(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[3]
C08L 83/08

(45) 공고일자 1984년04월17일
(11) 공고번호 특1984-0000525

(21) 출원번호	특1980-0004614	(65) 공개번호	특1983-0004368
(22) 출원일자	1980년12월03일	(43) 공개일자	1983년07월09일

(30) 우선권주장 99,283 1979년12월03일 미국(US)
(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션 헤리 디. 딩만
미합중국 미시간 미드랜드

(72) 발명자 게리 렉스 호만
미합중국 미시간 미드랜드 다운 드라이브 2801
지룡 리
미합중국 미시간 미드랜드 브록필드 드라이브 1813

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제928호)

(54) 페로센 촉매화 탄성체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

페로센 촉매화 탄성체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 메르캅토오가노폴리실옥산, 지방족 불포화폴리디오가노실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철화합물을 함유하는, 산소 경화성 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

호만과 리의 미합중국 특허 제4,039,504호 및 제4,039,505호(1977. 8. 2)는 일반적으로 실온이나 가열하에서 탄성체로 경화되는 조성물에 관한 것이다. 역시 호만과 리의 미합중국 특허 제4,070,328호(1978. 1. 24)에는 폴리 메틸비닐실옥산, 메르캅토오가노폴리실옥산 및 유기 과산화물 그리고 임의로 충진제의 혼합물로 부터 조성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

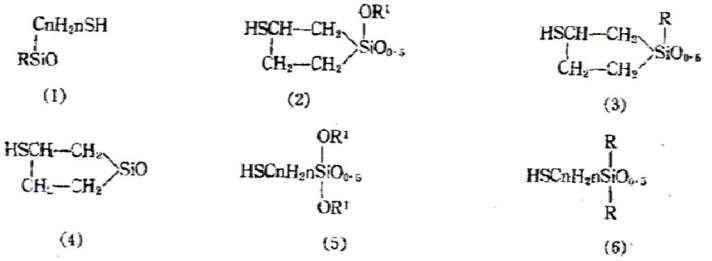
이 참증문헌에 의해 제조된 조성물들은 신속히 경화되어 표면이 끈적거리지 않는 탄성체로 되는 밀봉제로서 사용할 수 있다. 기타 수많은 선행기술들이 메르캅토오가노폴리실옥산과 이의 알케닐함유 실옥산과의 혼합물을 함유하는 조성물 및 전자기, 특허 방사성 경화장치에 관하여 기술하고 있다. 밴더린드의 미합중국 특허 제3,445,419(1974. 5. 20) ; 비벤리의 미합중국 특허 제3,816,282호(1974. 6. 11) ; 미쉘의 미합중국 특허 제3,873,499호(1975. 3. 25) ; 바잔트등의 독일연방공화국 특허공보(OLS) 제2,008,426호 1970. 9. 10 공개, 바잔트등의 미합중국 특허원 제4,064,027호(1977. 1. 20) ; 호만과 리의 미합중국 특허 제4,006,603호(1978. 1. 3) : 및 보커만과 칼리노브스키의 일본 특허 제930,035호(1978. 10. 7) 제목 "두꺼운 부분의 탄성체의 경화법" 본 출원인에게 양도됨, 상기의 특허 및 특허원들은 참증문헌의 예이다.

상기 선행 문헌들에는 메르캅토오가노폴리실옥산을 유기과산화물과 혼합하거나 메르캅토오가노폴리실옥산을 유기 과산화물 및 질소화합물과 혼합함으로써 메르캅토오가노폴리실옥산을 알케닐-함유 폴리실옥산 및 유기과산화물과 혼합하여 형성시킨 탄성물질에 관하여 기술하고 있으나 실온에서 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산, 메르캅토오가노폴리실옥산 및 디사이클로펜타디에닐철 화합물을 혼합하여 탄성물질을 포함한 유용한 물질을 제조하는 방법에 관하여는 전혀 기술되지 않았다. 또한 상기 문헌에서는 지방족 불포와 폴리디오가노폴리실옥산, 메르캅토오가노폴리실옥산 및 유기 과산화물의 혼합물에 디사이클로펜타디에닐철화합물을 사용함으로써 혼합물이 탄성체 조성물로 경화되는 속도를 증가시킬 수 있다는 점도 예상하지 못하였다.

본 발명에 의하면 메르캅토오가노폴리실옥산과 지방족 불포화 폴리디오가노폴리실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철화합물을 혼합하여 신규의 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물중에는 실온에서, 산소 함유 대기, 예를들어 공기중에서 탄성체로 경화되는 조성물도 포함된다. 본 발명의 경화성 조성물은 임의로 충진제를 함유할 수 있으며 표면이 끈적거리지 않는 탄성체로 경화될 수 있는 밀봉제를 제공한다. 유기과산화물을 함유하는 조성물은 과산화물을 함유하지 않는 조성물보다 더 짧은 시간내에 탄성체로 경화된다.

본 발명의 경화성 조성물은 다음과 같은 성분들을 혼합하여 제조한다 ;

(A) 디메틸실옥산 단위, 하이드록시 디메틸실옥산 단위, 트리메틸실옥산 단위, 구조식(1), (2), (3), (4), (5) 및 (6)의 단위들 중에서 선택된 단위들의 조합물로 주로 구성된 메르캅토 오르가노폴리실옥산 ;



상기 구조식에서 ;

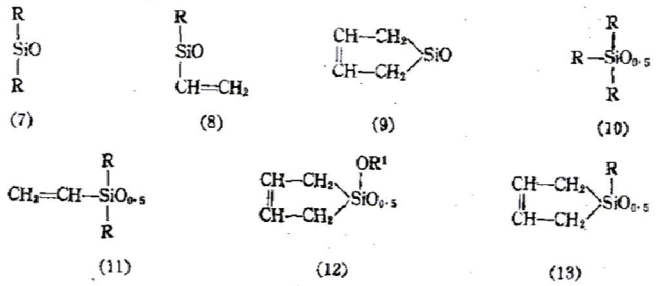
R은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 페닐기중에서 선택한 1가 그룹,

R^1은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중에서 선택한 1가 그룹,

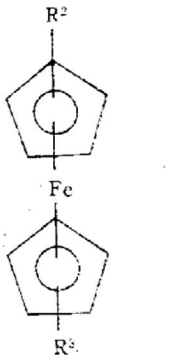
n은 1 내지 4중의 값이며

메르캅토오가노폴리실옥산에는 분자당 적어도 평균 2개의 황함유 실옥산단위가 있으며 메르캅토오가노폴리실옥산 내의 총 실옥산 단위수를 기준으로 하여 황-함유 단위가 10몰 %이하이며,

(B) 다음 구조식(7), (8) 및 (9)중에서 선택한 단위의 조합에 의해 분자가 구성되며, 분자당 적어도 3개의 디오가노 실옥산 단위를 가지며 하이드록시디메틸실옥산단위, 다음 구조식 (10), (11), (12) 및 (13)의 단위중에서 선택한 말단 보호단위가 있으며 분자당 적어도 2개의 지방족 불포화 실옥산 단위가 있는 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산 ;



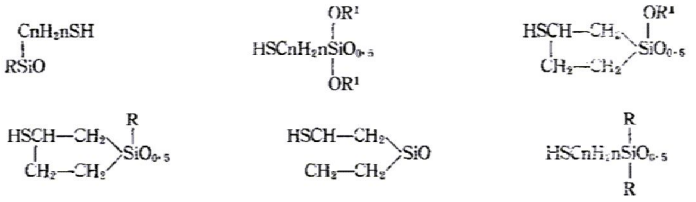
상기 구조식에서 R과 R^1은 상기에서와 같으며, (C) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한 중량 100중량부당 0 내지 10중량부의 유기 과산화물 ; (D) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한중량 100중량부당 0 내지 200 중량부의 충진제 ; 및 (E) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한중량 100중량부당 0.01 내지 5중량부의 다음구조식 디사이클로펜타디에닐 철화합물.



여기서 R^2와 R^3는 서로 같거나 다른 기로서, 수소, 저급(C_1-C_3) 알킬, 아세틸, 카복실, 비닐 및 트리메틸실릴중에서 선택한 기이다.

본 발명에 유용한 메르캅토오가노폴리실옥산으로는 주로디메틸 실옥산단위, 트리메틸실옥산단위, 하이드

록시 디메틸실옥산 단위 및 다음 구조식의 단위들로 구성된 것들이 있다.

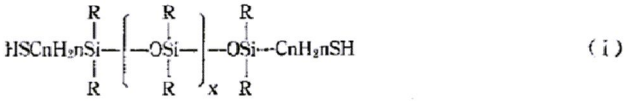


여기서 ; R은 탄소수 1내지 3의 알킬기(예 : 메틸, 에틸 또는 프로필) 및 페닐기중에서 선택한 1가 그룹, R^1은 탄소수 1내지 3의 알킬기(예 : 메틸, 에틸 또는 프로필)중에서 선택한 그룹,

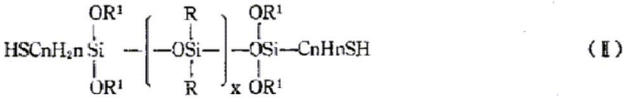
n은 1내지 4의 값이며

이 메르캅토오가노폴리실옥산내에는 분자당 적어도 2개의 메르캅토함유 실옥산단위가 존재하며 메르캅토오가노 폴리실옥산 내의 총단위수를 기준으로 10몰 %이하의 메르캅토-함유 단위가 존재한다.

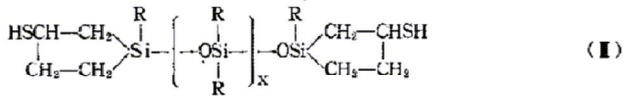
이 메르캅토오가노 폴리실옥산의 예로는 다음과 같은 것들이 있다. 다음 구조식 (Ⅰ)-(Ⅳ)의 말단 메르캅토 그룹을 함유한 메르캅토오가노폴리실옥산 ;



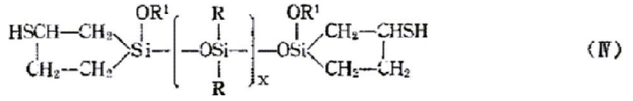
(Ⅰ)



(Ⅱ)



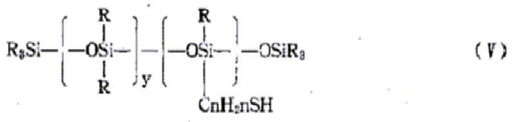
(Ⅲ)



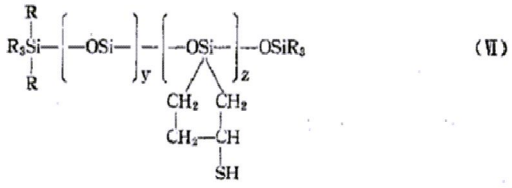
(Ⅳ)

여기서 R, R^1 및 n은 상기에서와 같으며 X는 18 내지 1000, 바람직하기로는 200내지 800이며

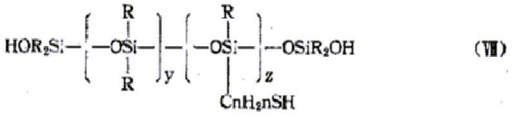
다음 구조식(Ⅴ) 내지 (Ⅷ)의 메르캅토 그룹을 부수적으로 함유하는 메르캅토오가노폴리실옥산 ;



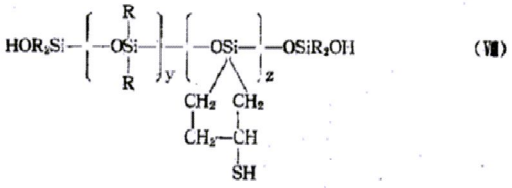
(Ⅴ)



(Ⅵ)



(Ⅶ)



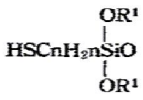
(Ⅷ)

여기서 n과 R은 상기에서와 같고 y+z는 18 내지 1000, 바람직하기로는 200 내지 800이며

z는 최소한 2이며 폴리머 내의 총 실옥산단위를 기준으로 10몰 %이하의 메르캅토-함유 실옥산 단위가 있다.

구조식(Ⅰ) 내지 (Ⅴ)의 메르캅토오가노 폴리실옥산은 상기 참증문헌에 예시된 바있다. 구조식(Ⅲ)과 (Ⅵ)의 메르캅토실라사이클로펜틸 폴리실옥산 및 이들의 위치 이성체는 미합중국 특허 제3,655,713호에 기술된 방법에 의해 제조할 수 있다. 다음 구조식(14)의 말단 보호단위를 가지는 구조식(Ⅱ)의 메르캅토

오가노폴리실옥산은 하이드록실 말단 보호된 폴리 디메틸실옥산과 다음 구조식(15)의 메르캅토알킬트리알콕시실란을 고체 수산화칼륨 또는 칼륨 실라놀레이트 촉매 존재하에 반응시켜 제조할 수 있다.

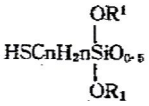


(14)



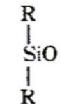
(15)

점도가 높은 폴리디메틸실옥산을 얻기 위해서는 칼륨 실란올 레이트 촉매가 바람직하다. 메르캅토알킬트리알콕시실란은 화학식량보다 10몰 %과량으로 사용하는 것이 바람직하다. 생성물은 주로, 다음 구조식의 단위로 말단 보호된 폴리디메틸실옥산이다.

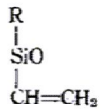


2개의 SiOH그룹이 1개의 메르캅토알킬 트리알콕시실란 분자와 반응하여 생성된 소량의 단위가 있을수 있으나 말단 보호된 폴리디메틸실옥산의 특성이 별로 영향을 받지 않을 정도로 소량이다.

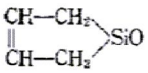
본 발명에 유용한 지방족 불포화 폴리디오가노폴리실옥산으로는 분자당 적어도 3개의 디오가노폴리실옥산 단위를 함유하며 분자를 형성하는 각 단위는 다음 구조식(16), (17), (18)의 단위중에서 선택한 것이며 말단 보호 단위는 하이드록시디메틸실옥산단위, 다음 구조식(19), (20), (21) 및 (22)의 단위중에서 선택한 것이며 분자당 적어도 2개의 지방족 불포화 실옥산 단위가 있다.



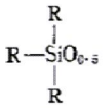
(16)



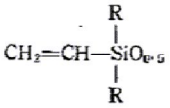
(17)



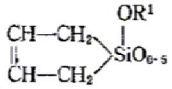
(18)



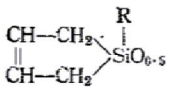
(19)



(20)



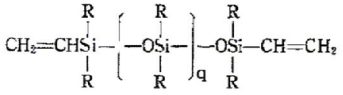
(21)



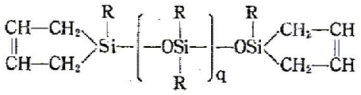
(22)

여기서 R과 R^1은 상기에서와 같다.

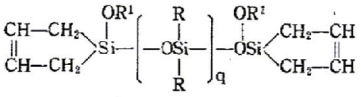
지방족 불포화 폴리디오가노폴리실옥산의 예로는 구조식(IX), (X), (XI)등과 같이, 말단불포와 그룹을 가지는 것과



(IX)

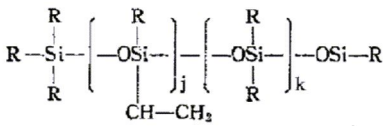


(X)

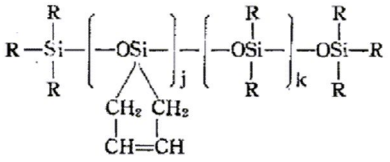


(XI)

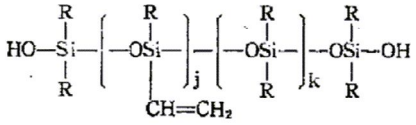
여기서 R 및 R^1은 상기에서와 같으며 q는 1 내지 1000 바람직하기로는 200 내지 800이며, 구조식(XII) 내지 (XV)등과 같이 불포화그룹을 부수적으로 함유하는 것이다.

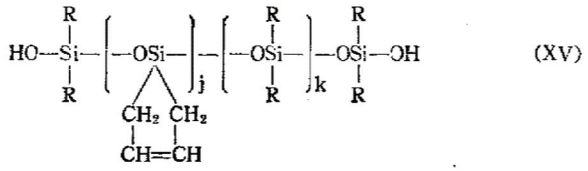


(XIII)



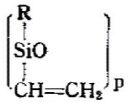
(XIV)





(XV)

여기서 R은 상기와 같으며 j와 k의 합은 18 내지 1000, 바람직하기로는 200 내지 800이며, j는 적어도 2이다. 또한 다음 구조식(XVI)의, 환형 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산도 있다.

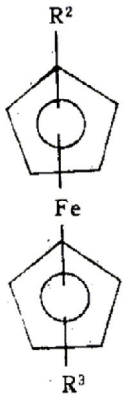


(XVI)

여기서 R은 상기에서와 같으며 메틸이 바람직하고, p는 3 내지 6의 값이다. 저분자량(약 10,000)의 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산이, 고분자량의 것보다 약간 더 건조한 탄성체를 형성한다.

구조식(Ⅰ) 내지 (Ⅷ)중에서 선택한 메르캅토오가노폴리실옥산과 구조식(IX) 내지 (XIV)중에서 선택한 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산의 혼합물을 함유하는 조성물이 유용할때, 실제상, 구조식(Ⅰ) 내지 (Ⅳ)형의 메르캅토오가노폴리실옥산(즉 말단 메르캅토그룹을 가지는 것)만을 사용할 경우에는 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산은 구조식(XII) 내지 (XVI)형 (즉 불포화 그룹을 부수적으로 함유하는 것)의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

특히 바람직한 태양(embodyment)으로는 메르캅토오가노폴리실옥산은 구조식(Ⅴ)와 (Ⅶ)의 화합물중에서 선택한 것을 사용하여 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산은 구조식(IX), (XII), (XVI) 및 (XVI)중에서 선택한 것을 사용하는 것이다. 또한 바람직한 것으로는 메르캅토오가노폴리실옥산은 구조식(Ⅰ)과 (Ⅱ)의 화합물중에서 선택한 것이며 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산은 구조식(XVI), (XII) 및 (XVI)의 화합물중에서 선택한 것을 사용한 것이다. 적합한 디사이클로펜타디에닐 철 화합물로는 다음 구조식의 화합물이 있다.



상기 구조식에서

R_2와 R_3는 서로 같거나 다른 것으로서 수소, 저급(C1~C3) 알킬, 아세틸, 카복실, 비닐 및 트리메틸실릴 중에서 선택한 것이다.

바람직한 디사이클로 펜타디에틸 철화합물은 디사이클로펜타디에닐 철(페로센과 1,1)-비스-(트리메틸실릴)페로센이다. 사용된 디사이클로펜타디에닐 철화합물의 분량은 광범위하게 변경시킬수 있으나 (A)+(B) 100중량부당 0.5 내지 2중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

메르캅토오가노폴리실옥산, 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철화합물을 함유하는 본 발명의 경화성 조성물은 대기중의 산소에 노출시킴으로써 경화시킬 수 있다. 실온에서는 이 조성물은 작업시간과, 조성물을 경화시키는데 필요한 시간과의 사이에 균형을 유지할 수 있는 적당한 속도로 경화된다.

메르캅토오가노폴리실옥산, 지방족 불포화폴리디오가노실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철화합물을 함유하는 전형적인 조성물은 약 8시간내에 표면이 겔화(피막형성)되며 24시간 내에 1/4인치 두께의 끈적거리지 않는층이 형성된다. 경화 속도는 온도를 높이거나 유기 과산화물을 함유시킴으로서 가속화할 수 있다. 예를들어 막을 형성시키려면 실온에서, 철야 고정시켜야 하는 조성물이 150℃에서는 1시간 내에 막을 형성하기도 하며 유기 과산화물을 함유하는 조성물은 두꺼운 부위에서 경화되어 때때로 성형된지 1시간내에 탄성을 나타내기도 한다.

긴 작업시간과 두꺼운 부위의 경화가 요구될때는 유리기 제거제를 함유시킬 수 있다. 예를들어 보통 작업시간(포트수명)이 20분인 본 발명의 조성물은 약 0.002중량 %의 디부틸 t-부틸 니트로 옥사이드를 첨가하면 작업시간이 약 90분이 될 수 있다. 기타 유리기 억제제로는 (갈빈옥실)과 트리에틸 아민 N-옥사이드가 있다.

본 발명에 적합한 유기과산화물로는 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼옥테이트, 파라메탄 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 큐멘

하이드로퍼옥사이드가 있다.

본 발명의 조성물에는 충진제를 사용할 수있으나 꼭 필요한 것은 아니다. 이 충진제에는 훈증실리카 및 표면에 트리오가노실옥시 그룹(예, 트리메틸실옥시그룹)을 가진 훈증실리카, 카본블랙 또는 침전실리카와 같은 처리되거나 처리되지 않은 강화 충진제 또는 분쇄하거나 마쇄한 수정, 규조로 및 탄산칼슘과 같은 중량 충진제등이 있다.

본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니나 본 발명의 경화성 조성물은 2가지의 다른 메카니즘에 의해 가교되는 것으로 생각된다. 즉 그 한가지는 모노설파이드 결합의 형성에 의해 가교되며 다른 한가지는 디설파이드 결합의 형성에 의해 가교된다.

모노설파이드 결합이 디설파이드 결합보다 열안정성이 높으며 모노설파이드 결합 대 디설파이드 결합의 비율은 선택된 촉매, 메르캅도 그룹에 대한 과산화물의 몰비율 및 메르캅토 그룹에 대한 비닐그룹의 몰비율에 영양을 받는 것으로 추정된다.

일반적으로, 디사이클로펜타디에닐 철 화합물은 신속한 경화를 촉진시키는 페릭 옥테이트와 같은 촉매에 비하여 더 바람직한 결합인 모노설파이드 결합을 잘 형성시킨다. 모노설파이드 결합은 메르캅토그룹 대 비닐그룹의 비율을 낮추고, 메르캅토그룹 대 과산화물의 몰비율을 높이며 메르캅토 그룹 대 디사이클로펜타 디에닐 철화합물의 비율을 높이면 더 잘 형성된다. 그러나 대기성 산소에 의해 경화시킬 조성물에서는 메르캅토 그룹 대 비닐그룹의 비율이 1.0/1이상인 것이 좋으며 그 이유는 이 배율보다 낮은 비율을 사용하면 경화한 후에 성형물의 표면이 끈적거리게 되기 때문이다.

메르캅토 그룹 대 비닐 그룹의 비율은 1.0/1이하로 했을때는 조성물을 주형틀 또는 고온 주형 프레스와 같은 밀폐된 용기내에서 경화시켜 표면이 끈적거림을 방지할 수 있다.

폴리머(A)와 (B)의 혼합물내에 지방족 불포화 그룹 그룹 대 메르캅토의 비율을 0.1/1 내지 15/1, 바람직하기로는 0.3/1 내지 1.1/1로 하면 바람직한 성질을 가지는경화성 조성물이 형성된다.

경화성 조성물을 대기성 산소로, 실온에서 경화시킬때는 폴리머(A)내의 디사이클로펜타디에닐 철 화합물 대 메르캅토 그룹에 대한 비율을 0.01/1 내지 1.0/1, 바람직하기로는 0.02/1 내지 0.2/1로 하면 바람직한 조성물이 형성된다. 경화성 조성물이 유기과산화물을 함유할때는 폴리머 (A)내의 디사이클로펜타디에닐 철 화합물 대 메르캅토 그룹의 비율을 0.005/1 내지 1.0/1, 바람직하기로는 0.01/1 내지 0.2/1로하고 폴리머 (A)내의 과산화물 분자대 메르캅토 그룹의 비율을 0.1/1 내지 5/1, 바람직하기로는 0.5/1내지 2/1로 하면 바람직한 조성물이 형성된다.

메르캅토오가노실옥산, 지방족 불포화 폴리디오가노 실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철 화합물을 함유하는 본 발명의 조성물은 산소 부재하의 혼합하여 1패키지 생성물을 얻으므로써 제조하며 이 1패키지 생성물은 산소에 의해 경화되며 가교밀도에 따라 겔상 생성물 또는 탄성체 생성물로 경화된다. 1패키지 생성물은 공기가 차단되도록 밀폐된 용기내에서도 제한된 저장 안정성을 나타내지만 패키지와 조성물은 6개월 이상을 저장할 수 있다. 이 조성물을 대량으로 제조하기 전에 소량의 시료를 제조하여 각 조성물의 저장 안정도를 측정한다.

소량의 시료를 사용하여 용기와 밀봉 방법의 적합성을 측정한다. 밀봉 용기내에서 조성물을 저장할 수 있는 기간은 용기의 종류(예 : 용기를 만든 물질 ; 어떤 물질은 산소를 투과시킬 수 있으므로), 밀봉의 밀착정도 및 조성물을 만드는데 사용된 성분의 성질등에 영향을 받게된다.

유기 과산화물을 추가로 함유하는 본 발명의 조성물은 메르캅토오가노폴리실옥산, 지방족불포화 폴리디오가노실옥산 및 디사이클로펜타디에닐 철 화합물을 산소 부재하에 혼합하고 생성물을 1밀봉 패키지에 저장하고 유기 과산화물은 다른 패키지내에 저장하며 2패키지 시스템으로 한다.

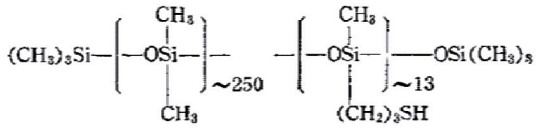
이 두가지는 경화성 조성물을 제조하는데에 사용하기 직전에 혼합하여 사용한다. 이와는 달리 메르캅토오가노 폴리실옥산을 1패키지에 저장하고 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산, 유기 과산화물 및 디사이클로펜타디에닐 철화합물을 다른 패키지에 저장할 수도 있다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하는 것이며 제한하는 것은 아니다. 특별히 언급하지 않는 한 모든 부와 퍼센트는 중량에 과한 것이다.

실시예 1은 메르캅토오가노폴리실옥산과 지방족 불포화 폴리디노가노실옥산의 혼합물은 150℃에서 천천히 경화되며 실온에서는 결코 경화되지 않음을 나타낸다.

[실시예 1]

분자량 약 10,000점도 0.0004 $m^{2'}S$ (25℃에서)이며 약 0.5%의 비닐기를 함유하는, 구조식(IX)의 메틸테닐 비닐실옥시 말단 보호 폴리니메틸실옥산 25g을 동량의, 구조식(Ⅷ)을 가지며 평균 구조식이 다음과 같은 메르캅토 오가노폴리실옥산과 혼합한다.



상기 메르캅토오가노폴리실옥산의 점도는 0.00106$m^{2'}S$(27℃)이며 요드 적정결과 메르캅토 성분은 2.25%의 -SH (또는 0.068몰 -SH/100g, 폴리머)를 가진다.

생성물의 일부를 커버를 씌운 용기에 붓고 실온에서 2개월간 저장할때 점도가 변하지 않는다. 생성물의 나머지의 일부분은 개방된 용기에 붓고 실온에서 저장할때 점도가 변화되지 않았다. 생성물의 또다른 일

부는 150℃의 오븐 내의 개방된 용기에 넣고 관찰할 결과는 다음과 같았다.

(1) 6시간후 점도는 전혀 변하지 않았다.

(2) 20시간후 이 시료는 부분적으로 가교되어 표면이 끈적거렸다.

(3) 28시간후 표면은 끈적 거리지 않았다.

(4) 72시간후 시료가 경화되었다.

실시예 2는 페로센이 메르캅토오가노 폴리실옥산과 지방족 불포화 폴리디오가노실옥산의 혼합물의 가교를 촉진시킴을 설명한다. 이 실시예는 대조용으로서 제시한 것이다.

[실시예 2]

100부의 메틸비닐페닐실옥시 말단보호 폴리디메틸실옥산(실시예 1)을 50부의 메르캅토오가노폴리실옥산(실시예 1)과 혼합한다. 이 화합물을 탈공기시키고 진공 밀봉한 튜브에 저장한다. 톨루엔내의 9% 페로센 2부를 이 혼합물과 섞는다. 이 시료를 대기중으로 압출시키면 실온에서 5시간내에 피막이 형성되며 9시간후에 경화되며 끈적 거리지 않는다. 제형시킨 3개월 후에도 튜브내에 잔류하는 조성물은 안정하며 압출 및 경화시킬수 있다.

실시예 3은 유기 과산화물이 가교를 가속화시킴을 나타내며 실시예 4는 과산화물의 농도를 변경시킴에 따른 효과를 나타낸다. 실시예 5는 과산화물 경화 시스템내의 디사이클로 펜타디에닐 철 화합물의 농도를 변화시키는데 따르는 효과를 나타낸다.

[실시예 3]

실시예 1의 메르캅토오가노폴리실옥산 100부와 실시예 1의 말단 보호된 메틸페닐비닐실옥시 46부, 톨루엔내의 9% 페로센 0.5부 및 73% 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 0.5부를 혼합한다. 이 혼합 시료를 둘로 나눈다. 한 부분은 공기중에 노출시킨 채로 실온에 두면 35분후에 겔화되기 시작하며 210분 후에 완전히 가교된다. 다른 한 부분은 150℃로 가열하면 5분내에 완전히 가교된다.

[실시예 4]

3부분의 일련의 경화성 조성물을 제조한다. 각 조성물은 실시예 1의 메틸페닐비닐옥시 말단보호 폴리디메틸실옥산 100부와 실시예 1의 메르캅토오가노폴리실옥산 50부를 톨루엔내의 9% 페로센 1부와 혼합하여 만든다.

이 3가지는 73%큐멘 하이드로퍼옥사이드 함량에 만을 변경시킨다. 첫번째 부분에는 2부의 73% 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 사용한다. 이 부분은 실온에서 공기중에 노출시킬때 11분후(스냅시간) 탄성을 나타내며 60분후에 끈적거리지 않게된다. 두번째 부분에는 1부의 73% 큐멘하이드로퍼옥사이드를 사용한다.

이 부분은 실온에서 18분후 탄성을 나타내며 130분후에 끈적거리지 않게된다. 3번째 부분에는 1/2부의 73% 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 사용한다. 이 부분은 실온에서 45분후에 탄성을 나타내며 500분후에 끈적거리지 않게된다. 3부분은 모두 그 두께의 전체가 경화된다. 실시예 4의 결과를 다음 표에 요약하였다.

[표 1]

부 분 번 호	과산화물(부)	스냅시간(분)	점조성이 없어지는 시간(분)
1	2	11	60
2	1	18	130
3	0.5	45	500

[실시예 5]

각 부분모두 2부의 73% 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 함유하며 9% 페로센 함량만이 다른 일련의 경화성 조성물을 실시예 3에서와 같이 제조한다.

첫번재 부분에는 3부의 페로센 용액이 함유되어 있는데 이것은 실온에서 11분후에 탄성을 나타내며 60분후에 끈적거리지 않게된다. 두번째 부분에는 1부의 페로센 용액이 함유되어 있으며 실온에서 11분후에 탄성을 나타내고 90분후에 끈적거리지 않게된다. 3번째 부분은 1/2부의 페로센 용액이 함유되어 있으며 실온에서 13분후에 탄성을 나타내며 270분후에 끈적거리지 않게된다. 각 부분은 모두 그 두께 전체에 걸쳐 강화된다. 실시예 5의 결과를 다음 표 2에 요약하였다.

[표 2]

부 분 번 호	페로센용액(부)	스냅시간(분)	점조성이 없어지는 시간(분)
1	3	11	60
2	1	11	90
3	0.5	13	270

실시예 6은 본 발명의 혼합물을 가열 가압 주형시키는 방법을 나타내었으며 지방족 불포화 폴리디오가노

실옥산의 농도를 변화가 생성된 탄성체의 물리적 특성에 미치는 영향을 설명하였다.

[실시예 6]

4가지의 일련의 경화성 조성물을 제조한다. 각 조성물은 점도 0.014㎡/S이고 0.16중량 %의 말단 -SH를 함유하는 구조식(Ⅰ)의, 메르캅토프로필 말단보호된 폴리디메틸실옥산 100부를 표면에 트리메틸실옥시 그룹이 부착된 훈증실리카 30부, 톨루엔내의 9% 페로센 1.3부, 75% 큐멘 하이드로퍼옥사이드 1.3부 및 7.26중량 %의 비닐그룹을 함유하는 점도 0.021㎡/S인 구조식(XII)의, 트리메틸실옥시 말단 보호 폴리디메틸실옥산 X부를 혼합하여 만든다.

각 시료를 주형틀내에서 125℃로 15분간 가열 가압 경화시킨다. 첫번째 부분은 잘 경화되지 않으나 나머지 부분들은 고도로 가교되며 표면이 끈적거리지 않는다. 이들의 물리적 특성을 다음 표3에 나타내었다.

[표 3]

각부분의 번호	1	2	3	4
X	1.8	3.6	7.2	18.0
몰—SH/몰 비닐	1.0	0.50	0.25	0.10
경도계(쇼어 A 눈금)	—	8	13	15
인장강도(MPa)	—	1.17	1.79	2.48
절단 신장율%	—	770	700	640
(MPa)에서의 계수				
100%	—	0.21	0.21	0.24
300%	—	0.41	0.59	0.79
500%	—	0.69	1.10	1.65

실시예 7은 트리메틸실릴 페로센과 비스-(트리메틸실질) 페로센을 제조하는 방법을 설명한다.

[실시예 7]

3ℓ들이 3구 플라스크를 가진 분산튜브, 환류냉각기, 온도계, 교반기 및 입구 격막 튜브와 함께 장치한다. 플라스크내에 93g(0.5몰)의 페로센과 900g의 무수디에틸 에테르를 충진시킨다. 이 반응물들은 실온에서 건조 질소로 세정하며 교반한다. 1시간후 반응물 일부(100ml이하)에 625ml의 1.6몰 n-부틸리튬(1.0몰)을 첨가한다. 이 용액을 환류하에 가열하여 2분동안 환류시킨후 냉각시킨다. 용액이 실온까지 냉각될동안 질소 세정은 계속한다.

다음으로, 450g의 디에틸에테르를 첨가하고 이어서 218g의 트리메틸클로로실란(2.0몰)을 30분간에 걸쳐, 조절 가능한 환류를 유지시키며 첨가한다. 이 혼합물을 18시간 동안 반응되도록 정치시킨후 여과하여 백색의 침전을 회수하고 잔류 용매는 제거한다. 생성물을 증류하여 모노 생성물인 트리메틸실릴 페로센(비점 117℃, 133Pa압력)과 디생성물인 비스-(트리메틸실릴)페로센 (비점 130℃, 307Pa압력)을 분리시키고 그 구조를 NMR 및 IR분석에 의해 확인한다.

실시예 8은 본 발명에 여러가지 디사이클로 펜타디에닐 철화합물을 사용하는데 대한 설명이다.

[실시예 8]

일련의 경화성 조성물 시료를 제조한다. 각 조성물은 실시예 1의 메틸페닐비닐실옥시 말단 보호 폴리디메틸실옥산 100부, 실시예 1의 메르캅토오가노폴리실옥산 54부 및 실시예 2에서와 같이 밀봉 튜브내에서 제조한 디사이클로펜타디에닐 철화합물의 0.2몰용액 0.77부의 혼합물을 함유한다.

각 튜브로 부터 시료를 압출시킨다. 각 시료를 두부분으로 나누어 저온 부분과 고온 부분으로 한다. 각 저온 부분을 실온에서 대기중에 노출시킨다. 이 저온 부분들은 철야 방지하면 1/8인치 두께의 피막이 형성된다. 각 시료의 고온 부분들은 대기중에 노출시키며 150℃로 가열한다. 이 고온 부분들이 피막을 형성하는데 필요로 하는 시간들을 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

부분	촉매	150°C에서의 피막 형성 시간(분)	부분	촉매	150°C에서의 피막 형성 시간(분)
1	페로센	60	4	디아세틸페로센	30
2	트리메틸실릴페로센	40—45	5	디메틸페로센	60—70
3	비스—(트리메틸실릴)페로센	45			

실시예 9는 깊은 부분까지 경화되는 2부분 장치의 사용을 설명하였으며 실시예 10은 실시예 9의 장치의 포트 수명을 연장시키기 위해 유리기 제거제를 사용하는 것을 설명한다.

[실시예 9]

경화성 조성물을 두 부분으로 제조한다. 한 부분은 실시예 1의 메틸페닐비닐실옥시 말단보호 폴리디메틸

실옥산을 2부의 73% 큐멘 하이드로퍼옥사이드 및 톨루엔내의 9% 페로센 2부와 혼합하여 제조한다. 다른 한 부분은 2몰 %의 -SH를 가지며 점도 약 0.0012㎡/S인 구조식(Ⅴ)의 메르캅토프로필 폴리디메틸 실옥산 104부이다.

이 두부분을 동용적으로 혼합하고 생성된 조성물을 둘로 나눈다. 첫번째 부분은 150℃로 가열하며 대기중에 노출시키면 5분내에 끈적거리지 않는 물질로 경화된다. 두번째 부분은 실온에서 대기중에 노출시키면 18시간내에 끈적거리지 않는 물질로 경화된다.

[실시예 10]

실시예 9에서와 같이 경화성 조성물을 제조하고 둘로 나눈다. 첫번째 부분은 정기적으로 작업성을 측정한다. 이것은 20분 동안은 작업성이 있다. 두번째 부분에는 포트 수명을 연장시키기 위해 0.0023중량 %의 디-t-부틸 니트로옥사이드를 첨가하면 90분간 작업성이 있게 된다. 실시예 11은 폴리메틸비닐실옥산 사이클릭 물질과 메르캅토프로필말단보호 폴리디메틸 실옥산의 혼합물을 경화시키기 위해 페로센을 첨가하는 것을 설명하였다.

[실시예 11]

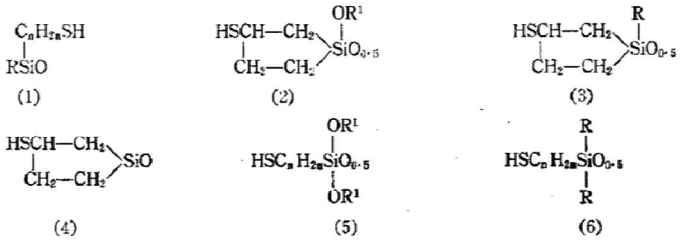
점도 약 0.004㎡/S(122℃에서)이미 0.23중량 %의 -SH를 함유하는 구조식(Ⅰ)의, 메르캅토프로필 말단보호 폴리디메틸실옥산 100부와 0.7부와 폴리메틸비닐 실옥산 사이클릴올리고머(주로 트리머), 톨루엔내의 9% 페로센 1부 및 1부의 73% 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 혼합하며 경화성 조성물을 제조한다. 이 조성을 두 부분으 나눈다. 한 부분은 실온에서 방치하면 24시간 미만에 연성 겔로 경화된다. 다른 한 부분은 100℃로 가열하면 15분 내에 연성 겔로 경화된다.

본 발명을 실시함에 있어 실리콘 기술분야의 숙련가 들은 상기에 기술한 바에 의하여 다음 청구범위내 범주에 벗어나지 않는 한도내에서 다양하게 수정 및 변화시킬 수 있다.

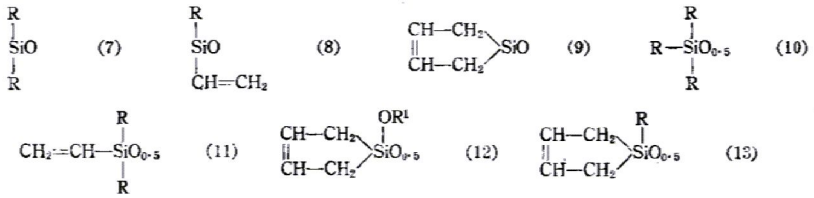
(57) 청구의 범위

청구항 1

다음의 성분들을 혼합하여 제조한 산소 경화성 조성물. (A) 디메틸실옥산 단위, 하이드록시디메틸실옥산 단위, 트리메틸실옥산 단위, 구조식(1), (2), (3), 4), (5) 및 (6)의 단위들 중에서 선택된 단위들의 조합물로 주로 구성된 메르캅토 오가노폴리실옥산 ;

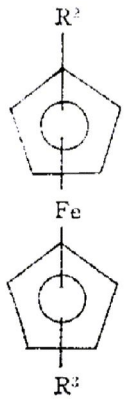


상기 구조식에서 ; R은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 페닐기중에서 선택한 1가 그룹, R^1은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중에서 선택한 1가그룹, n은 1 내지 4중의 값이며 메르캅토오가노폴리실옥산에는 분자당 적어도 평균 2개의 황함유 실옥산단위가 있으며 메르캅토오 가노폴리실옥산 내의 총실옥산 단위수를 기준으로 하여 황-함유 담위가 10몰 %이하이며, (B) 다음 구조식(7), (8) 및 (9)중에서 선택한 단위의 조합에 의해 분자가 구성되며, 분자당 적어도 3개의 디오가노 실옥산 단위를 가지며, 하이드록시 디메틸실옥산단위, 다음 구조식(10), (11), (12) 및 (13)의 단위중에서 선택한 말단 보호단위가 있으며, 분자당 적어도 2개의 지방족 불포화 실옥산 단위가 있는 지방족 불포화 폴리디오가노 실옥산 ;



상기 구조식에서 R과 R^1은 상기에서와 같으며, (C) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한 중량 100중량부당 0 내지 10중량부의 유기 과산화물 ; (D) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한 중량 100중량부당 0 내지 200 중량부의 충진제 ; 및 (E) 상기 (A)와 (B)의 중량을 합한 중량 100중량부당 0.01 내지 5중량부의, 다음 구조식

의 디사이클로펜타디에닐 철 화합물.



여기서 R^2와 R^3는 서로 같거나 다른 기로서, 수소, 저급(C_1-C_3) 알킬, 아세틸, 카복실, 비닐 및 트리메틸 실릴중에서 선택한 기이다.