 경우와 비교하여 많은 연기와 독성 가스를 방출하지 않는 다른 비탄소계 물질은 또한 내화성을 제공하는 층을 위해 사용되었다. 예를 들어, 무기 실리콘계 물질은 상기 방화 창유리 내에 내화성을 제공하는 층에 사용되었다. 방화 창유리에 내화성을 제공하는 층을 형성하기 위해 사용된 무기 실리콘계 물질의 특정한 예는, Gelderie 등의 미국 특허 제 6,159,606호에 기재된 알칼리 금속 폴리실리케이트, Mennig 등의 미국 특허 제 5,716,424호에 기재된 실리케이트들의 가수분해 및 축합을 통해 입수된 조성물 및 독일 특허 출원 제 2826261호에 기재된 실리콘 엘라스토머를 포함한다. 무기 실리콘계 물질은 까맣게 타더라도, 무기 실리콘계 물질은 주로 탄소계 물질과 비교하여 연기와 독성 가스를 적게 생산한다. 그러나, 실리콘계 물질로 형성된 층을 포함하는 기존의 방화 창유리는 제조가 매우 노동 집약적이고, 무거우며, 때로 가열로 파손되면 구조적 통합성을 유지하기에 불충분할 수 있다. 보다 구체적으로, 일단 열로 인해 방화 창유리에 균열이 형성되면, 상기 방화 창유리는 기계적으로 파손되기 쉽다.
- <6> 기존 방화 창유리의 결점으로 인해, 제조가 실질적으로 더욱 비용 효율적이고, 중량이 더 가벼우며, 열로 인해 복합체 물품이 파손된 후에도, 즉 복합체 물품에 균열이 형성된 후에도 우수한 구조적 통합성을 유지하고, 또한 주로 탄소계 물질을 포함하는 복합체 물품과 같이 많은 연기와 독성 가스를 방출하지 않는, 우수한 내화성을 갖는 복합체 물품을 제공하는 것이 유리할 것이다.

발명의 상세한 설명

- <7> 본 발명은, 유리질 물질로 형성된 제 1 창유리층(window layer)과 제 1 창유리층에 인접하게 배치된 강화 실리콘층을 포함하는 복합체 물품을 제공한다. 강화 실리콘층은 경화 실리콘 조성물과 섬유 강화제를 포함한다. 강화 실리콘층에 경화 실리콘 조성물이 존재하므로, 복합체 물품은 우수한 내화성을 나타내고, 주로 탄소계 물질을 포함하는 복합체 물품과 같이 많은 연기와 독성 가스를 방출하지 않을 것이다. 또한, 강화 실리콘층에 섬유 강화제가 존재하므로, 복합체 물품은 열로 인해 복합체 물품에 균열이 형성된 후에도 우수한 구조적 통합성을 유지한다. 이와 같이, 본 발명의 복합체 물품은 종래 기술의 복합체 물품으로는 가능하지 않은 로드-베어링(load-bearing) 용도에 적합할 수 있다.

실시 예

- <14> 도면을 참조하면, 동일한 숫자는 여러 도면 전반에서 대응하는 부분을 나타내고, 복합체 물품은 도 1에서 일반적으로 10으로 도시된다. 복합체 물품(10)은 우수한 내화성을 갖고, 화재, 연기 또는 뜨거운 열기가 건물을 통해 전파되는 것을 방지하거나, 오픈 안과 같은 공간 내에 열 또는 화염을 잡아두도록 소비자 설비와 자동차 산업뿐만 아니라, 주거용, 상업용 및 산업용 건설 산업에 유용하다. 본 발명의 복합체 물품(10)은 아래 복합체 물품(10)의 추가 설명을 참조하여 인지되는 바와 같이, 로드-베어링 용도에 또한 적합할 수 있다.
- <15> 복합체 물품(10)은 유리질 물질로 형성된 제 1 창유리층(12)을 포함한다. 제 1 창유리층(12)은 일반적으로 적어도 80%의 높은 투명도를 갖지만, 80% 미만의 투명도를 갖는 창유리층은 본 발명의 목적에 적합할 수 있는 것으

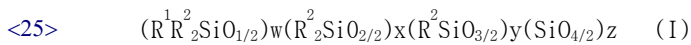
로 인식되어야 한다. 제 1 창유리층(12)은 종래 창유리에 전형적인 내마모성과 내급힘성을 제공한다.

- <16> 제 1 창유리층(12)을 형성하는 유리질 물질은 창유리를 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 물질로 추가 정의된다. 제 1 창유리층(12)을 형성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 유리질 물질의 특정한 예는 통상의 실리카계 유리 또는 탄소계 중합체를 포함한다. 통상의 실리카계 유리의 한 가지 특정한 예는 소다-석회-실리카 유리이다. 제 1 창유리층(12)을 형성하는데 적합한 탄소계 중합체의 특정한 예는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 및 아크릴을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <17> 제 1 창유리층(12)은 창유리층을 형성하기 위해 당업계에 공지된 임의의 방법을 통해 형성될 수 있다. 일반적으로, 상기 제 1 창유리층(12)은 플로트 공정을 통해 형성된 플로트 유리이지만, 상기 유리는 이러한 종류의 유리를 형성하기 위해 종래 기술에 공지된 방법을 통해 형성된 템퍼드 유리, 플레이트 유리 등일 수 있다. 공지된 임의의 공정을 통해 형성된 임의 유형의 유리는 본 발명의 목적에 적합할 수 있음을 인식하여야 한다.
- <18> 제 1 창유리층(12)은 일반적으로 약 0.002 내지 약 1인치, 일반적으로 약 0.125인치의 두께를 갖는다. 제 1 창유리층(12)의 특정 두께는 복합체 물품(10)이 의도하는 특정 용도에 의존한다. 예를 들어, 로드 베어링 용도 또는 상기 복합체 물품(10)이 현저한 블런트 포스(blunt force)를 바람직하게 견딜 수 있는 용도를 위해, 제 1 창유리층(12)은 장식용으로 가질 수 있는 것보다 더 큰 두께를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 상기 복합체 물품(10)은 로드 베어링 용도에 사용하는 것으로 제한되지 않음을 인식하여야 한다.
- <19> 본 발명의 복합체 물품(10)은 강화 실리콘층(14)을 더 포함한다. 강화 실리콘층(14)은 아래 더욱 상세히 기재하는 바와 같이 상기 복합체 물품(10)에 우수한 내화성을 제공한다. 상기 강화 실리콘층(14)은 경화 실리콘 조성물 및 섬유 강화제를 포함한다. 일반적으로, 상기 섬유 강화제는 상기 경화 실리콘 조성물로 함침되고, 즉, 상기 강화 실리콘층(14)은 섬유 강화제 및 경화 실리콘 조성물을 포함하는 단일층이다. 강화 실리콘층(14)은, 강화 실리콘층(14)이 연소 중에 충분히 낮은 수준의 연기와 독성 가스를 방출하는 것을 보장하기 위해 강화 실리콘층(14)의 총중량 기준으로 일반적으로 50중량부 미만의 탄소, 더욱 일반적으로 35중량부 미만의 탄소를 갖는다.
- <20> 일 실시예에서, 상기 경화 실리콘 조성물은 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물로 추가 정의된다. 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은, (A) 실리콘 수지와, (B) 상기 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 평균적으로 갖는 유기규소 화합물의 반응 생성물을, (C) 촉매량의 히드로실릴화 촉매 존재 하에 포함한다. 당업계에 공지된 임의의 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 본 발명의 목적에 적합할 수 있지만, 몇몇 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 다른 것보다 더 적합할 수 있다. 보다 구체적으로, 몇몇 실리콘 수지(A)는 다른 것보다 더 적합할 수 있다.
- <21> 상기 실리콘 수지(A)는 일반적으로 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 상기 실리콘 수지(A)는, 일반적으로 $R^2SiO_{3/2}$ 유니트(즉, T 유니트) 및/또는 $SiO_{4/2}$ 유니트(즉, Q 유니트)를, $R^1R^2SiO_{1/2}$ 유니트(즉, M 유니트) 및/또는 $R^2SiO_{2/2}$ 유니트(즉, D 유니트)와 함께 포함하는 공중합체로서, 상기 식에서 R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 그룹 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹이고, 이들 모두 지방족 불포화 그룹이 없으며, R^2 는 R^1 , 알케닐 그룹, 또는 수소인 공중합체이다. 예를 들어, 상기 실리콘 수지는 DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "지방족 불포화 그룹이 없는"이라는 용어는, 하이드로카르빌 또는 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹이 지방족 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하지 않음을 의미한다.
- <22> R^1 으로 나타낸 상기 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 그룹 및 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹은 더욱 일반적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹은 분지 또는 미분지된 구조를 가질 수 있다. R^1 으로 나타낸 하이드로카르빌 그룹의 예는, 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, 및 데실과 같은 알킬기; 사이클로헥실, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실과 같은 사이클로알킬기; 페닐과 나프틸과 같은 아릴기; 톨릴과 크실릴과 같은 아랄킬기; 및 벤질과 페네틸과 같은 아랄킬기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. R^1 으로 나타낸 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹의 예는, 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 디클로로페닐, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 및

2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

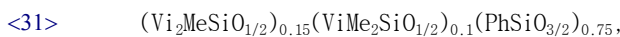
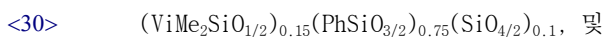
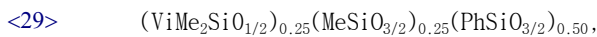
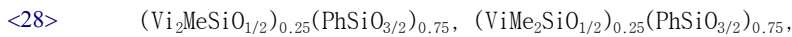
<23> R²로 나타낸 알케닐 그룹은 실리콘 수지 내에서 동일하거나 또는 상이할 수 있는 것으로, 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자, 대안적으로 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐, 및 옥테닐로 예시되지만, 이에 제한되지 않는다. 일 실시예에서, R²는 우세하게는 알케닐 그룹이다. 상기 실시예에서, 일반적으로 상기 실리콘 수지에서 R²로 나타낸 그룹의 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 알케닐 그룹이다. 본원에 사용된 바, R²에서 알케닐 그룹의 몰%는 상기 수지 내의 R² 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다. 다른 실시예에서, R²는 우세하게는 수소이다. 상기 실시예에서, 상기 실리콘 수지에서 R²로 나타낸 그룹의 일반적으로 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 수소이다. R²에서 수소의 몰%는 상기 수지 내의 R² 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지 내의 수소 결합 수소의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.

<24> 제 1 실시예에 따라, 상기 실리콘 수지(A)는 다음 화학식을 갖는다.



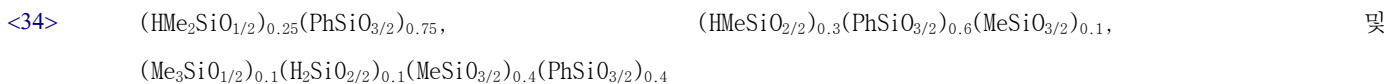
<26> 상기 화학식(I)에서, R¹ 및 R²는 상기 기재되고 예시된 바와 같고, w, x, y, 및 z는 몰 분율이다. 화학식(I)로 나타낸 상기 실리콘 수지는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖는다. 보다 구체적으로, 첨자 w는 일반적으로 0 내지 0.9, 대안적으로 0.02 내지 0.75, 대안적으로 0.05 내지 0.3의 값을 갖는다. 첨자 x는 일반적으로 0 내지 0.9, 대안적으로 0 내지 0.45, 대안적으로 0 내지 0.25의 값을 갖는다. 첨자 y는 일반적으로 0 내지 0.99, 대안적으로 0.25 내지 0.8, 대안적으로 0.5 내지 0.8의 값을 갖는다. 첨자 z는 일반적으로 0 내지 0.85, 대안적으로 0 내지 0.25, 대안적으로 0 내지 0.15의 값을 갖는다. 또한, 비율 $y+z/(w+x+y+z)$ 는 일반적으로 0.1 내지 0.99, 대안적으로 0.5 내지 0.95, 대안적으로 0.65 내지 0.9이다. 또한, 비율 $w+x/(w+x+y+z)$ 는 일반적으로 0.01 내지 0.90, 대안적으로 0.05 내지 0.5, 대안적으로 0.1 내지 0.35이다.

<27> R²가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 상기 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 수지들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:



<32> 상기 식에서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 화학식(I)에 대해 상술한 바의 w, x, y, 또는 z에 대응하는 몰분율을 나타낸다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<33> R²가 우세하게 수소인 경우, 상기 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 수지들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:



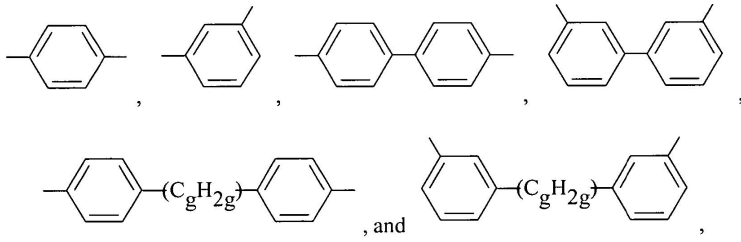
<35> 상기 식에서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰분율을 나타낸다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<36> 화학식(I)로 나타낸 상기 실리콘 수지는 일반적으로 500 내지 50,000, 대안적으로 500 내지 10,000, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖고, 상기 분자량은 낮은 각의 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절지수 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<37> 화학식(I)로 나타낸 상기 실리콘 수지의 점도는 25°C에서 일반적으로 0.01 내지 100,000 Pa·s, 대안적으로 0.1

내지 10,000 Pa·s, 대안적으로 1 내지 100 Pa·s이다.

- <38> 화학식(I)로 나타낸 상기 실리콘 수지(A)는 ²⁹Si NMR로 측정된 바, 일반적으로 10%(w/w) 미만, 대안적으로 5%(w/w) 미만, 대안적으로 2%(w/w) 미만의 실리콘 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.
- <39> 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있으며, 이들 수지의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 화학식(I)로 나타낸 실리콘 수지(A)는 일반적으로 톨루엔과 같은 유기 용매 중에 클로로실란 전구체들의 적절한 혼합물을 동시 가수분해시킴으로써 제조된다. 예를 들어, R¹R²SiO_{1/2} 유니트 및 R²SiO_{3/2} 유니트를 포함하는 실리콘 수지는 식 R¹R²SiCl를 갖는 제 1 화합물 및 식 R²SiCl₃를 갖는 제 2 화합물을 톨루엔 중에서 동시 가수분해시켜 (식에서 R¹ 및 R²는 상기 정의되고 예시된 바와 같음) 수성 염산 및 상기 제 1 및 제 2 화합물의 가수분해산물인 실리콘 수지를 형성함으로써 제조될 수 있다. 상기 수성 염산 및 상기 실리콘 수지가 분리되고, 상기 실리콘 수지는 물로 씻겨 잔류 산을 제거하고, 상기 실리콘 수지는 당업계에 공지된 바의 목적하는 점도를 획득하기까지 실리콘 수지를 "구현(body)"하도록 온화한 축합 촉매의 존재 하에 가열된다.
- <40> 바람직한 경우, 상기 실리콘 수지는 실리콘 결합 하이드록시 그룹의 함량을 감소시키기 위해 유기 용매 중에서 축합 촉매로 추가로 처리될 수 있다. 대안적으로, 클로로 외에, -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, NHCOCH₃, 및 -SCH₃와 같은 가수분해성 그룹을 함유하는 제 1 또는 제 2 화합물은 동시 가수분해되어 실리콘 수지(A)를 형성할 수 있다. 상기 실리콘 수지(A)의 특성은 제 1 및 제 2 화합물의 유형, 제 1 및 제 2 화합물의 몰비, 축합 정도, 및 가공 상태에 의존한다.
- <41> 상기 유기규소 화합물(B)은 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 대안적으로 분자당 적어도 3개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 실리콘 수지(A)에서 분자당 알케닐 그룹의 평균 수와 유기규소 화합물(B)에서 분자당 규소 결합 수소 원자의 평균 수의 합은 4 이상이고, 각각의 분자는 2개 이상의 반응기를 갖는 경우 가교 반응이 발생하는 것으로 일반적으로 이해된다. 경화 전, 상기 유기규소 화합물(B)은 실리콘 수지(A)를 경화시키기에 충분한 양으로 존재한다.
- <42> 유기규소 화합물(B)은 유기수소실란, 유기수소실록산, 또는 이들의 배합물로서 추가로 정의될 수 있다. 유기규소 화합물(B)의 구조는 선형, 분지, 환식 또는 수지상일 수 있다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 규소 결합 수소 원자는 말단, 펜던트 위치 또는 말단 및 펜던트 위치 모두에 위치할 수 있다. 사이클로실란 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 10개의 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 4개의 실리콘 원자를 갖는다.
- <43> 유기수소실란은, 모노실란, 디실란, 트리실란, 또는 폴리실란일 수 있다. R²가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정한 예는, 디페닐실란, 2-클로로에틸실란, 비스[(p-디메틸실릴)페닐]에테르, 1,4-디메틸디실릴에탄, 1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실란, 폴리(메틸실릴렌)페닐렌, 및 폴리(메틸실릴렌)메틸렌을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. R²가 우세하게 수소인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:
- <44> Pr₂SiH₂, PhSiH₃, MeSiH₃, PhMeSiH₂, Ph₂SiH₂, 및 (HMeSiO)₄,
- <45> 상기 식에서, Pr은 프로필이고, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이다.
- <46> 유기수소실란은 또한 다음 화학식을 가질 수 있다:
- <47> HR¹₂Si-R³-SiR¹₂H (II)
- <48> 상기 식(II)에서, R¹은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R³은 지방족 불포화 그룹이 없고, 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 하이드로카르빌렌 그룹이고:



<49>

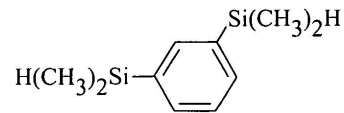
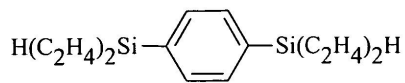
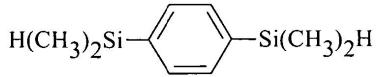
<50>

상기 식에서 g는 1 내지 6이다.

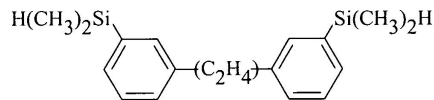
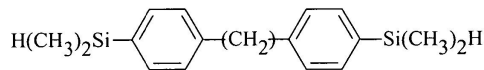
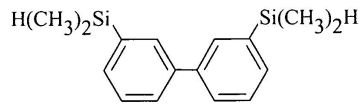
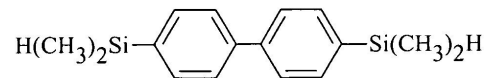
<51>

화학식(II)를 갖는 유기수소실란의 특정한 예(식에서 R¹ 및 R³은 상기 정의되고 예시된 바와 같음)는 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 유기수소실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

<52>



<53>



<54>

<55>

유기수소실란의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 유기수소실란은 그리냐드 시약(Grignard reagent)과 알킬 또는 아릴 할라이드의 반응에 의해 제조될 수 있다. 특히, 식 HR¹₂Si-R³-SiR¹₂H를 갖는 유기수소실란은 식 R³X₂를 갖는 아릴 디할라이드를 에테르 중 마그네슘으로 처리하여 대응하는 그리냐드 시약을 생성하고, 이어서 상기 그리냐드 시약을 식 HR¹₂SiCl을 갖는 클로로실란으로 처리함으로써 제조될 수 있고, 식에서 R¹ 및 R³은 상기 정의되고 예시된 바와 같다.

<56>

유기수소실록산은 디실록산, 트리실록산, 또는 폴리실록산일 수 있다. R₂가 우세하게 수소인 경우 유기규소 화합물(B)로서 사용하는데 적합한 유기실록산의 예는 다음 식들을 갖는 실록산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:

<57>

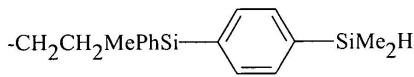
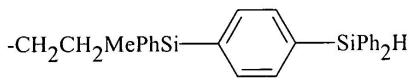
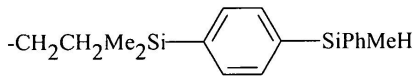
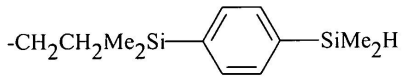
PhSi(OSiMe₂H)₃, Si(OSiMe₂H)₄, MeSi(OSiMe₂H)₃, 및 Ph₂Si(OSiMe₂H)₂,

<58> 상기 식에서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이다.

<59> R₂가 우세하게 알케닐 그룹인 경우, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실록산의 특정한 예는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 페닐트리스(디메틸실록시)실란, 1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산, 트리메틸실록시-말단 폴리(메틸수소실록산), 트리메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산/메틸수소실록산), 디메틸수소실록시-말단 폴리(메틸수소실록산), 및 HMe₂SiO_{1/2} 유니트, Me₃SiO_{1/2} 유니트, 및 SiO_{4/2} 유니트(식에서 Me는 메틸임)를 포함하는 수지를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

<60> 유기수소실록산은 또한 유기수소폴리실록산 수지일 수 있다. 유기수소폴리실록산 수지는 일반적으로 R⁴SiO_{3/2} 유니트(즉, T 유니트) 및/또는 SiO_{4/2} 유니트(즉, Q 유니트)를, R¹R⁴₂SiO_{1/2} 유니트(즉, M 유니트) 및/또는 R⁴₂SiO_{2/2} 유니트(즉, D 유니트)와 함께 포함하는 공중합체로서, 상기 식에서 R¹은 상기 기재되고 예시되어 있다. 예를 들어, 유기수소폴리실록산 수지는, DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다.

<61> R⁴로 나타낸 그룹은 R¹이거나 또는 적어도 하나의 규소 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬기이다. R⁴로 나타낸 유기실릴알킬기의 예는 다음 구조식들로부터 선택된 식을 갖는 그룹을 포함하지만, 이에 제한되지 않고,

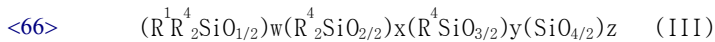


<62>

<63> -CH₂CH₂SiMe₂H, -CH₂CH₂SiMe₂C_nH_{2n}SiMe₂H, -CH₂CH₂SiMe₂C_nH_{2n}SiMePhH, -CH₂CH₂SiMePhH, -CH₂CH₂SiPh₂H, -CH₂CH₂SiMePhC_nH_{2n}SiPh₂H, -CH₂CH₂SiMePhC_nH_{2n}SiMe₂H, -CH₂CH₂SiMePhOSiMePhH, 및 -CH₂CH₂SiMePhOSiPh(OSiMePhH)₂,

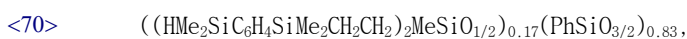
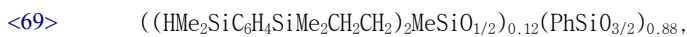
<64> 상기 식에서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 첨자 n은 2 내지 10의 값을 갖는다. 일반적으로, 유기수소폴리실록산 수지 내에서 R⁴로 나타낸 그룹의 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 적어도 하나의 규소 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬기이다. 본원에 사용된 바, R⁴에서 유기실릴알킬기의 몰%는 상기 수지에서 R⁴ 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리온 수지에서 규소 결합 유기실릴알킬기의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.

<65> 유기수소폴리실록산 수지는 일반적으로 다음 화학식을 갖고,



<67> 상기 화학식(III)에서, R¹, R⁴, w, x, y, 및 z는 각각 상기 정의되고 예시된 바와 같다.

<68> 상기 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,



- <71> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.66}$,
- <72> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 및
- <73> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$
- <74> $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$,
- <75> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, C₆H₄는 파라-페닐렌 그룹을 나타내고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰 분율을 나타낸다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <76> 유기수소폴리실록산 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,
- <77> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.12}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88}$,
- <78> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.83}$,
- <79> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.17}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.66}$,
- <80> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$, 및
- <81> $((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.08}((\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$
- <82> $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$,
- <83> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, C₆H₄는 파라-페닐렌 그룹을 나타내고, 괄호 밖의 수치 첨자들은 몰 분율을 나타낸다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <84> 화학식(III)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지는, (a) 상기 화학식(I)로 나타낸 식 $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ 을 갖는 실리콘 수지와, (b) 분자당 평균 2 내지 4개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 1,000 미만의 분자량을 갖는 유기규소 화합물을 포함하는 반응 혼합물을, (c) 히드로실릴화 촉매와, 선택적으로 (d) 유기 용매의 존재 하에 반응시켜서 제조될 수 있고, 상기 식에서, R¹, R², w, x, y, 및 z는 각각 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 단, 상기 실리콘 수지(a)는 분자당 평균 적어도 2개의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖고, (a)에서 알케닐 그룹에 대한 (b)에서 규소 결합 수소 원자의 몰비는 1.5 내지 5이다. 실리콘 수지(a)는 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물을 형성하기 위해 성분(A)로서 사용된 특정 실리콘 수지와 동일하거나 서로 상이할 수 있다.
- <85> 상술한 바와 같이, 유기규소 화합물(b)은 분자당 평균 2 내지 4개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 대안적으로, 상기 유기규소 화합물(b)은 분자당 평균 2 내지 3개의 규소 결합 수소 원자를 갖는다. 또한, 상술한 바와 같이, 상기 유기규소 화합물(b)은 일반적으로 1,000 미만, 대안적으로 750 미만, 대안적으로 500 미만의 분자량을 갖는다. 상기 유기규소 화합물(b)은 하이드로카르빌 그룹 및 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹의 그룹으로부터 선택될 수 있고, 모두 지방족 불포화 그룹이 없고, R¹에 대해 상기 기재되고 예시된 바와 같은 규소 결합 유기 그룹을 추가로 포함한다.
- <86> 유기규소 화합물(b)은 유기수소실란 또는 유기수소실록산일 수 있고, 이들 각각은 상기 상세히 정의되고 예시된다. 유기규소 화합물(b)은 단일 유기규소 화합물 또는 각각 상술한 바의 2개 이상의 상이한 유기규소 화합물의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 유기규소 화합물(B)은 단일 유기수소실란, 2개의 서로 상이한 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 2개의 서로 상이한 유기수소실록산의 혼합물, 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다. 실리콘 수지(A)에서 알케닐 그룹에 대한 유기규소 화합물(B)에서 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 1.5 내지 5, 대안적으로 1.75 내지 3, 대안적으로 2 내지 2.5이다.
- <87> 히드로실릴화 촉매(c)는 백금족 금속(즉, 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐)을 함유하는 잘 알려져 있는 히드로실릴화 촉매 또는 백금족 금속을 함유하는 화합물 중 임의의 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기

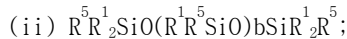
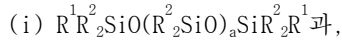
백금족 금속은 히드로실릴화 반응에서 그의 높은 활성 기준으로 백금이다.

- <88> (c)에 적합한 히드로실릴화 촉매는, 클로로백금산과 미국 특허 제 3,419,593호에서 Willing에 의해 기재된 특정 비닐-함유 유기실록산의 착물을 포함하고, 상기 특허는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함되어 있다. 이러한 유형의 촉매는 클로로백금산과 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 반응 생성물이다.
- <89> 히드로실릴화 촉매(c)는 또한 그 표면에 백금족 금속을 갖는 고체 지지체를 포함하는 지지된 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 지지 촉매는 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지로부터, 예를 들어, 상기 반응 혼합물을 여과시켜서 편리하게 분리될 수 있다. 지지 촉매의 예는, 탄소 상 백금, 탄소 상 팔라듐, 탄소 상 루테튬, 탄소 상 로듐, 실리카 상 백금, 실리카 상 팔라듐, 알루미늄 상 백금, 알루미늄 상 팔라듐, 및 알루미늄 상 루테튬을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <90> 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 첨가 반응을 촉매하기에 충분하다. 일반적으로, 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)을 더한 중량을 기준으로 0.1 내지 1000ppm의 백금족 금속, 대안적으로 1 내지 500ppm의 백금족 금속, 대안적으로 5 내지 150ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다. 반응 속도는 0.1ppm 미만의 백금족 금속에서 매우 느리다. 1000ppm 이상의 백금족 금속을 사용하더라도 반응 속도가 인식할 수 있을 정도로 증가되지 않았고, 이에 따라 경제성이 없다.
- <91> 유기 용매(d)는 적어도 하나의 유기 용매이다. 유기 용매(d)는 본원 방법의 조건 하에 실리콘 수지(a), 유기규소 화합물(b), 또는 생성된 유기수소폴리실록산 수지와 반응하지 않고, 성분 (a), (b), 및 유기수소폴리실록산 수지와 혼화성인 임의의 비양성자성 또는 쌍극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다.
- <92> 본 발명의 목적에 적합한 유기 용매(d)의 예는, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸과 같은 포화된 지방족 탄화수소; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란(THF) 및 디옥산과 같은 환식 에테르; 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)과 같은 케톤; 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 알칸; 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 유기 용매(d)는 단일 유기 용매 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 상이한 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 유기 용매(d)의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량 기준으로 0 내지 99%(w/w), 대안적으로 30 내지 80%(w/w), 대안적으로 45 내지 60%(w/w)이다.
- <93> 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지를 형성하기 위한 반응은 히드로실릴화 반응에 적합한 임의의 표준 반응기 내에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기는 유리 및 테플론-라인드 유리 반응기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 반응기는 교반과 같은 진탕 수단을 장착한다. 또한, 바람직하게는, 상기 반응은 습기의 부재 하에 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기에서 수행된다.
- <94> 실리콘 수지(a), 유기규소 화합물(b), 히드로실릴화 촉매(c), 및 선택적으로, 유기 용매(d)는 임의의 순서로 혼합될 수 있다. 일반적으로, 유기규소 화합물(b)과 히드로실릴화 촉매(c)는, 실리콘 수지(a)와, 선택적으로, 유기 용매(d)를 도입하기 전 혼합된다. 이러한 반응은 일반적으로 0 내지 150°C, 대안적으로 실온(-23 ± 2°C) 내지 115°C의 온도에서 수행된다. 온도가 0°C 미만인 경우, 반응 속도는 일반적으로 매우 느리다. 반응 시간은 실리콘 수지(a)와 유기규소 화합물(b)의 구조, 및 온도와 같은 여러 가지 인자에 의존한다. 상기 반응 시간은 일반적으로 실온(-23 ± 2°C) 내지 150°C의 온도에서 1 내지 24시간이다. 최적 반응 시간은 일상적 실험에 의해 측정될 수 있다.
- <95> 화학식(III)으로 나타낸 유기수소폴리실록산 수지는 단리 없이 사용될 수 있거나 또는 상기 유기수소폴리실록산 수지의 정제는 통상의 증발 방법에 의해 대부분의 유기 용매(d)로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물은 감압 하에 가열될 수 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매(c)가 상술한 바의 지지된 촉매인 경우, 상기 유기수소폴리실록산 수지는 히드로실릴화 촉매(c)로부터 반응 혼합물을 여과시킴으로써 용이하게 분리될 수 있다. 그러나, 상기 히드로실릴화 촉매(c)는 유기수소폴리실록산 수지와 혼합된 채로 남겨질 수 있고, 히드로실릴화 촉매(C)로서 사용될 수 있다.
- <96> 상기 유기규소 화합물(B)은 단일 유기규소 화합물 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 상이한 유기규소 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기규소 화합물(B)은 단일 유기수소실란, 2개의 상이한 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 2개의 상이한 유기수소실록산의 혼합물, 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다. 특히, 상기 유기규소 화합물(B)은 화학식(III)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지를 유기규소 화합물(B)의 총 중량 기준으로 적어도 0.5%(w/w), 대안적으로 적어도 50%(w/w), 대안적으로 적어도 75%(w/w)의 양으로 유기수소실란 및/또는 유기수소실록산을 추가로 포함하는 유기규소 화합물(B)과 함께 포

함하는 혼합물일 수 있고, 후자는 유기수소폴리실록산 수지와 서로 상이하다.

- <97> 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A)를 경화(가교)시키기에 충분하다. 유기규소 화합물(B)의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 의존한다. 유기규소 화합물(B)의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A)에서 알케닐 그룹의 몰당 0.4 내지 2몰의 규소 결합 수소 원자, 대안적으로 0.8 내지 1.5몰의 규소 결합 수소 원자, 대안적으로 0.9 내지 1.1몰의 규소 결합 수소 원자를 제공하기에 충분하다.
- <98> 히드로실릴화 촉매(C)는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B) 사이의 반응을 촉진시키는 적어도 하나의 히드로실릴화 촉매를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 유기수소폴리실록산 수지를 생산하기 위해 상술한 히드로실릴화 촉매(c)와 동일할 수 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매(C)는 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금족 금속을 포함하는 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유 촉매일 수 있다. 마이크로캡슐화된 히드로실릴화 촉매 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 제 4,766,176호 및 그에 인용된 참조 문헌, 및 미국 특허 제 5,017,654호에 예시된 바와 같이 당업계에 잘 공지되어 있다. 히드로실릴화 촉매(C)는 단일 촉매 또는 구조, 형태, 백금족 금속, 작용화 리간드, 및 열가소성 수지와 같이 적어도 하나의 특성이 상이한 2개 이상의 상이한 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <99> 다른 실시예에서, 히드로실릴화 촉매(C)는 적어도 하나의 광활성화 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 광활성화 히드로실릴화 촉매는 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출됨에 따라 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 히드로실릴화를 촉매할 수 있는 임의의 히드로실릴화 촉매일 수 있다. 상기 광활성화 히드로실릴화 촉매는 백금족 금속 또는 백금족 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 잘 알려져 있는 히드로실릴화 촉매들 중 임의의 것일 수 있다. 백금족 금속은 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함한다. 일반적으로, 상기 백금족 금속은 히드로실릴화 반응에서 그 큰 활성을 기준으로 하는 백금이다. 본 발명의 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정한 광활성화 히드로실릴화 촉매의 적합성은 일상 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- <100> 본 발명의 목적에 적합한 광활성화 히드로실릴화 촉매의 특정한 예는, 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트), 백금(II) 비스(2,4-헥산디오에이트), 백금(II) 비스(2,4-헵탄디오에이트), 백금(II) 비스(1-페닐-1,3-부탄디오에이트), 백금(II) 비스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오에이트), 백금(II) 비스(1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오에이트)와 같은 백금(II) β-디케토네이트 착물; (Cp)트리메틸백금, (Cp)에틸디메틸백금, (Cp)트리에틸백금, (클로로-Cp)트리메틸백금, 및 (트리메틸실릴-Cp)트리메틸백금(여기서 Cp는 사이클로펜타디에닐을 나타냄)과 같은 (η⁴-사이클로펜타디에닐)트리알킬백금 착물; Pt[C₆H₅NNOCH₃]₄, Pt[p-CN-C₆H₄NNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-H₃COC₆H₄NNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNOCH₃]₄, 1,5-사이클로옥타디엔.Pt[p-CN-C₆H₄NNOC₆H₁₁]₂, 1,5-사이클로옥타디엔.Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNOCH₃]₂, [(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNOC₆H₁₁], 및 Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNOCH₃]₂ (여기서 x는 1, 3, 5, 11, 또는 17임)와 같은 트리아젠 옥사이드-전이 금속 착물; (η⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)디페닐백금, η⁴-1,3,5,7-사이클로옥타테트라엔일)디페닐백금, (η⁴-2,5-노르보라디에닐)디페닐백금, (η⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-디메틸아미노페닐)백금, (η⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-아세틸페닐)백금, 및 (η⁴-1,5-사이클로옥타디에닐)비스-(4-트리플루오르메틸페닐)백금과 같은 (η-디올레핀)(σ-아릴)백금 착물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 광활성화 히드로실릴화 촉매는, Pt(II) β-디케토네이트 착물이고, 더욱 일반적으로 촉매는 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트)이다. 상기 히드로실릴화 촉매(C)는 단일 광활성화 히드로실릴화 촉매 또는 2개 이상의 서로 상이한 광활성화 히드로실릴화 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <101> 광활성화 히드로실릴화 촉매의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있다. 예를 들어, 백금(II) β-디케토네이트의 제조 방법은, Guo 등(Chemistry of Materials, 1998, 10, 531-536)에 의해 보고되었다. (η-사이클로펜타디에닐)-트리알킬백금 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 4,510,094호에 기재되어 있다. 트리아젠 옥사이드-전이 금속 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 5,496,961호에 기재되어 있다. 또한, (η-디올레핀)(σ-아릴)백금 착물의 제조 방법은 미국 특허 제 4,530,879호에 교시되어 있다.
- <102> 히드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)의 첨가 반응을 촉매하기에 충분하다. 히드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A)와 유기규소 화합물(B)을 더한 중량을 기준으로 일반적으로 0.1 내지 1000ppm의 백금족 금속, 대안적으로 0.5 내지 100ppm의 백금족 금속, 대안적으로 1 내지 25ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다.
- <103> 선택적으로, 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 다음 그룹으로부터 선택된 식들을 갖는 (D) 실리콘 고무

를 더 포함하고,



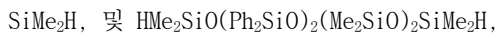
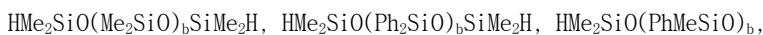
<106> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R_5 는 R^1 또는 -H이고, 첨자 a 및 b는 각각 1 내지 4, 2 내지 4 또는 2 내지 3의 값을 갖고, w, x, y, 및 z는 또한 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 단 실리콘 수지 및 실리콘 고무 (D)(i) 각각은 분자당 평균적으로 적어도 2개의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖고, 실리콘 고무 (D)(ii)는 분자당 평균적으로 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 실리콘 수지(A)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 몰비는 0.01 내지 0.5이다.

<107> 성분(D)(i)로 사용하는데 적합한 실리콘 고무의 특정한 예는 다음 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,



<110> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, Vi는 비닐이고, 첨자 a는 1 내지 4의 값을 갖는다. 실리콘 고무 (D)(i)는 단일 실리콘 고무 또는 각각 (D)(i)에 대한 식을 만족시키는 2개 이상의 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<111> 실리콘 고무(D)(H)로 사용하는데 적합한 실리콘 고무의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고,



<114> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 첨자 b는 1 내지 4의 값을 갖는다. 성분(D)(ii)는 단일 실리콘 고무 또는 각각 (D)(ii)에 대한 식을 만족시키는 2개 이상의 상이한 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<115> 실리콘 수지(A)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 0.01 내지 0.5, 대안적으로 0.05 내지 0.4, 대안적으로 0.1 내지 0.3이다.

<116> 실리콘 고무(D)가 (D)(i)인 경우, 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(i) 중 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰수의 합에 대해 유기규소 화합물(B) 중 규소 결합 수소 원자의 몰수의 비율이 일반적으로 0.4 내지 2, 대안적으로 0.8 내지 1.5, 대안적으로 0.9 내지 1.1이 되도록 한다. 또한, 상기 실리콘 고무(D)가 (D)(II)인 경우, 유기규소 화합물(B)의 농도는 실리콘 수지(A) 중 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰수에 대해 유기 규소 화합물(B)와 실리콘 고무(D)(ii) 중 규소 결합 수소 원자의 몰수의 합에 대해 유기 규소 화합물(B)와 실리콘 고무(D)(ii) 중 규소 결합 수소 원자의 몰수의 합에 대한 비율이 일반적으로 0.4 내지 2, 대안적으로 0.8 내지 1.5, 대안적으로 0.9 내지 1.1이 되도록 한다.

<117> 실리콘 고무 함유 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 규소 결합 수소 원자의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있고; 이들 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

<118> 본 발명의 다른 실시예에서, 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은, (A') 고무-변성 실리콘 수지와, (B) 유기규소 화합물의 반응 생성물을, (C) 촉매량의 히드로실릴화 촉매 존재 하에 포함한다. 고무-변성 실리콘 수지(A')는 실리콘 수지(A)와 다음 식을 갖는 실리콘 고무(D)(iii)를,



<120> (상기 식에서 R^1 및 R^5 는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, c 및 d 각각은 4 내지 1000, 대안적으로 10 내지 500, 대안적으로 10 내지 50의 값을 가짐), 히드로실릴화 촉매(c)와, 선택적으로 유기 용매의 존재 하에 반응시켜서 제조될 수 있고, 단 상기 실리콘 수지(A)는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖고, 상기 실리콘 고무(D)(iii)는 평균적으로 분자당 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖고, 실리콘 수지

(A)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)(iii)에서 규소 결합 수소 원자의 몰비는 0.01 내지 0.5이다. 유기 용매가 존재하는 경우, 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 유기 용매 중에 혼화성이고, 미립자 또는 현탁액을 형성하지 않는다.

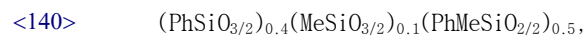
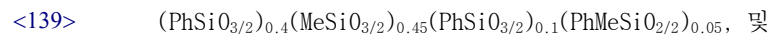
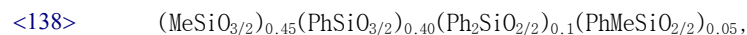
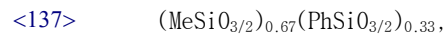
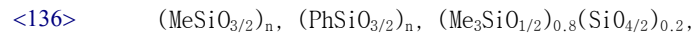
- <121> 실리콘 수지(A), 실리콘 고무(D)(iii), 히드로실릴화 촉매(c), 및 유기 용매는 임의의 순서로 합해될 수 있다. 일반적으로, 실리콘 수지(A), 실리콘 고무 (D)(iii), 및 유기 용매는 히드로실릴화 촉매(c)의 도입 전에 합해진다.
- <122> 상기 반응은 일반적으로 실온 (~23 ± 2°C) 내지 150°C, 대안적으로 실온 내지 100°C의 온도에서 수행된다. 상기 반응 시간은 실리콘 수지(A) 및 실리콘 고무(D)(iii)의 구조 및 온도를 포함하는 여러 가지 요인에 의존한다. 상기 성분들은 일반적으로 히드로실릴화 반응을 완료하는데 충분한 시간 동안 반응하도록 허용된다. 이는 FTIR 분광계로 측정된 바, 실리콘 고무(D)(iii) 내에 원래 존재하는 규소 결합 수소 원자의 적어도 95몰%, 대안적으로 적어도 98몰%, 대안적으로 적어도 99몰%가 히드로실릴화 반응에서 소비될 때까지 상기 성분들이 일반적으로 반응하도록 허용되는 것을 의미한다. 상기 반응 시간은 일반적으로 실온(~23 ± 2°C) 내지 100°C에서 0.5 내지 24시간이다. 최적 반응 시간은 일상적 실험에 의해 결정될 수 있다.
- <123> 실리콘 수지(A)에서 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무 (D)(iii)에서 규소 결합 수소 원자의 몰비는 일반적으로 0.01 내지 0.5, 대안적으로 0.05 내지 0.4, 대안적으로 0.1 내지 0.3이다.
- <124> 상기 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(iii)의 첨가 반응을 촉매하는데 충분하다. 일반적으로, 히드로실릴화 촉매(c)의 농도는 수지 및 고무의 합한 중량 기준으로 0.1 내지 1000ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다.
- <125> 유기 용매의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량 기준으로 0 내지 95%(w/w), 대안적으로 10 내지 75%(w/w), 대안적으로 40 내지 60%(w/w)이다.
- <126> 고무-변성 실리콘 수지(A')는 단리 또는 정제 없이 사용될 수 있거나 또는 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 통상의 증발 방법에 의해 대부분의 용매로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 혼합물은 감압 하에 가열될 수 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매(c)가 상술한 바의 지지된 촉매인 경우, 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')는 히드로실릴화 촉매(c)로부터 반응 혼합물을 여과시킴으로써 용이하게 분리될 수 있다. 그러나, 고무-변성 실리콘 수지(A')가 고무-변성 실리콘 수지(A')를 제조하기 위해 사용된 히드로실릴화 촉매(c)로부터 분리되지 않은 경우, 상기 히드로실릴화 촉매(c)는 히드로실릴화 촉매(C)로서 사용될 수 있다.
- <127> 본 발명의 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 바의 추가의 성분을 포함할 수 있다. 추가 성분의 예는, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에틸닐-1-사이클로헥산올, 2-페닐-3-부텐-2-올, 비닐사이클로실록산, 및 트리페닐포스핀과 같은 히드로실릴화 촉매 억제제; 미국특허 제 4,087,585호 및 동 제 5,194,649호에 교시된 접착 촉진제와 같은 접착 촉진제; 염료; 안료; 향산화제; 열 안정제; UV 안정제; 난연제; 흐름 조절 첨가제; 및 유기 용매 및 반응성 희석제와 같은 희석제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <128> 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물에 대한 대체물로서, 축합-경화 실리콘 조성물이 또한 본 발명의 실리콘 조성물에 적합하다.
- <129> 축합-경화 실리콘 조성물은 일반적으로 실리콘 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹을 갖는 실리콘 수지(A")와, 선택적으로, 실리콘 결합 가수분해성 그룹을 갖는 가교제(B')와, 선택적으로, 축합 촉매(C)의 반응 생성물을 포함한다. 상기 실리콘 수지(A")는 일반적으로 T 및/또는 Q 실록산 유니트를 M 및/또는 D 실록산 유니트와 혼합하여 함유하는 공중합체이다.
- <130> 축합-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 임의의 축합-경화 실리콘 조성물일 수 있다. 그러나, 특정 축합-경화 실리콘 조성물은 본 발명의 목적에 특히 적합하다. 일 실시예에 따라, 상기 실리콘 수지(A")는 다음 식을 갖고,
- <131>
$$(R^1R^6_2SiO_{1/2})_w'(R^6_2SiO_{2/2})_x'(R^6SiO_{3/2})_y'(SiO_{4/2})_z' \quad (IV)$$
- <132> 상기 식에서, R¹은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R⁶은 R¹, -H, -OH, 또는 가수분해성 그룹이고, w'는 0 내지 0.8, 바람직하게는 0.02 내지 0.75, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.3이고, x'는 0 내지 0.95, 바람직하게는 0.05 내지 0.8, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.3이고, y'는 0 내지 1, 바람직하게는 0.25 내지 0.8, 더욱 바람

직하계는 0.5 내지 0.8이고, z'는 0 내지 0.99, 바람직하게는 0.2 내지 0.8, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.6이고, 상기 실리콘 수지(A")는 분자당 평균으로 적어도 2개의 구조 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹을 갖는다. 본원에 사용된 바의 용어 "가수분해성 그룹"은 상기 실리콘 결합 그룹이 촉매의 부재하에 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 100°C 의 임의의 온도에서 몇 분, 예를 들어 30분 동안 물과 반응하여 실란올(Si-OH) 그룹을 형성하는 것을 의미한다. R^6 으로 나타낸 가수분해성 그룹의 예는 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OR}^7$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^7$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{Et}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$, 및 $-\text{ONH}_2$ 를 포함하지만, 이에 제한되지 않고, 식에서 R^7 은 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로젠-치환 하이드로카르빌이다.

<133> R^7 로 나타낸 상기 하이드로카르빌 및 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹은 일반적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 대안적으로 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3개의 탄소 원자를 함유하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹은 분지 또는 미분지된 구조를 가질 수 있다. R^7 로 나타낸 하이드로카르빌 그룹의 예는 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, 및 옥틸과 같은 미분지 및 분지된 알킬; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실과 같은 사이클로알킬; 페닐; 톨릴 및 크실릴과 같은 알카릴; 벤질 및 페네틸과 같은 아랄킬; 비닐, 알릴, 및 프로페닐과 같은 알케닐; 스티릴과 같은 아릴알케닐; 및 에틸닐 및 프로피닐과 같은 알킬닐을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. R^7 로 나타낸 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 및 디클로로페닐을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

<134> 일반적으로, 실리콘 수지 내에서 그룹 R^6 의 적어도 5몰%, 대안적으로 적어도 15몰%, 대안적으로 적어도 30몰%는 수소, 하이드록시, 또는 가수분해성 그룹이다. 본원에 사용된 바와 같이, R^6 내 그룹의 몰%는 실리콘 수지(A")에서 R^6 그룹의 총 몰수에 대한 상기 실리콘 수지(A")에서 실리콘 결합 그룹의 몰수에 100을 곱한 비율로서 정의된다.

<135> 실리콘 수지(A")로부터 형성된 경화 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 경화 실리콘 수지들을 포함하지만 이에 제한되지 않고:



<141> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치적 첨자는 몰분율을 나타내고, 첨자 n은 상기 실리콘 수지가 500 내지 50,000의 수-평균 분자량을 갖도록 하는 값을 갖는다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.

<142> 상술한 바와 같이, 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A")는 일반적으로 500 내지 50,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖는다. 대안적으로, 상기 실리콘 수지(A")는 적어도 300, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 Mn을 가질 수 있고, 여기서 상기 분자량은 낮은 각도 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절 지수 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다

<143> 25°C 에서 실리콘 수지(A")의 점도는 일반적으로 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 고체, 대안적으로 0.1 내지 100,000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$, 대안적으로 1 내지 1,000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다.

<144> 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A")의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있고, 이들 수지의 다수는 상업적으로 구입할 수 있다. 화학식(IV)로 나타낸 실리콘 수지(A")는 일반적으로 톨루엔과 같은 유기 용매 중에서 클로로실란 전구체의 적절한 혼합물을 동시 가수분해시켜서 제조된다. 예를 들어, $\text{R}^1\text{R}^6_2\text{SiO}_{1/2}$ 유니트 및 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 유니

트를 포함하는 실리콘 수지는 식 $R^1R^6_2SiCl$ 을 갖는 제 1 화합물 및 R^6SiCl_3 를 갖는 제 2 화합물을 톨루엔 중에서
 동시에 가수분해시켜서 제조될 수 있고, 식에서 R^1 및 R^6 은 상기 정의되고 예시된 바와 같다. 상기 동시에 가수분해
 공정은 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물의 견지에서 상기 정의된다. 상기 동시에 가수분해된 반응물은 가교성 그
 룬의 양 및 점도를 조절하기 위한 목적하는 정도까지 추가로 "구현"될 수 있다.

<145> 화학식(IV)에서 Q 유니트는 상기 실리콘 수지(A") 내에서 이산적인 입자들의 형태로 존재할 수 있다. 상기 입자
 크기는 일반적으로 1nm 내지 20 μ m이다. 이들 입자들의 예는 15nm 직경의 실리카($SiO_{4/2}$) 입자들을 포함하지만,
 이에 제한되지 않는다.

<146> 상기 축합 경화 실리콘 조성물은 실리카, 알루미늄, 탄산 칼슘, 및 마이카와 같은 무기 충전제를 추가로 함유할
 수 있다. 존재하는 경우, 무기 충전제는 입자 형태이다.

<147> 다른 실시예에서, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 고무-변성 실리콘 수지(A'")와 다른 선택적인 성분의 반응
 생성물을 포함한다. 고무-변성 실리콘 수지(A'")는, (i) 식 $(R^1R^6_2SiO_{1/2})_w(R^6_2SiO_{2/2})_x(R^6SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 를 갖는
 실리콘 수지와, (ii) (i)의 가수분해성 전구체로부터 선택된 유기규소 화합물과, (iii) 물의 존재 하에 식
 $R^8_3SiO(R^1R^8SiO)_mSiR^8_3$ 을 갖는 실리콘 고무와, (iv) 축합 촉매와, (v) 유기 용매를 반응시켜서 제조될 수 있고,
 상기 식에서 R^1 및 R^6 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^8 은 R^1 또는 가수분해성 그룹이고, m은 2 내지 1,000,
 대안적으로 4 내지 500, 대안적으로 8 내지 400이고, w, x, y, 및 z는 상기 정의되고 예시된 바와 같고, 실리콘
 수지(i)는 분자당 평균적으로 적어도 2개의 실리콘 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹을 갖고, 상기 실리콘
 고무(iii)는 분자당 평균적으로 적어도 2개의 실리콘 결합 가수분해성 그룹을 갖고, 상기 실리콘 수지(i)에서 실
 리콘 결합 하이드록시 또는 가수분해성 그룹에 대한 상기 실리콘 고무(iii)에서 실리콘 결합 가수분해성 그룹의
 몰비는 0.01 내지 1.5, 대안적으로 0.05 내지 0.8, 대안적으로 0.2 내지 0.5이다.

<148> 일반적으로 상기 실리콘 수지(i)에서 그룹 R^6 의 적어도 5몰%, 대안적으로 적어도 15몰%, 대안적으로 적어도 30
 몰%는 하이드록시 또는 가수분해성 그룹이다.

<149> 실리콘 수지(i)는, 일반적으로 적어도 300, 대안적으로 500 내지 10,000, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 수-평
 균 분자량(Mn)을 갖고, 여기서 상기 분자량은 낮은 각도 레이저 광 산란 검출기, 또는 굴절 지수 검출기 및 실
 리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<150> 실리콘 수지(i)로 형성된 경화 실리콘 수지의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 경화 실리콘 수지들을 포함하지만,
 이에 제한되지 않고:

<151> $(MeSiO_{3/2})_n, (PhSiO_{3/2})_n,$

<152> $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(phMeSiO_{2/2})_{0.05},$ 및

<153> $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.1}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4},$

<154> 상기 식에서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치적 첨자는 물분율을 나타내고, 첨자 n은 상기 실리
 콘 수지가 500 내지 50,000의 수-평균 분자량을 갖도록 하는 값을 갖는다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는
 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다. 실리콘 수지(i)는 단일 실리콘 수지 또
 는 각각 특정 식을 갖는 2개 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<155> 본 명세서에 사용된 "가수분해성 전구체"라는 용어는, 실리콘 수지(i)를 제조하기 위해 출발 물질(전구체)로 사
 용하는데 적합한 가수분해성 그룹을 갖는 실란을 의미한다. 상기 가수분해성 전구체(ii)는 다음 식 $R^1R^8_2SiX,$
 $R^8_2SiX_2, R^8SiX_3,$ 및 SiX_4 로 나타낼 수 있고, 상기 식에서 R^1, R^8 및 X는 상기 정의되고 예시된 바와 같다.

<156> 가수분해성 전구체(ii)의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:

<157> $Me_2ViSiCl, Me_3SiCl, MeSi(OEt)_3, PhSiCl_3, MeSiCl_3, Me_2SiCl_2, PhMeSiCl_2,$

<158> $SiCl_4, Ph_2SiCl_2, PhSi(OMe)_3, MeSi(OMe)_3, PhMeSi(OMe)_2,$ 및 $Si(OEt)_4,$

- <159> 상기 식에서 Me는 메틸이고, Et는 에틸이고, Ph는 페닐이다.
- <160> 실리콘 고무(iii)의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:
- <161> $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{55}Si(OEt)_3$, $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{16}Si(OEt)_3$,
- <162> $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$, 및 $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$,
- <163> 상기 식에서 Me는 메틸이고 Et는 에틸이다.
- <164> 상기 반응은 일반적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 내지 $180^\circ C$, 대안적으로 실온 내지 $100^\circ C$ 의 온도에서 수행된다.
- <165> 상기 반응 시간은 실리콘 수지(i)와 실리콘 고무(iii)의 구조, 및 온도를 포함하는 여러 인자에 의존한다. 상기 성분은 일반적으로 축합 반응을 완료하는데 충분한 시간 동안 반응하도록 허용된다. 이는 ^{29}Si NMR 분광계로 측정된 바 실리콘 고무(iii)에 원래부터 존재하는 실리콘 결합 가수분해성 그룹의 적어도 95몰%, 대안적으로 적어도 98몰%, 대안적으로 적어도 99몰%가 축합 반응에서 소비될 때까지 상기 성분들이 반응하도록 허용되는 것을 의미한다. 반응 시간은 일반적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 내지 $100^\circ C$ 의 온도에서 1 내지 30시간이다. 최적 반응 시간은 일상적인 실험에 의해 측정될 수 있다.
- <166> 적합한 축합 촉매(iv)는 아래 더욱 상세히 기재되어 있고, 적합한 유기 용매(v)는 상기 고무-변성 실리콘 수지(A')의 문맥에서 상기 기재되어 있다. 상기 축합 촉매(iv)의 농도는 실리콘 수지(i)와 실리콘 고무(iii)의 축합 반응을 촉매하기에 충분하다. 일반적으로, 축합 촉매(iv)의 농도는 실리콘 수지(i)의 중량 기준으로 0.01 내지 2%(w/w), 대안적으로 0.01 내지 1%(w/w), 대안적으로 0.05 내지 0.2%(w/w)이다. 유기 용매(v)의 농도는 일반적으로 반응 혼합물의 총 중량 기준으로 10 내지 95%(w/w), 대안적으로 20 내지 85%(w/w), 대안적으로 50 내지 80%(w/w)이다.
- <167> 반응 혼합물에서 물의 농도는 유기규소 화합물에서 그룹 R⁸의 특성과 실리콘 고무에서 실리콘 결합 가수분해성 그룹의 특성에 의존한다. 실리콘 수지(i)가 가수분해성 그룹을 함유하는 경우, 물의 농도는 실리콘 수지(i) 및 실리콘 고무(iii)에서 가수분해성 그룹의 가수분해를 실시하기에 충분하다. 예를 들어, 물의 농도는 결합된 실리콘 수지(i)와 실리콘 고무(iii)에서 가수분해성 그룹의 몰당, 일반적으로 0.01 내지 3몰, 대안적으로 0.05 내지 1몰이다. 실리콘 수지(i)가 가수분해성 그룹을 함유하지 않는 경우, 단지 미량, 예를 들어, 100ppm의 물이 반응 혼합물에 요구된다. 미량의 물은 보편적으로 반응물 및/또는 용매 중에 존재한다.
- <168> 상술한 바와 같이, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 가교제(B')의 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교제(B')는 식 $R^7_qSiX_{4-q}$ 을 가질 수 있고, 상기 식에서 R⁷은 C₁ 내지 C₈ 하이드로카르빌 또는 C₁ 내지 C₈ 할로젠-치환 하이드로카르빌이고, X는 가수분해성 그룹이고, q는 0 또는 1이다. R⁷로 나타낸 상기 하이드로카르빌 및 할로젠-치환 하이드로카르빌 그룹, 및 X로 나타낸 가수분해성 그룹은 상기 기재되고 예시된 바와 같다.
- <169> 가교제(B')의 특정한 예는, $MeSi(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$, $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$, $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, 및 $Si(OC_3H_7)_4$ 와 같은 알콕시 실란; $CH_3Si(OCOCH_3)_3$, $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$, 및 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ 와 같은 유기아세톡시실란; $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$, $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$, 및 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 와 같은 유기이미노옥시실란; $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 및 $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 와 같은 유기아세트아미도실란; $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$ 및 $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$ 과 같은 아미노 실란; 및 유기아미노옥시실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <170> 상기 가교제(B')는 단일 실란 또는 각각 상술한 바와 같은 2개 이상의 상이한 실란의 혼합물일 수 있다. 또한, 트리- 및 테트라-관능성 실란의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있으며; 이들 실란의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.
- <171> 사용되는 경우, 상기 축합-경화 실리콘 조성물의 형성 전의 상기 가교제(B')의 농도는 축합-경화 실리콘 수지를 경화(가교)시키기에 충분하다. 상기 가교제(B')의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 의존하고, 실리콘 수지

(A")에서 규소 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹의 몰수에 대한 가교제(B')에서 실리콘 결합 가수분해성 그룹의 몰수의 비율이 증가함에 따라 일반적으로 증가한다. 일반적으로, 상기 가교제(B')의 농도는 상기 실리콘 수지(A") 내에서 규소 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹, 또는 가수분해성 그룹의 몰당 0.2 내지 4몰의 실리콘 결합 가수분해성 그룹을 제공하기에 충분하다. 상기 가교제(B')의 최적량은 일상의 실험에 의해 용이하게 측정될 수 있다.

<172> 축합 촉매(C)는 실리콘 결합 하이드록시(실란올) 그룹들의 축합을 고무시켜 Si-O-Si 연결기를 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 축합 촉매일 수 있다. 축합 촉매의 예는 아민; 및 납, 주석, 아연 및 철과 카복실산의 착물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특히, 상기 축합 촉매(C)는 주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 및 테트라부틸 주석과 같은 주석(II) 및 주석(IV) 화합물; 및 티탄 테트라부톡사이드와 같은 티탄 화합물로부터 선택될 수 있다.

<173> 존재하는 경우, 상기 축합 촉매(C)의 농도는 일반적으로 상기 실리콘 수지(A")의 총중량 기준으로 0.1 내지 10%(w/w), 대안적으로 0.5 내지 5%(w/w), 대안적으로 1 내지 3%(w/w)이다.

<174> 상기 축합-경화 실리콘 조성물이 상기 축합 촉매(C)의 존재 하에 형성되는 경우, 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 일반적으로 실리콘 수지(A") 및 축합 촉매(C)가 별개의 부분 내에 존재하는 2-부분 조성물로부터 형성된다.

<175> 본 발명의 상기 축합-경화 실리콘 조성물은 당업계에 공지된 바와 같고, 상기 히드로실릴화-경화 실리콘 조성물에 대해 상술한 바의 추가의 성분을 포함할 수 있다.

<176> 또 다른 실시예에서, 상기 실리콘 조성물은 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물일 수 있다. 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 예는 과산화물-경화 실리콘 조성물, 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 방사선-경화 실리콘 조성물, 및 높은 에너지 방사선-경화 실리콘 조성물을 포함한다. 일반적으로, 상기 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 실리콘 수지(A'")와, 선택적으로, 가교제(B") 및/또는 자유 라디칼 개시제(C") (예를 들어, 자유 라디칼 광개시제 또는 유기 과산화물)의 반응 생성물을 포함한다.

<177> 상기 실리콘 수지(A'")는 (i) 상기 실리콘 수지를 자유 라디칼 광개시제의 존재 하에 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시키는 방법, (ii) 실리콘 수지(A'")를 유기 과산화물의 존재 하에 가열하는 방법, 및 (iii) 상기 실리콘 수지(A'")를 전자 빔에 노출시키는 방법으로부터 선택되는 적어도 하나의 방법에 의해 경화(즉, 가교)될 수 있는 임의의 실리콘 수지일 수 있다. 상기 실리콘 수지(A'")는 일반적으로 T 실록산 유니트 및/또는 Q 실록산 유니트를 M 및/또는 D 실록산 유니트와 혼합하여 함유하는 공중합체이다.

<178> 예를 들어, 상기 실리콘 수지(A'")는 다음 식을 가질 수 있고:



<180> 상기 식에서 R^1 은 상기 정의되고 예시된 바와 같고, R^9 는 R^1 , 알케닐, 또는 알키닐이고, w 는 0 내지 0.99, x 는 0 내지 0.99, y 는 0 내지 0.99, 및 z 는 0 내지 0.85이고, $w+x+y+z = 1$ 이다.

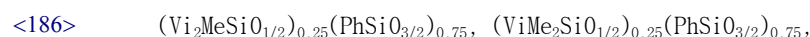
<181> R^9 로 나타낸 상기 알케닐 그룹들은 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 R^2 의 설명에 정의되고 예시된 바와 같다.

<182> R^9 로 나타낸 상기 알키닐 그룹들은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자, 대안적으로 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 에틸닐, 프로피닐, 부티닐, 헥시닐, 및 옥티닐로 예시되지만, 이에 제한되지 않는다.

<183> 실리콘 수지(A'")는 일반적으로 적어도 300, 대안적으로 500 내지 10,000, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖고, 여기서 상기 분자량은 굴절 지수 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<184> 실리콘 수지(A'")는 ^{29}Si NMR로 측정된 바, 10%(w/w) 미만, 대안적으로 5%(w/w) 미만, 대안적으로 2%(w/w) 미만의 실리콘 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.

<185> 본 발명의 목적에 적합한 실리콘 수지(A'")의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실리콘 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않고:



- <187> $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$,
- <188> $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ 및
- <189> $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$,
- <190> 상기 식에서, Me는 메틸, Vi는 비닐, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 수치 첨자는 물분율을 나타낸다. 선행하는 식에서 유니트들의 순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <191> 본 발명 방법의 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 실리콘 고무; 불포화된 화합물; 자유 라디칼 개시제; 유기 용매; UV 안정제; 감작제; 염료; 난연제; 항산화제; 강화 충전제, 확장 충전제, 및 도전성 충전제와 같은 충전제; 및 접착 촉진제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는 추가의 성분을 포함할 수 있다.
- <192> 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은, (i) 분자당 적어도 하나의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖는 적어도 하나의 유기규소 화합물, (ii) 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 적어도 하나의 유기 화합물, 및 (iii) (i) 및 (ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택된 불포화된 화합물의 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있고, 상기 불포화된 화합물은 500 미만의 분자량을 갖는다. 대안적으로, 상기 불포화된 화합물은 400 미만 또는 300 미만의 분자량을 갖는다. 또한, 상기 불포화된 화합물은 선형, 분지, 또는 환식 구조를 가질 수 있다.
- <193> 상기 유기규소 화합물(i)은 유기실란 또는 유기실록산일 수 있다. 상기 유기실란은 모노실란, 디실란, 트리실란, 또는 폴리실란일 수 있다. 마찬가지로, 상기 유기실록산은 디실록산, 트리실록산, 또는 폴리실록산일 수 있다. 사이클로실란 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 10개의 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 4개의 실리콘 원자를 갖는다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 상기 실리콘 결합 알케닐 그룹(들)은 말단, 펜던트 위치 또는 말단 및 펜던트 위치 모두에 위치할 수 있다.
- <194> 유기실란의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실란을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:
- <195> Vi_4Si , PhSiVi_3 , MeSiVi_3 , PhMeSiVi_2 , Ph_2SiVi_2 , 및 $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$,
- <196> 상기 식에서, Me는 메틸, Ph는 페닐, 및 Vi는 비닐이다.
- <197> 유기실록산의 특정한 예는 다음 식들을 갖는 실록산을 포함하지만, 이에 제한되지 않고:
- <198> $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$, $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_4$, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$, 및 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_2$,
- <199> 상기 식에서 Me는 메틸, Vi는 비닐, 및 Ph는 페닐이다.
- <200> 유기 화합물은 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 유기 화합물일 수 있고, 단 상기 화합물은 실리콘 수지 필름을 형성하기 위해 상기 실리콘 수치(A"")가 경화되는 것을 방지하지 않는다. 상기 유기 화합물은 알켄, 디엔, 트리엔, 또는 폴리엔일 수 있다. 또한, 비환식 유기 화합물에서, 상기 탄소-탄소 이중 결합(들)은 말단, 펜던트 위치 또는 말단 및 펜던트 위치 모두에 위치할 수 있다.
- <201> 유기 화합물은 지방족 탄소-탄소 이중 결합 이외에 1개 이상의 작용기를 함유할 수 있다. 적합한 작용기의 예는 -O-, >C=O, -CHO, -CO₂-, -C≡N, -NO₂, >C=C<, -C≡C-, -F, -Cl, -Br, 및 -I를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정한 불포화된 유기 화합물의 적합성은 일상적인 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- <202> 유기 화합물은 실온에서 액체 또는 고체 상태를 가질 수 있다. 또한, 상기 유기 화합물은 경화 전에 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물에 용해되거나, 부분적으로 용해되거나 또는 불용성일 수 있다. 화합물 내의 작용기의 분자량, 구조 및 수 및 특징에 의존하는 유기 화합물의 기준 비등점은 광범위한 범위에 걸쳐 변화할 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기 화합물은 조성물의 경화 온도보다 높은 기준 비등점을 갖는다. 그렇지 않으면, 상당한 양의 유기 화합물이 경화 중에 휘발에 의해 제거될 수 있다.
- <203> 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 화합물의 예는 1,4-디비닐벤젠, 1,3-헥사디에닐벤젠, 및 1,2-디에틸닐사이클로부탄을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <204> 상기 불포화 화합물은 단일 불포화된 화합물 또는 각각 상술한 바의 2개 이상의 상이한 불포화된 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 불포화된 화합물은 단일 유기실란, 2개 이상의 상이한 유기실란의 혼합물, 단일 유기실록산, 2개 이상의 상이한 유기실록산의 혼합물, 유기실란과 유기실록산의 혼합물, 단일 유기

화합물, 2개 이상의 상이한 유기 화합물의 혼합물, 유기실란과 유기 화합물의 혼합물, 또는 유기실록산과 유기 화합물의 혼합물일 수 있다.

- <205> 상기 불포화 화합물의 농도는 일반적으로 경화에 앞서 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 총중량 기준으로 0 내지 70%(w/w), 대안적으로 10 내지 50%(w/w), 대안적으로 20 내지 40%(w/w)이다.
- <206> 실리콘 결합 알케닐 그룹을 함유하는 유기실란 및 유기실록산, 및 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 화합물의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있고; 이들 화합물의 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.
- <207> 자유 라디칼 개시제는 일반적으로 자유 라디칼 광개시제 또는 유기 과산화물이다. 또한, 상기 자유 라디칼 광개시제는 200 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시킴에 따라 실리콘 수지의 경화(가교)를 개시할 수 있는 임의의 자유 라디칼 광개시제일 수 있다.
- <208> 자유 라디칼 광개시제의 예는, 벤조페논; 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논; 할로겐화 벤조페논; 아세토페논; α -하이드록시아세토페논; 디클로로아세토페논 및 트리클로로아세토페논과 같은 클로로 아세토페논; 2,2-디에톡시아세토페논과 같은 디알콕시아세토페논; 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판과 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤과 같은 α -하이드록시아лки페논; 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로피오페논과 같은 α -아미노알킬페논; 벤조인; 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 및 벤조인 이소부틸 에테르와 같은 벤조인 에테르; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논과 같은 벤질 케탈; 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드와 같은 아실포스핀옥사이드; 크산톤 유도체; 티오크산톤 유도체; 플루오레논 유도체; 메틸 페닐 글리옥실레이트; 아세토나프톤; 안트라퀴논 유도체; 방향족 화합물의 설포닐 클로라이드; 및 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시탄소일)옥심과 같은 0-아실 α -옥시미노케톤을 포함하지만, 이들로만 제한되지 않는다.
- <209> 자유 라디칼 광개시제는 미국 특허 제 4,260,780호(그의 개시 내용은 그것이 페닐메틸폴리실란에 관한 것으로, 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 West에 의해 정의된 페닐메틸폴리실란; 미국 특허 제 4,314,956호(그의 개시 내용은 그것이 아민화된 메틸폴리실란에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 Baney 등에 의해 정의된 아민화된 메틸폴리실란; 미국 특허 제 4,276,424호(그의 개시 내용은 그것이 메틸폴리실란에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 Peterson 등의 메틸폴리실란; 및 미국 특허 제 4,324,901호(그의 개시 내용은 그것이 폴리실라스티렌에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용함)에서 West 등에 의해 정의된 폴리실라스티렌과 같은 폴리실란일 수도 있다.
- <210> 자유 라디칼 광개시제는 단일 자유 라디칼 광개시제 또는 2개 이상의 상이한 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 혼합물일 수 있다. 상기 자유 라디칼 광개시제의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A'')의 중량 기준으로 0.1 내지 6%(w/w), 대안적으로 1 내지 3%(w/w)이다.
- <211> 자유 라디칼 개시제는 유기 과산화물일 수도 있다. 유기 과산화물의 예는 디벤조일 과산화물, 디-p-클로로벤조일 과산화물, 및 비스-2,4-디클로로벤조일 과산화물과 같은 디아로일 과산화물; 디-t-부틸 과산화물 및 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산과 같은 디알킬 과산화물; 디쿠밀 과산화물과 같은 디아랄킬 과산화물; t-부틸쿠밀 과산화물 및 1,4-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠과 같은 알킬 아랄킬 과산화물; 및 t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 피아세테이트, 및 t-부틸 퍼옥토에이트와 같은 알킬 아로일 과산화물을 포함한다.
- <212> 유기 과산화물은 단일 과산화물 또는 2개 이상의 상이한 유기 과산화물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 상기 유기 과산화물의 농도는 일반적으로 실리콘 수지(A'')의 중량 기준으로 0.1 내지 5%(w/w), 대안적으로 0.2 내지 2%(w/w)이다.
- <213> 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물은 적어도 하나의 유기 용매의 존재 하에 추가로 형성될 수 있다. 상기 유기 용매는 실리콘 수지(A'') 또는 추가의 성분(들)과 반응하지 않고, 상기 실리콘 수지(A'')와 혼화성인 임의의 비양성자성 또는 쌍극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다. 유기 용매의 예는, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸과 같은 포화된 지방족 탄화수소; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란 (THF) 및 디옥산과 같은 환식 에테르; 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)과 같은 케톤; 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 알칸; 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 유기 용매는 단일 유기 용매 또는 2개 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있고, 각각은 상술한 바와 같다.
- <214> 유기 용매의 농도는 일반적으로 경화 전의 자유 라디칼-경화 실리콘 조성물의 총중량 기준으로 0 내지 99%(w/w), 대안적으로 30 내지 80%(w/w), 대안적으로 45 내지 60%(w/w)이다.

- <215> 상술한 바의 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물이 1개 이상의 추가의 성분, 예를 들어, 자유 라디칼 개시제로부터 형성되는 경우, 상기 자유-라디칼 경화 실리콘 조성물은 단일 부분 내에 실리콘 수지 및 선택적 성분(들)을 포함하는 일-파트 조성물 또는 2개 이상의 부분에 성분들을 포함하는 멀티-파트 조성물로부터 형성될 수 있다.
- <216> 상술한 실리콘 조성물 외에, 다른 경화 실리콘 조성물이 또한 본 발명의 목적에 적합하다. 예를 들어, 적합한 실리콘 조성물은, 본 발명의 목적상, PCT 출원 제JP2006/315901호에 기재되어 있고, 그의 기재 내용은 그것이 실리콘 조성물에 관한 것으로 본원에 참조 문헌으로 인용한다. 또한, 폴리실세스퀴옥산은 또한 본 발명의 목적에 적합할 수 있다.
- <217> 강화 실리콘층은 섬유를 포함하는 임의의 강화제일 수 있다. 상기 섬유 강화제는 일반적으로 25℃에서 적어도 3GPa의 영률(Young's modulus)을 갖는다. 예를 들어, 상기 강화제는 일반적으로 25℃에서 3 내지 1,000GPa, 대안적으로 3 내지 200GPa, 대안적으로 10 내지 100GPa의 영률을 갖는다. 또한, 상기 강화제는 일반적으로 25℃에서 적어도 50MPa의 인장 강도를 갖는다. 예를 들어, 상기 강화제는 일반적으로 25℃에서 50 내지 10,000MPa, 대안적으로 50 내지 1,000 MPa, 대안적으로 50 내지 500MPa의 인장 강도를 갖는다.
- <218> 상기 섬유 강화제는, 직물, 예를 들어, 천; 부직물, 예를 들어, 매트 또는 조방사(roving); 또는 느슨한 (개체) 섬유일 수 있다. 상기 강화제 내의 섬유는 일반적으로 원통형 형상이고, 1 내지 100 μ m, 대안적으로 1 내지 20 μ m, 대안적으로 1 내지 10 μ m의 직경을 갖는다. 느슨한 섬유는 일반적으로 연속적이고, 상기 섬유가 일반적으로 연속적인 방식으로 상기 강화 실리콘 필름을 통해 연장되는 것을 의미한다.
- <219> 상기 섬유 강화제는 일반적으로 사용 전에 열-처리되어 유기 오염물을 제거한다. 예를 들어, 상기 섬유 강화제는 일반적으로 승온에서, 예를 들어, 575℃에서 적합한 시간 동안, 예를 들어 2시간 동안 가열된다.
- <220> 본 발명의 목적에 적합한 섬유 강화제의 특정한 예는, 유리 섬유; 석영 섬유; 흑연 섬유; 나일론 섬유; 폴리에스테르 섬유; Kevlar® 및 Nomex®과 같은 아라미드 섬유; 폴리에틸렌 섬유; 폴리프로필렌 섬유; 실리콘 카바이드 섬유; 알루미늄 섬유; 실리콘 옥시카바이드 섬유; 강철 와이어와 같은 금속 와이어; 및 이들의 배합물을 포함하는 강화제들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <221> 상술한 바와 같이, 상기 섬유 강화제는 일반적으로 실리콘 조성물과 함침된다. 상기 섬유 강화제는 다양한 방법을 사용하여 실리콘 조성물과 함침된다. 예를 들어, 상술한 바의 상기 실리콘 조성물은 릴리스 라이너에 도포되어 실리콘 필름을 형성할 수 있다. 상기 실리콘 조성물 스핀 코팅(spin coating), 디핑(dipping), 분무, 브러싱, 또는 스크린-인쇄와 같은 통상의 코팅 기술을 사용하여 릴리스 라이너에 도포될 수 있다. 상기 실리콘 조성물은 섬유 강화제를 함침시키기에 충분한 양으로 도포된다. 상기 릴리스 라이너는 실리콘 수지가 경화된 후 라미네이션 제거에 의한 손상 없이 상기 강화 실리콘 수지 필름이 제거될 수 있는 표면을 갖는 임의의 강성 또는 가요성 물질일 수 있다. 릴리스 라이너의 예는 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 및 폴리이미드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- <222> 이어서, 상기 섬유 강화제는 상기 실리콘 필름 내에 내장됨으로써, 내장된 섬유 강화제를 형성한다. 섬유 강화제는 단순히 상기 강화제를 실리콘 필름 상에 놓고 상기 실리콘 조성물이 강화제를 함침하게 함으로써 실리콘 필름 내에 내장될 수 있다. 그러나, 상기 섬유 강화제는 최초로 릴리스 라이너 상에 침착되고, 이어서 실리콘 조성물이 섬유 강화제 상으로 도포될 수 있음이 인식되어야 한다. 다른 실시예에서, 상기 섬유 강화제가 직물 또는 부직물인 경우, 상기 강화제는 이를 릴리스 라이너의 사용 없이 실리콘 조성물을 통해 통과시킴으로써, 상기 실리콘 조성물과 함침될 수 있다. 상기 직물은 일반적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 1 내지 1,000cm/s의 속도로 실리콘 조성물을 통해 통과된다.
- <223> 이어서, 상기 내장된 섬유 강화제는 선택적으로 탈기된다. 상기 내장된 섬유 강화제는 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 60℃의 온도에서, 내장된 강화제 중 포집된 공기를 제거하기에 충분한 시간 동안 진공에 적용됨으로써 탈기될 수 있다. 예를 들어, 상기 내장된 섬유 강화제는 일반적으로 이를 실온에서 5 내지 60분 동안 1,000 내지 20,000Pa의 압력에 적용함으로써 탈기될 수 있다.
- <224> 탈기 후, 추가의 실리콘 조성물이 상기 내장된 섬유 강화제에 도포되어 함침된 섬유 강화제를 형성한다. 상기 실리콘 조성물은 상술한 바와 같이 통상의 방법을 사용하여 상기 탈기 내장된 섬유 강화제에 도포될 수 있다. 실리콘 조성물의 추가의 탈기 및 도포 주기들이 발생할 수도 있다.
- <225> 상기 함침된 섬유 강화제는 과량의 실리콘 조성물 및/또는 포집된 공기를 제거하고, 상기 함침된 섬유 강화제의 두께를 감소시키기 위해 압축될 수도 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 스테인레스강 롤러, 유압 프레스, 고무

롤러, 또는 라미네이팅 롤 세트와 같은 통상의 장비를 사용하여 압축될 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 1,000Pa 내지 10MPa의 압력에서 및 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 50°C 의 온도에서 압축된다.

<226> 상기 함침된 섬유 강화제는 실리콘 조성물을 경화시키고 강화 실리콘층(14)을 형성하기에 충분한 온도에서 가열된다. 상기 함침된 섬유 강화제는 대기압, 대기압-아래 또는 대기압-초과 압력에서 가열될 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 대기압에서 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 250°C , 대안적으로 실온 내지 200°C , 대안적으로 실온 내지 150°C 의 온도에서 가열된다. 상기 함침된 섬유 강화제는 상기 실리콘 조성물을 경화(가교)시키기에 충분한 시간 동안 가열된다. 예를 들어, 상기 함침된 섬유 강화제는 일반적으로 150 내지 200°C 의 온도에서 0.1 내지 3시간 동안 가열된다.

<227> 대안적으로, 상기 함침된 섬유 강화제는 진공에서 100 내지 200°C 의 온도 및 1,000 내지 20,000 Pa의 압력에서 0.5 내지 3시간 동안 가열되어 강화 실리콘 필름을 형성할 수 있다. 상기 함침된 섬유 강화제는 통상의 진공 배깅(bagging) 공정을 사용하여 진공에서 가열될 수 있다. 일반적인 공정에서, 블리더(예를 들어, 폴리에스테르)가 상기 함침된 섬유 강화제 위에 도포되고, 브리더(예를 들어, 나일론, 폴리에스테르)가 상기 블리더 위에 도포되며, 진공 노즐로 장착된 진공 배깅 필름(예, 나일론)이 상기 브리더 위에 도포되고, 상기 어셈블리는 테이프에 의해 시일링되고, 진공(예, 1,000 Pa)이 상기 시일링된 어셈블리에 가해지고, 상기 진공 처리된 백은 상술한 바와 같이 가열된다.

<228> 상기 강화 실리콘층(14)의 두께는 상기 복합체 물품(10)의 의도된 용도에 의존한다. 일반적으로, 상기 강화 실리콘층(14)은 적어도 1밀(mi), 더욱 일반적으로 2 내지 100밀, 가장 일반적으로 약 5밀의 두께를 갖는다.

<229> 상기 강화 실리콘층(14)은 제 1 창유리층(12)에 인접하게 배치된다. 보다 구체적으로, 상기 강화 실리콘층(14)은 제 1 창유리층(12)에 접촉된다. 일 실시예에서, 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 강화 실리콘층(14)은 제 1 창유리층(12)에 직접적으로 형성될 수 있다. 상기 실시예에서, 실리콘 조성물은 경화 실리콘 조성물과, 강화 실리콘층(14)을 상기 제 1 창유리층(12)에 접착시키기 위해 경화 단계 전에 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 상기 적어도 하나의 작용기는 실란올 그룹, 알콕시 그룹, 에폭시 그룹, 실리콘 하이드라이드 그룹, 아세톡시 그룹, 및 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 강화 실리콘층(14)을 제 1 창유리층(12)에 직접 형성하기 위해, 상기 함침된 섬유 강화제는 상술한 바와 같이 형성된다. 이어서, 함침된 섬유 강화제는 상기 함침된 섬유 강화제를 완전히 경화시키기 전에 제 1 창유리층(12) 위에 놓인다. 일단 함침된 섬유 강화제가 제 1 창유리층(12) 위에 배치되면, 상기 함침된 섬유 강화제는 가열되어 실리콘 조성물을 경화시키고, 강화 실리콘층(14)을 형성하고 상기 강화 실리콘층(14)을 제 1 창유리층(12)에 접착시킨다. 상기 강화 실리콘층(14)이 제 1 창유리층(12)에 직접 형성되는 경우, 제 1 창유리층(12)을 형성하기 위해 사용된 제 1 유리질 물질은 저하 또는 변형 없이 실리콘 조성물을 경화시키기 위해 사용된 온도를 견딜 수 있음을 보장하는 것이 중요하다. 이는 특히 상기 제 1 유리질 물질 탄소계 중합체를 포함하는 경우 적용될 수 있다.

<230> 다른 실시예에서, 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 복합체 물품(210)은 강화 실리콘층(14)과 제 1 창유리층(12) 사이에 배치된 접착층(20)을 추가로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 강화 실리콘층(14)은 접착층(20)에 의해 제 1 창유리층(12)에 접착된다. 상기 접착층(20)은 일반적으로 실리콘계 접착제를 포함하지만; 유리에 실리콘을 접착시키는데 적합한 임의의 접착제가 본 발명의 목적에 적합할 수 있음이 인식되어야 한다. 상기 실리콘계 접착제는 주로 탄소계 접착제를 사용함으로써 가능할 수 없는 복합체 물품에 추가의 내화성을 제공할 수 있기 때문에 이 실리콘계 접착제가 특히 바람직하다. 상기 실리콘계 접착제는 일반적으로 강화 실리콘층(14)에 접착층(20)을 접착시키기 위해서 및 제 1 창유리층(12)에 접착층(20)을 접착시키기 위해서 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 상기 적어도 하나의 작용기는 실란올 그룹, 알콕시 그룹, 에폭시 그룹, 실리콘 하이드라이드 그룹, 아세톡시 그룹, 및 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 실리콘계 접착제는 당업계에 공지되어 있다. 상기 실리콘계 접착제는 일 파트 또는 멀티-파트 시스템일 수 있다.

<231> 일반적으로, 도 2에 나타난 바와 같이, 복합체 물품(110)은 제 2 유리질 물질로부터 형성되고, 제 1 창유리층(12)으로부터 이격되어 있는 제 2 창유리층(16)을 제 1 창유리층(12)과 제 2 창유리층(16) 사이에 배치된 강화 실리콘층(14)과 함께 추가로 포함한다. 이와 같이, 상기 강화 실리콘층(14)은 제 1 창유리층(12)과 제 2 창유리층(16) 사이에 완전히 포위되어 강화 실리콘층(14)이 굽히거나 이와 다르게 손상되지 않도록 보호한다. 상기 제 2 창유리층(16)은 일반적으로 상기 제 1 창유리층(12)과 동일하고, 제 2 유리질 물질은 일반적으로 제 1 창유리층(12)의 유리질 물질과 동일하지만, 일부 용도에서, 제 1 창유리층(12) 및 제 2 창유리층(16)은 상이한 특성을 가질 수 있음이 인식되어야 한다. 예를 들어, 상기 제 1 창유리층(12) 및 제 2 창유리층(16)은 상이한 두께를 가질 수 있고, 상이한 유리질 물질들로부터 형성될 수 있다.

- <232> 일 실시예에서, 본 발명의 복합체 물품(210)은 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층(14)을 더 포함하고, 상기 복합체 물품(210)에 추가 내화성을 제공하기 위해 복수 개의 추가 강화 실리콘층(14)을 더 포함한다. 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층(14)은 두께, 섬유 강화제의 유형, 또는 경화 실리콘 조성물의 유형의 견지에서 강화 실리콘층(14)과 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 도 3에 나타난 바와 같이, 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층(14)은 상기 강화 실리콘층(14)에 인접하고, 제 1 창유리층(12)과 제 2 창유리층(16) 사이에 배치된다. 상술한 바의 접착층(20)은 일반적으로 상기 강화 실리콘층(14) 사이에 배치되지만, 상기 강화 실리콘층(14)과 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층(14)은 상술한 바와 같이, 경화 전에 존재하는 실리콘 조성물 내의 작용기를 통해 접착된다.
- <233> 다른 실시예에서, 제 3 유리질 물질로부터 형성된 제 3 창유리층(18)은 상술한 바와 같이 함께 접착된 층(12, 14, 16, 18)과 함께, 강화 실리콘층(14)과 적어도 하나의 추가 강화 실리콘층(14) 사이에 배치된다. 제 3 창유리층(18)은 두께의 견지에서 제 1 창유리층(12) 및/또는 제 2 창유리층(16)과 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 제 3 유리질 물질은 제 1 창유리층(12)을 형성하기 위해 사용된 유리질 물질과 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 제 3 창유리층(18)은 복합체 물품(210)에 구조적 강성을 제공하기 위해 제공된다. 창유리층의 수는 요구되는 구조적 강성, 내화 성능 등급, 및 기계적/열적 충격 저항 요건들에 의존한다. 대부분의 바람직한 실시예에서, 도 3에 나타난 바와 같이, 적어도 2개의 강화 실리콘층(14)은 복합체 물품(10)에 최대 내화성을 제공하도록 각각의 창유리층 사이에 배치된다.
- <234> 본 발명의 상기 복합체 물품(10)은 우수한 내화성을 갖는다. 보다 구체적으로, 본 발명의 상기 복합체 물품(10)은 일반적으로 호스 스트립 충격 없이 ASTM E 119-05a, 호스 스트립 충격 하에 ASTM E 2010-01, 및 ASTM E 2074-00 중 적어도 하나에 따라 적어도 30분의 방화 등급(fire rating)을 갖는다. 더욱 일반적으로, 본 발명의 상기 복합체 물품(10)은 90분의 방화 등급을 갖고, 180분을 초과하는 기간 동안 복합체 물품(10) 내에 어떠한 균열도 형성되지 않는다. 방화 등급은 상기 복합체 물품(10)의 내화성의 지시자이고, 노에 의해 제공된 열에 노출되는 경우, 상기 복합체 물품(10)에 균열을 형성하는데 걸리는 시간의 척도이다. ASTM E 119-05a에 따른 내화 등급을 정하기 위해, 상기 복합체 물품(10)은 노 내에 놓이고, 노는 10분의 기간 동안 1300°F의 온도로 가열되고, 이어서 190분 동안 약 1950°F의 온도까지 실질적으로 일정한 속도로 계속 가열된다. 노의 가열 등급은 도 5에 예시되어 있다. 열에 노출되는 동안 상기 복합체 물품(10) 균열이 형성되더라도, 복합체 물품(10)은 일반적으로 용융되고, 상기 강화 실리콘층(14)은 일반적으로 까맣게 탄다.
- <235> 본 발명의 상기 복합체 물품(10)은 또한 도 4에 예시된 바와 같이 우수한 단열성을 나타낸다. 우수한 단열성은 화재 중에 건물을 통해 열의 전파를 방지하거나 오븐과 같이 내포된 공간 내에 열을 유지하기 위해 중요하다.
- <236> 본 발명의 상기 복합체 물품(10) 내에 균열이 형성되는 경우에도, 복합체 물품(10)은 강화 실리콘층(14)에서 섬유 강화제의 존재로 인해 실질적인 구조적 통합성을 유지할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 복합체 물품(10)은 일반적으로 섬유 강화제의 존재로 인해 까맣게 타는 정도와 무관하게 자체 중량으로 인해 무너지지 않을 것이다.
- <237> 다음 예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든지 검토되지 않아야 한다.
- <238> 예 1
- <239> 복합체 물품은 일련의 창유리층들, 강화 실리콘층, 및 접착층을 제공함으로써 형성된다. 보다 구체적으로, 창유리층은 약 0.125인치의 두께를 갖는 어니링된 플로트 유리로 형성된다. 강화 실리콘층은 경화 실리콘 조성물과 섬유 강화제를 포함한다. 경화 실리콘 조성물은 SiH-관능성 가교제에 의해 가교된 비닐디메틸실록시-말단 페닐 실세스퀴옥산 수지를 포함하고, 미시건주 Midland 소재 Dow Corning Corporation로부터 상업적으로 입수할 수 있다. 섬유 강화제는 Style 106 유리 직물을 포함하고, 약 1.5밀의 두께를 갖는다. 접착층은 실리콘계 접착제 약 71중량부 및 폴리디메틸실록산(PDMS) 약 29중량부를 포함한다. 실리콘계 접착제는 Dow Corning Corporation으로부터 상업적으로 입수할 수 있는 6-3444 수지이고, PDMS는 측정된 가소성 값이 55 내지 65가 되도록 하는 수평균 분자량을 갖는다. 접착층은 상기 접착층의 취급을 허용하도록 릴리스 라이너 상에 제공된다.
- <240> 복합체 물품을 형성하기 위해, 릴리스 라이너는 접착층의 한쪽으로부터 제거되고, 접착층은 창유리층의 한쪽 상단에 놓인다. 다음으로, 강화 실리콘층 중 하나가 접착층에 놓인다. 추가의 접착층들 및 강화 실리콘층이 구축되어 3개의 강화 실리콘층을 갖는 스택을 형성한다. 다른 접착층은 제 3 강화 실리콘층의 상단에 놓인다. 이어서, 제 2 창유리층은 스택의 상단에 놓인다. 이어서, 접착층과 교대하는 3개 이상의 강화 실리콘층이 제 2 창유

리층의 상단에 구축되고, 이어서 제 3 창유리층이 스택의 상단에 놓여 복합체 물품을 완성한다.

<241> 예 1의 복합체 물품은 ASTM E 119-05a에 따라 방화 등급을 갖는다. 보다 구체적으로, 복합체 물품은 노의 오픈 상으로 장착되고, 복합체 물품의 한쪽 측면은 주변 분위기에 노출된다. 노는 도 5에 기재된 속도로 가열된다. 195분 후에 복합체 물품 내에 균열이 형성되고, 차가운 면, 즉, 주변 분위기에 노출된 복합체 물품의 차가운 면의 온도가 도 4에서 시간 경과에 따라 도시된다.

<242> 예 2

<243> 외부 층으로 2개의 창유리층만을 사용하지만, 예 1에 기재된 것과 유사한 공정을 통해 복합체 물품이 제조될 수 있다. 3개의 강화 실리콘 수지층과 4개의 접착층이 2개의 창유리층에 배치될 수 있다.

<244> 예 3

<245> 2개의 창유리층과 하나의 강화 실리콘 수지층을 포함하는 복합체 물품은 다음과 같이 형성될 수 있다. 부분적으로 경화된 유리 직물 강화 실리콘층은 SiH-관능성 가교제 및 촉매를 포함하는 비닐디메틸실록시 말단 페닐실세스퀴녹산 수지 3밀 두께 층을 실리콘 코팅된 텔리스 페이퍼에 코팅하고, Style 106 유리 직물을 액체 수지 내에 놓고, 상기 수지를 점성 반-고체로 경화시킴으로써 형성된다. 사용된 촉매에 따라, 경화 조건은 이러한 목적을 달성하기 위해 조절될 필요가 있다. 예를 들어, 디비닐테트라메틸디실록산과의 착물 형태의 백금 10ppm이 사용된 경우, 4 내지 6시간 동안 지탱하는 실온이 충분할 수 있다. 이어서, 유리 직물과 함께 부분적으로 경화된 수지 필름은 창유리층들 중 하나 상에 놓일 수 있다. 제 2 창유리층은 복합체 물품을 형성하기 위해 유리 직물을 포함하는 부분적으로 경화된 수지의 상단에 놓일 수 있다. 이어서, 복합체 물품은 진공 백 내에 놓인다. 진공이 가해지고, 경화 공정이 수지의 경화를 완료하기 위해 이어질 수 있다. 다음은 적합한 경화 공정일 수 있다: 복합체 물품을 5°C/분의 속도로 100°C의 온도까지 가열하고, 상기 복합체 물품을 100°C에서 1시간 동안 유지하고, 상기 복합체 물품을 5°C/분의 속도로 160°C의 온도까지 가열하고, 상기 복합체 물품을 160°C에서 1시간 동안 유지하고, 상기 복합체 물품을 5°C/분의 속도로 200°C의 온도까지 가열하고, 상기 복합체 물품을 200°C에서 1시간 동안 유지한다.

<246> 분명히, 본 발명의 다수의 변형 및 변화가 상기 교시 내용에 비추어 가능하고, 본 발명은 첨부된 특허 청구의 범위 내에서 명시된 것과 달리 실시될 수 있다.

산업상 이용 가능성

<247> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 창유리층과, 복합체 물품에 우수한 내화성을 제공하는 신규한 실리콘층을 갖는 복합체 물품을 제공하는데 사용된다.

도면의 간단한 설명

<8> 본 발명의 다른 장점들은 용이하게 인식될 것이고, 수반된 도면과 연관시켜 고려할 때 다음 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해될 것이다.

<9> 도 1은, 본 발명의 복합체 물품의 단면도.

<10> 도 2는, 본 발명의 복합체 물품의 다른 실시예의 단면도.

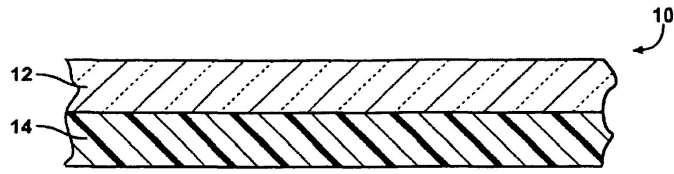
<11> 도 3은, 본 발명의 복합체 물품의 다른 실시예의 단면도.

<12> 도 4는, 가열하는 동안 복합체 물품의 차가운 면의 온도를 보여주는 도표.

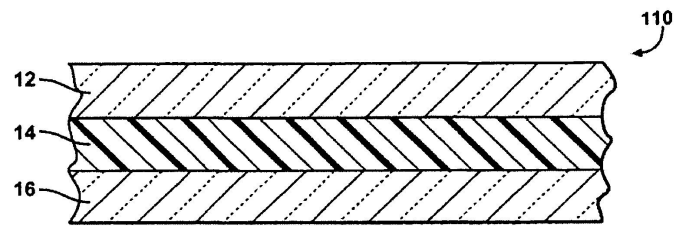
<13> 도 5는, 도 4의 도표에 예시된 바와 같이 복합체 물품의 차가운 면의 온도와 상관된 노의 가열 속도를 보여주는 도표.

도면

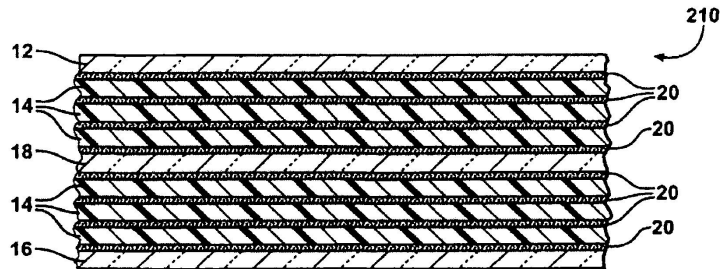
도면1



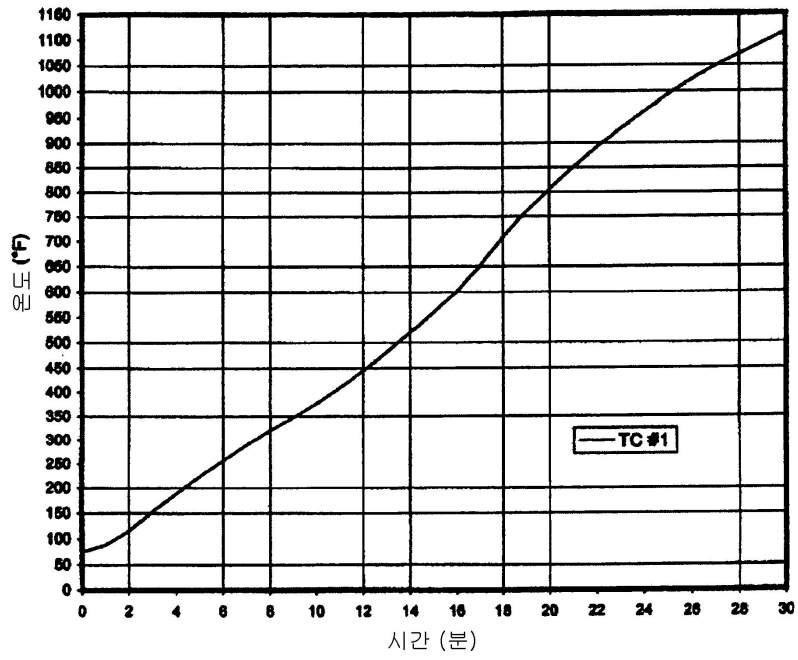
도면2



도면3



도면4



도면5

