



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0015919
(43) 공개일자 2023년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01) C08K 5/3475 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7041074
(22) 출원일자(국제) 2022년04월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년11월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/015140
(87) 국제공개번호 WO 2021/241036
국제공개일자 2021년12월02일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-091225 2020년05월26일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고

(72) 발명자
하라, 타츠에이
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치, 히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내

카토, 노부
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치, 히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **2액 부가경화형 실리콘고무 조성물**

(57) 요약

본 발명은, (A)알케닐기함유 오가노폴리실록산 (B)오가노하이드로겐폴리실록산 (C)백금계 촉매 (D)벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체 (E-1)아세틸렌알코올 화합물 및/또는 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물 (E-2)(A)성분과는 상이한 다량의 알케닐기를 포함하는 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산, 및/또는 알케닐기함유쇄상 오가노폴리실록산을 포함하는, 조성물X에 (C)(E-2)를 포함하고, 조성물Y에 (B)(D)(E-1)을 포함하고, 조성물 X 또는 Y 중 적어도 어느 하나에 (A)를 포함하고, 조성물X와 Y를 혼합함으로써 경화가능한 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물이다. 이에 따라 보존성이 좋고, 사출성형에 있어서 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물 및 그의 경화물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/05 (2013.01)

C08K 5/3475 (2013.01)

C08K 5/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2액 부가경화형 실리콘고무 조성물로서,

(A) 1분자 중에 적어도 2개의 규소원자에 결합한 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 오가노폴리실록산: 100질량부

(B) 규소원자와 결합한 수소원자를 1분자 중에 적어도 2개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산: 0.2~20질량부

(C) 백금계 촉매: 상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분의 합계질량에 대하여, 백금족 금속(질량환산)으로서 0.5~500ppm

(D) 벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체: 상기 (C) 성분의 백금원자 1몰에 대하여, 2~100몰

(E-1) 아세틸렌알코올 화합물 및/또는 이 화합물의 알코올성 수산기가 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물: 상기 (C) 성분의 백금원자 1몰에 대하여, 아세틸렌기가 1~500몰

(E-2) 상기 (A) 성분과는 상이한 것으로서, 모든 규소원자에 적어도 1개의 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산, 및/또는 규소원자에 결합하는 전체 치환기의 합계에 대한 알케닐기의 비율이 20몰% 이상인 알케닐기함유 쇄상 오가노폴리실록산: 상기 (C) 성분의 백금원자 1몰에 대하여, 1~500몰

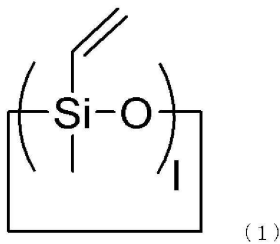
을 포함하는 것이며, 또한 조성물X에 적어도 상기 (C) 성분, 상기 (E-2) 성분을 포함하고, 조성물Y에 적어도 상기 (B) 성분, 상기 (D) 성분, 상기 (E-1) 성분을 포함하고, 상기 조성물X 또는 Y 중 적어도 어느 하나에 상기 (A) 성분을 포함하고, 상기 조성물X와 상기 조성물Y를 혼합함으로써 경화가능한 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (E-2) 성분 중의 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산은 하기 일반식(1)

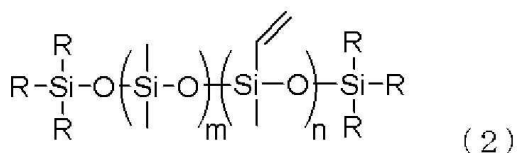
[화학식 1]



(식 중, 1은 3 이상이다)

로 표시되고, 및/또는, 상기 (E-2) 성분 중의 알케닐기함유 쇄상 오가노폴리실록산은 하기 일반식(2)

[화학식 2]



(식 중, R은 서로 동일 또는 이종의 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, m은 0 이상, n은 2 이상, m+n이 2 이상, n/(m+n)이 0.2 이상이다)

로 표시되는 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(F)성분으로서 보강성 실리카 미분말을, 상기 (A)성분 100질량부에 대하여 5~100질량부 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (F)성분이, BET법에 있어서의 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 흡드실리카인 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물X와 상기 조성물Y를 각각 따로 80°C 에서 3일간 보존한 후에 균일하게 혼합한 혼합물의 경화속도가, JIS K 6300-2:2001에 기재된 비틀림진동식 원추대 가황시험기를 이용한 가황시험에 있어서, 110°C , 5분간 경화하고, 경화 정도를 측정했을 때의 최대토크의 10%의 토크를 부여하는 경화시간을 T10, 90%의 토크를 부여하는 경화시간을 T90으로 했을 때, T10이 10~60초이고, (T90-T10)이 50초 이내가 되는 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물X와 상기 조성물Y를 균일하게 혼합하고, 25°C 에서, 24시간 정치 후의 전단속도 0.9s^{-1} 에 있어서의 점도를 η_{24} 로 했을 때, $\eta_{24} \leq 5000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 것을 특징으로 하는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘고무는, 내열성, 내한성, 안전성, 전기절연성, 내후성, 내구성의 양호성으로부터, 차재용의 호스나 가스킷재료, 복사기용의 롤이나 전자레인지의 패킹 등의 전기·전자용 부품, 건축부재, 섬유의 코팅재료 등, 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 실리콘고무의 성형방법은, 주입성형, 압축성형, 디스펜서성형, 사출성형, 압출성형, 트랜스퍼성형 등을 들 수 있는데, 부가경화성 액상 실리콘고무를 이용한 사출성형이 성형 사이클의 면에서 가장 효율이 좋은 방법이다. 최근에는, 추가적인 환경부하 저감을 위해 저온이면서도 단시간에의 성형이 요구되고 있다.

[0003] 부가경화성 액상 실리콘고무 조성물의 경화속도를 높이기 위해서는, 촉매의 증량 혹은 제어제의 감량이 필요하다. 그러나, 단순히 촉매의 증량이나 제어제의 감량을 행하면, 가사시간(포트라이프)이 대폭 단축되어 작업성이 현저히 손상되는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하는 방법으로서, 부가가교성의 실리콘고무 조성물에 있어서, 트리아졸계 화합물을 미량 첨가함으로써, 저온에서 숙경화가능하며, 작업성이 충분한 포트라이프가 얻어지는 방법(특허문헌 1)이 제안되어 있다.

[0004] 상기 서술한 트리아졸계 화합물을 미량 포함하는 부가가교성의 실리콘고무 조성물을 사출성형기로 성형한 경우, 2액 혼합이 균일한 개소에서는, 충분한 포트라이프가 있다. 그러나, 프리믹스부와 같은 성형기 내의 2액 성분이 혼합되기 시작하는 부분에서는 혼합이 불균일하고, 백금촉매농도가 높은 개소에서는, 포트라이프가 설계보다도 짧아지는 문제가 있다.

[0005] 이 문제를 해결하기 위해, 백금촉매를 포함하는 성분에 미리, 반응제어제로서 아세틸렌알코올 화합물을 혼합한 경우, 백금블랙이 생기고, 재료가 변색되는 문제가 있었다. 또한, 백금촉매를 포함하는 성분에 미리, 반응제어제로서 벤조트리아졸을 혼합한 경우, 시간경과에 따라 경화가 늦어져, 보존안정성이 나쁜 것을 알 수 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2014-122271호 공보

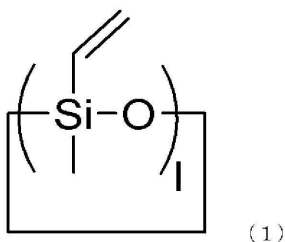
발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 보존성이 좋고, 비교적 저온이면서도 단시간에 성형가능하며, 사출성형에 있어서, 2액의 혼합비율이 무너져도 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에서는, 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물로서,
- [0009] (A)1분자 중에 적어도 2개의 규소원자에 결합한 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 오가노폴리실록산: 100질량부
- [0010] (B)규소원자와 결합한 수소원자를 1분자 중에 적어도 2개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산: 0.2~20질량부
- [0011] (C)백금계 촉매: 상기 (A)성분 및 상기 (B)성분의 합계질량에 대하여, 백금족 금속(질량환산)으로서 0.5~500ppm
- [0012] (D)벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 2~100몰
- [0013] (E-1)아세틸렌알코올 화합물 및/또는 이 화합물의 알코올성 수산기가 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 1~500몰
- [0014] (E-2)상기 (A)성분과는 상이한 것으로서, 모든 규소원자에 적어도 1개의 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산, 및/또는 규소원자에 결합하는 전체 치환기의 합계에 대한 알케닐기의 비율이 20mol% 이상인 알케닐기함유 쇄상 오가노폴리실록산: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 1~500몰
- [0015] 을 포함하는 것이며, 또한 조성물X에 적어도 상기 (C)성분, 상기 (E-2)성분을 포함하고, 조성물Y에 적어도 상기 (B)성분, 상기 (D)성분, 상기 (E-1)성분을 포함하고, 상기 조성물X 또는 Y 중 적어도 어느 하나에 상기 (A)성분을 포함하고, 상기 조성물X와 상기 조성물Y를 혼합함으로써 경화가능한 것인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물을 제공한다.
- [0016] 이러한 것이면, 보존성이 좋고, 비교적 저온이면서도 단시간에 성형가능하면서 사출성형에 있어서, 2액의 혼합비율이 무너져도 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물 및 이 조성물을 경화시켜 이루어지는 실리콘고무 경화물을 제공할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 (E-2)성분 중의 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산은 하기 일반식(1)
- [0018] [화학식 1]

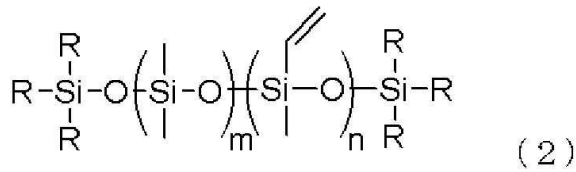


[0019]

[0020] (식 중, 1은 3 이상이다)

[0021] 로 표시되고, 및/또는, 상기 (E-2)성분 중의 알케닐기함유쇄상 오가노폴리실록산은 하기 일반식(2)

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] (식 중, R은 서로 동일 또는 이종(異種)의 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, m은 0 이상, n은 2 이상, m+n이 2 이상, n/(m+n)이 0.2 이상이다)

[0025] 로 표시되는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물인 것이 바람직하다.

[0026] 이러한 오가노폴리실록산을 이용함으로써, 백금촉매의 보존안정성을 유지한 채 반응제어가 가능해진다.

[0027] 나아가, (F)성분으로서 보강성 실리카 미분말을, 상기 (A)성분 100질량부에 대하여 5~100질량부 함유하는 것인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물인 것이 바람직하다.

[0028] 보강성 실리카 미분말을 이용하면, 실리콘고무 조성물의 강도를 높일 수 있다.

[0029] 또한, 상기 (F)성분이, BET법에 있어서의 비표면적이 50m²/g 이상인 흡드실리카인 것이 바람직하다.

[0030] 이러한 흡드실리카를 사용하면, 고무강도가 보다 향상된다.

[0031] 나아가, 상기 조성물X와 상기 조성물Y를 각각 따로 80℃에서 3일간 보존한 후에 균일하게 혼합한 혼합물의 경화 속도가, JIS K 6300-2:2001에 기재된 비틀림진동식 원추대 가황시험기를 이용한 가황시험에 있어서, 110℃, 5분간 경화하고, 경화 정도를 측정했을 때의 최대토크의 10%의 토크를 부여하는 경화시간을 T10, 90%의 토크를 부여하는 경화시간을 T90으로 했을 때, T10이 10~60초이고, (T90-T10)이 50초 이내가 되는 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물인 것이 바람직하다.

[0032] 이러한 조성물이면, 작업효율이나 성형의 용이성이 양호해진다.

[0033] 게다가, 상기 조성물X와 상기 조성물Y를 균일하게 혼합하고, 25℃에서, 24시간 정치 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도를 η_{24} 로 했을 때, $\eta_{24} \leq 5000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물인 것이 바람직하다.

[0034] 이러한 실리콘고무 조성물이면, 성형하기 쉬워진다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면, 보존성이 좋고, 비교적 저온이면서도 단시간에 성형가능하면서 사출성형에 있어서, 2액의 혼합비율이 무너져도 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물 및 이 조성물을 경화시켜 이루어지는 실리콘고무 경화물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 상기 서술한 바와 같이, 보존성이 좋고, 비교적 저온이면서도 단시간에 성형가능하며, 사출성형에 있어서, 2액의 혼합비율이 무너져도 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물 및 이 조성물을 경화시켜 이루어지는 실리콘고무 경화물을 제공하는 것이 요구되고 있었다.

[0037] 본 발명자 등은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물을 조성물X와 조성물Y로 했을 때, 조성물X가 백금촉매와 특정구조를 갖는 알케닐기함유 오가노폴리실록산을 포함하고, 조성물Y가 오가노하이드로젠폴리실록산, 아세틸렌알코올 화합물 및/또는 이 화합물의 알코올성 수산기가 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물, 벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체를 포함하도록 2액으로 분할시킴으로써, 보존성이 좋고, 비교적 저온이면서도 단시간에 성형가능하며, 사출성형에 있어서, 2액의 혼합비율이 무너져도 롱 포트라이프인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물 및 이 조성물을 경화시켜 이루어지는 실

리콘고무 경화물이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

- [0038] 즉, 본 발명은,
- [0039] 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물로서,
- [0040] (A)1분자 중에 적어도 2개의 규소원자에 결합한 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 오가노폴리실록산: 100질량부
- [0041] (B)규소원자와 결합한 수소원자를 1분자 중에 적어도 2개 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산: 0.2~20질량부
- [0042] (C)백금계 촉매: 상기 (A)성분 및 상기 (B)성분의 합계질량에 대하여, 백금족 금속(질량환산)으로서 0.5~500ppm
- [0043] (D)벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 2~100몰
- [0044] (E-1)아세틸렌알코올 화합물 및/또는 이 화합물의 알코올성 수산기가 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 아세틸렌기가 1~500몰
- [0045] (E-2)상기 (A)성분과는 상이한 것으로서, 모든 규소원자에 적어도 1개의 알케닐기를 갖는 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산, 및/또는 규소원자에 결합하는 전체 치환기의 합계에 대한 알케닐기의 비율이 20mol% 이상인 알케닐기함유 쇠상 오가노폴리실록산: 상기 (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 1~500몰
- [0046] 을 포함하는 것이며, 또한 조성물X에 적어도 상기 (C)성분, 상기 (E-2)성분을 포함하고, 조성물Y에 적어도 상기 (B)성분, 상기 (D)성분, 상기 (E-1)성분을 포함하고, 상기 조성물X 또는 Y 중 적어도 어느 하나에 상기 (A)성분을 포함하고, 상기 조성물X와 상기 조성물Y를 혼합함으로써 경화가능한 것인 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물이다.
- [0047] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0048] [2액 부가경화형 실리콘고무 조성물]
- [0049] 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물은, 이하의 (A), (B), (C), (D), (E-1) 및 (E-2)성분을 함유하여 이루어지는 것이다.
- [0050] [(A)알케닐기함유 오가노폴리실록산]
- [0051] (A)성분은, 1분자 중에 적어도 2개의 규소원자와 결합하는 알케닐기를 함유하는 오가노폴리실록산으로서, 본 조성물의 주체(베이스폴리머)이다. 이 (A)성분으로는, 하기 평균조성식(3)으로 표시되는 것을 이용할 수 있다.
- [0052] $R_a^1SiO_{(4-a)/2}$ (3)
- [0053] (식 중, R^1 은 서로 동일 또는 이종의 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~8의 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, a는 1.5~2.8의 양수, 바람직하게는 1.8~2.5의 양수, 보다 바람직하게는 1.95~2.05의 양수이다.)
- [0054] 여기서, R^1 로 표시되는 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아랄킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 옥테닐기 등의 알케닐기나, 이들 기의 수소원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들어 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있으나, 전체 R^1 의 90mol% 이상, 특히 알케닐기를 제외한 모든 R^1 이 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, R^1 중 적어도 2개는 알케닐기(탄소수 2~8인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~6이다.)인 것이 필요하며, 특히 바람직하게는 비닐기이다.
- [0056] 한편, 알케닐기의 함유량은, 오가노폴리실록산 중, $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mol/g, 특히 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ mol/g으로 하는 것이 바람직하다. 알케닐기의 함유량이 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mol/g이면, 고무상 물질을 얻을 수 있다. 이 알케닐기는, 분자쇄 말단의 규소원자에 결합되어 있을 수도, 분자쇄 도중의 규소원자에 결합되어 있을 수도, 양자에 결합되어 있을 수도 있다.

- [0057] 이 오가노폴리실록산의 구조는, 기본적으로는, 분자쇄 양말단이 트리오가노실록시기로 봉쇄되고, 주쇄가 디오가노실록산단위의 반복으로 이루어지는 직쇄상 구조를 갖는데, 부분적으로 분지상의 구조, 환상 구조 등을 가질 수도 있다.
- [0058] 상기 식(3)으로 표시되는 오가노폴리실록산으로는, 예를 들어, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸폴리실록산, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 메틸트리플루오로프로필폴리실록산, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산 공중합체, 양말단 디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 트리메틸실록시기봉쇄 디메틸실록산·비닐메틸실록산 공중합체, 양말단 트리메틸실록시기봉쇄 비닐메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산 공중합체, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸폴리실록산, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 메틸트리플루오로프로필폴리실록산, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산 공중합체, 말단 트리메틸실록시기·디메틸비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸폴리실록산, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 메틸트리플루오로프로필폴리실록산, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산 공중합체, 양말단 메틸디비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸폴리실록산, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 메틸트리플루오로프로필폴리실록산, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산 공중합체, 양말단 트리비닐실록시기봉쇄 디메틸실록산·메틸트리플루오로프로필실록산·메틸비닐실록산 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0059] 분자량에 대해서는, 평균중합도(수평균중합도 Mn, 이하 동일)가 1,500 이하, 통상 100~1,500, 바람직하게는 150~1,000이다. 평균중합도가 100~1,500이면, 고무상 물질이 얻어져, 성형성이 양호해진다. 이 평균중합도는, 통상, 툴루엔을 전개용매로 하여, GPC(겔퍼미에이션 크로마토그래피)분석에 있어서의 폴리스티렌환산값으로서 구할 수 있다.
- [0060] (A)성분의 오가노폴리실록산의 점도는 특별히 한정되지 않는데, 조성물의 취급작업성, 얻어지는 경화물의 강도가 양호해지는 점에서, 25℃에 있어서의 점도가 200~150,000mPa·s인 것이 바람직하고, 400~100,000mPa·s인 것이 보다 바람직하다. 한편, 본 발명에 있어서 점도는 JIS K 7117-1:1999에 기재된 방법으로 측정된 25℃의 점도이며, BH형 회전점도계로 측정된 값이다.
- [0061] 한편, (A)성분으로는, 적어도 2개의 규소원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 오가노폴리실록산이면, 분자구조나 중합도가 상이한 1종 또는 2종 이상인 것을 병용할 수 있다.
- [0062] [(B)오가노하이드로젠폴리실록산]
- [0063] (B)성분은, 규소원자에 결합한 수소원자(SiH기)를 1분자 중에 적어도 2개, 바람직하게는 3개 이상 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산이고, 분자 중의 SiH기가 상기 (A)성분 중의 규소원자에 결합한 알케닐기와 하이드로실릴화 부가반응에 의해 가교되어, 조성물을 경화시키기 위한 경화제(가교제)로서 작용하는 것이다.
- [0064] 이 (B)성분의 오가노하이드로젠폴리실록산으로는, 예를 들어, 하기 평균조성식(4)로 표시되고, 1분자 중에 적어도 2개, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 3~100개, 더욱 바람직하게는 4~50개의 규소원자결합 수소원자(SiH기)를 갖는 것이 호적하게 이용된다.
- [0065]
$$R^2_b H_c SiO_{(4-b-c)/2} \quad (4)$$
- [0066] (식 중, R²는 서로 동일 또는 이종의 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~8의 비치환 또는 치환된 1가

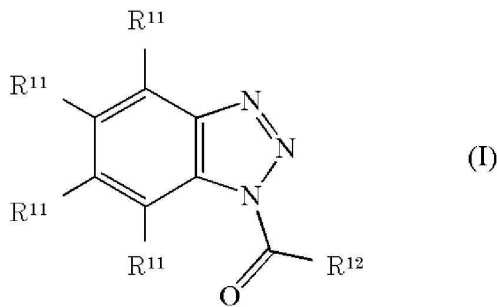
탄화수소기이다. 또한, b는 0.7~2.1의 양수, c는 0.001~1.0의 양수이고, 또한 b+c는 0.8~3.0을 만족하는 양수이다.)

- [0067] 여기서, R^2 의 1가 탄화수소기로는, R^1 로 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있는데, 지방족 불포화기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0068] 또한, b는 0.7~2.1의 양수, 바람직하게는 0.8~2.0의 양수이고, c는 0.001~1.0의 양수, 바람직하게는 0.01~1.0의 양수이고, b+c는 0.8~3.0을 만족하는 양수, 바람직하게는 1.0~2.5를 만족하는 양수이고, 오가노하이드로젠폴리실록산의 분자구조는, 직쇄상, 환상, 분지쇄상, 3차원 망목상 중 어느 구조일 수도 있다.
- [0069] 한편, SiH기의 함유량은, 오가노하이드로젠폴리실록산 중 0.0005~0.020mol/g, 특히 0.001~0.017mol/g으로 하는 것이 바람직하다. SiH기의 양이 0.0005mol/g 이상이면 가교가 충분히 진행되어, 강도를 얻기 쉬워지고, 또한, 0.020mol/g 이하이면 안정된 오가노하이드로젠폴리실록산을 얻을 수 있다.
- [0070] 이 경우, 1분자 중의 규소원자의 수(또는 중합도)는 2~300개, 특히 3~150개, 특히 4~100개 정도의 실온 (25℃)에서 액상인 것이 호적하게 이용된다. 한편, 규소원자에 결합하는 수소원자는 분자쇄 말단, 분자쇄의 도중(비말단) 중 어느 곳에 위치해 있을 수도 있고, 양방에 위치하는 것일 수도 있다.
- [0071] 상기 (B)성분의 오가노하이드로젠폴리실록산으로는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(하이드로겐디메틸실록시)메틸실란, 트리스(하이드로겐디메틸실록시)페닐실란, 메틸하이드로젠시클로폴리실록산, 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산환상 공중합체, 양말단 트리메틸실록시기붕쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 양말단 트리메틸실록시기붕쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기붕쇄 디메틸폴리실록산, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기붕쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양말단 트리메틸실록시기붕쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 양말단 트리메틸실록시기붕쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기붕쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기붕쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기붕쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2}단위와 (CH₃)₃SiO_{1/2}단위와 SiO_{4/2}단위로 이루어지는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2}단위와 SiO_{4/2}단위로 이루어지는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2}단위와 SiO_{4/2}단위와 (C₆H₅)SiO_{3/2}단위로 이루어지는 공중합체나, 이들 예시 화합물에 있어서 메틸기의 일부 또는 전부를 다른 알킬기나 페닐기 등으로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0072] 또한, (B)성분의 오가노하이드로젠폴리실록산으로는, 상기에서 예시한 화합물 등에 있어서, 분자를 구성하는 실록산골격(-Si-O-Si-)의 일부(통상, 실록산결합을 형성하는 산소원자의 위치의 일부)에, 통상 2~4개의, 방향족환함유의 탄화수소골격(예를 들어, 페닐렌골격, 비스페닐렌골격, 비스(페닐렌)에테르골격, 비스(페닐렌)메탄골격, 2,2-비스(페닐렌)프로판골격, 2,2-비스(페닐렌)헥사플루오로프로판골격 등)을 함유하는, 다가 방향족환함유의 오가노하이드로젠폴리실록산일 수도 있다.
- [0073] (B)성분인 오가노하이드로젠폴리실록산의 배합량은, (A)성분의 합계 100질량부에 대하여 0.2~20질량부이고, 바람직하게는 0.3~10질량부이다. 0.2질량부 미만이면, 가교가 충분히 진행되지 않아, 경도가 우수한 경화물이 얻어지지 않는다. 20질량부보다 많으면, 실리콘 경화물의 유연성이 없어지는 경우나 약해지는 경우가 있다.
- [0074] 또한, 상기 (B)성분의 오가노하이드로젠폴리실록산 중의 규소원자에 결합한 수소원자(SiH기)와, (A) 및 (B)성분 중의(특히, (A)성분 중의) 규소원자에 결합한 알케닐기의 총량과의 몰비(SiH기/알케닐기)가, 1.8~10, 특히 2.0~5가 되는 양인 것이 바람직하다. 이 비가 1.8 이상, 10 이하이면 저온에서의 경화성을 양호하게 하며, 또한, 실리콘 경화물의 유연성을 유지할 수 있다.
- [0075] [(C)백금계 촉매(백금족 금속계 촉매)]
- [0076] (C)성분으로는, 백금족, 염화제2백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알코올의 반응물, 염화백금산과 올레핀류의 착체, 백금비스아세토아세테이트 등의 백금족 금속계 촉매를 들 수 있다.
- [0077] 한편, 이 백금족 금속계 촉매의 배합량은 촉매량으로 할 수 있고, 통상, (A) 및 (B)성분의 합계질량에 대하여, 백금족 금속(질량환산)으로서 0.5~500ppm, 특히 1~200ppm 정도로 할 수 있다. 0.5ppm 미만이면 경화가 충분히 진행되지 않고, 500ppm보다 많으면 촉매의 양에 알맞은 효과가 얻어지지 않아 경제적이지 않다. (C)성분의 백금족 금속계 촉매는, 1종 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0078] [(D)벤조트리아졸, 및/또는 벤조트리아졸 유도체]

[0079] (D)성분은 벤조트리아졸 및/또는 벤조트리아졸 유도체이며, 벤조트리아졸 유도체는, 하기 일반식(I)

[0080] [화학식 3]



[0081]

[0082] [식 중, R¹¹은 수소원자 또는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기, R¹²는 탄소수 1~15의 1가 탄화수소 또는 하기 일반식(I')로 표시되는 기이다.

[0083] [화학식 4]



[0084]

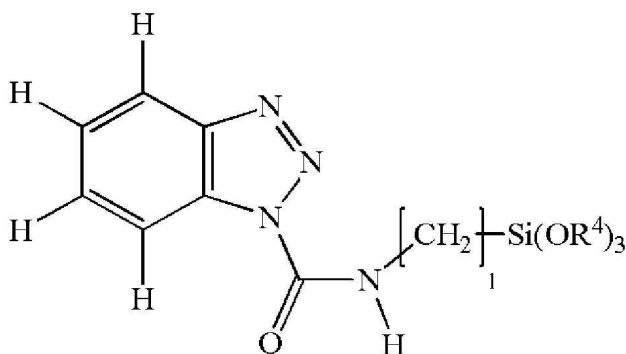
[0085] (식 중, R³은 -(CH₂)_a-Si(OR⁴)₃이고, R⁴는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 SiR⁵₃기(R⁵는 탄소수 1~4의 알킬기)이고, a는 1~6의 정수이다. *은 결합점을 나타낸다.)

[0086] 로 표시되는 벤조트리아졸 유도체이며, 상기 서술한 (C)성분의 백금계 촉매와 상호작용함으로써, 경화 후의 실리콘고무의 압축영구변형을 저하시켜, 작업하는 데에 충분한 포트라이프를 얻을 수 있다.

[0087] 여기서, R¹¹은 수소원자 또는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기이고, 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기 등의 알킬기나, 이들 기의 수소원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들어 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다. 이들 중, 합성상의 면에서 수소원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0088] 구체적인 벤조트리아졸 유도체의 예를 하기에 나타낸다.

[0089] [화학식 5]

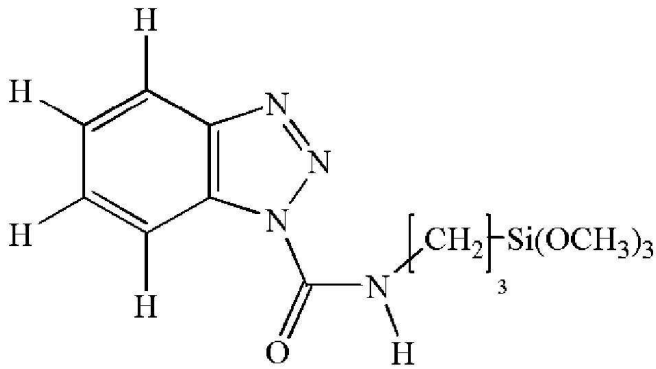


[0090]

[0091] (식 중, 1은 1~6의 정수이고, R⁴는 알킬기 또는 트리알킬실릴기이다.)

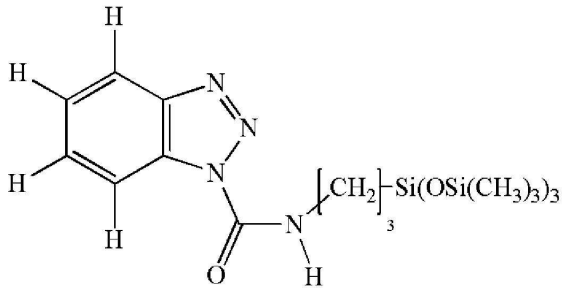
[0092] 이들 중, 가장 호적인 것을 하기 식으로 나타낸다.

[0093] [화학식 6]



[0094]

[0095] [화학식 7]



[0096]

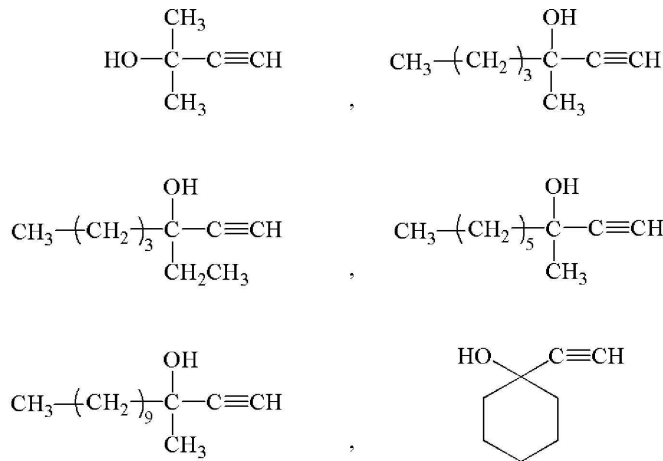
[0097] (D)성분의 배합량은, (C)성분의 백금원자 1몰에 대하여, 2~100몰, 바람직하게는 5~75몰, 더욱 바람직하게는 10~50몰이다. 배합량이 2~100몰이면, 경화성, 압축영구변형이 양호해지고, 또한, 작업하는 데에 충분한 포트라이프가 얻어진다. 배합량이 2몰 미만이면 실온에서의 경화가 지나치게 빠르고, 또한, 100몰보다 많으면 경화를 저해한다. (D)성분의 벤조트리아졸 유도체는, 1종 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0098] [(E-1)아세틸렌알코올 화합물 및/또는 그의 실란 혹은 실록산에 의한 변성 화합물]

[0099] (E-1)성분은, 아세틸렌알코올 화합물 및/또는 이 화합물의 알코올성 수산기가 실란 혹은 실록산에 의해 변성된 화합물이고, 이 (E-1)성분은, (C)성분의 백금계 촉매에 대한 반응제어제로서 기능하는 것이며, 첨가량에 따라 경화개시시간을 컨트롤할 수 있다.

[0100] (E-1)성분의 아세틸렌알코올 화합물은, 에틸닐기와 수산기가 동일 분자 내에 존재하는 것이면 되는데, 에틸닐기와 수산기는 동일 탄소원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 구체예로는, 하기의 화합물 등을 들 수 있다.

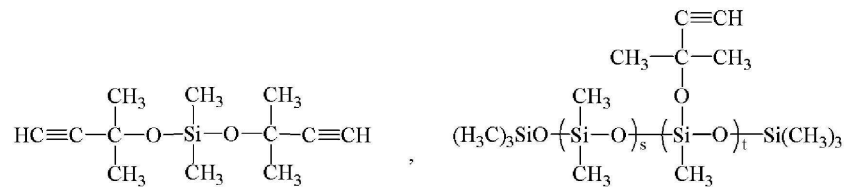
[0101] [화학식 8]



[0102]

[0103] 또한, 아세틸렌알코올 화합물의 알코올성 수산기의 실란 또는 실록산에 의한 변성 화합물은, 아세틸렌의 수산기가 Si-O-C결합으로 전환된 형태로 실란 혹은 실록산과 결합한 것이다. 예를 들어 하기와 같은 화합물을 들 수 있다.

[0104] [화학식 9]



[0105]

[0106] (단, s는 0~50의 정수, 바람직하게는 3~20의 정수, t는 1~50의 정수, 바람직하게는 3~20의 정수이다.)

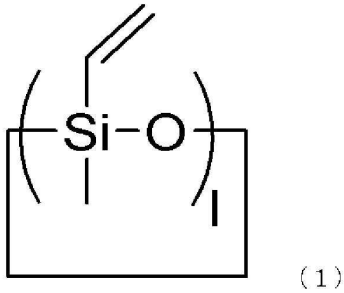
[0107] (E-1)성분의 배합량은, (C)성분의 백금계 촉매에 대하여, 아세틸렌/백금원자(Pt)=1~500몰/몰이고, 바람직하게는 1~300몰/몰, 보다 바람직하게는 2~200몰/몰이다. 배합량이 1~500몰/몰이면, 경화성이 좋고, 작업하는 데에 충분한 포트라이프를 얻을 수 있다. 반대로, 배합량이 1몰/몰 미만이면 경화속도가 불안정해지고, 500몰/몰을 초과하면 충분히 경화가 일어나지 않는다. (E-1)성분은, 1종 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0108] [(E-2)다량의 알케닐기를 함유하는 오가노폴리실록산]

[0109] 이 (E-2)성분은, (C)성분의 백금계 촉매에 대한 반응제어제로서 기능하는 것이며, 첨가량에 따라 경화개시시간을 컨트롤할 수 있고, 또한, 동일한 조성물 중에 첨가하는 경우여도, 촉매독이 되지 않아, 보존안정성이 좋다. 이 (E-2)성분은 (A)성분과는 상이한 것이다.

[0110] (E-2)성분 중의 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산은 모든 규소원자에 적어도 1개의 알케닐기를 갖는 환상 오가노폴리실록산이다. 특히, 하기 일반식(1)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0111] [화학식 10]



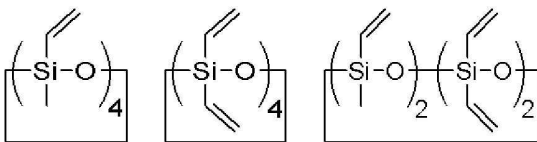
[0112]

[0113] (1은 3 이상이다.)

[0114] 1은 3 이상이고, 바람직하게는 1은 4 이상이다. 상기 범위 내인 구조에 의해, 사출성형시, 혼합이 불균일한 개소에서 충분한 포트라이프를 얻을 수 있다.

[0115] 알케닐기함유 환상 오가노폴리실록산의 구체예로서, 하기의 것을 들 수 있다.

[0116] [화학식 11]



[0117]

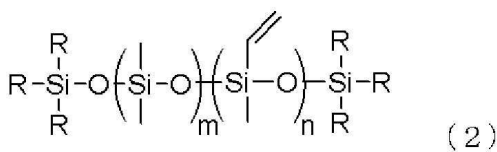
[0118] [0065]

[0119] (E-2)성분 중의 알케닐기함유 쇄상 오가노폴리실록산은, 규소원자에 결합하는 전체 치환기의 합계에 대한 알케닐기의 비율이 20몰% 이상인 알케닐기함유 쇄상 오가노폴리실록산이며, 예를 들어, 하기 평균조성식(a)로 표시되고, 특히, 하기 일반식(2)로 표시되는 구조가 바람직하다.

[0120] $R_c V_i d Si O_{(4-c-d)}$ (a)

[0121] (식 중, R은 서로 동일 또는 이종의 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~8의 비치환 또는 치환된 방향족기를 포함하지 않는 1가 탄화수소기이다. 또한, c는 0.7~2.1, d는 0.001~1.0이고, 또한 c+d는 0.8~3.0을 만족하는 양수이다.)

[0122] [화학식 12]



[0123]

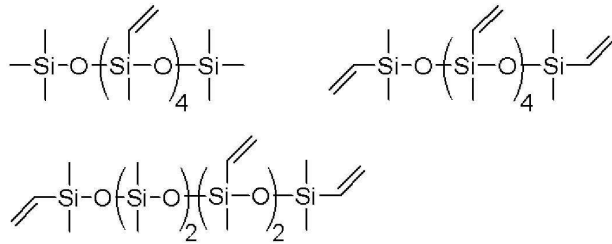
[0124] (식 중, R은 서로 동일 또는 이종의 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, m은 0 이상, n은 2 이상, m+n이 2 이상, n/(m+n)이 0.2 이상이다.)

[0125] R로 표시되는 1가 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 및 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 및 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 및 페닐프로필기 등의 아랄킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 및 옥테닐기 등의 알케닐기, 이들 기의 수소원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 및 염소 등의 할로젠원자, 또는 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들어 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 및 시아노에틸기 등을 들 수 있다.

[0126] 또한 상기 일반식(2)로 표시한 경우, 식 중, m은 0 이상, n은 2 이상, m+n이 2 이상, n/(m+n)이 0.2 이상이고, 바람직하게는, m은 0 이상, n은 4 이상, m+n이 4 이상이다. 또한, 규소원자에 결합하는 전체 치환기의 합계에

대한 알케닐기는 20~100몰%, 바람직하게는 30~100몰%, 보다 바람직하게는 40~100몰%이다. 상기 범위 내인 구조에 의해, 사출성형시, 혼합이 불균일한 개소에서 충분한 포트라이프를 얻을 수 있다. 구체예로서, 하기의 것을 들 수 있다.

[0127] [화학식 13]



[0128]

[0129] (E-2)성분의 배합량은, (C)성분의 백금계 촉매에 대하여, (E-2)성분/백금원자(Pt)=1~500몰/몰이고, 바람직하게는 10~300몰/몰, 보다 바람직하게는 20~200몰/몰이다. 배합량이 1~500몰/몰이면, 경화성이 좋고, 또한 사출성형에 있어서 2액의 혼합비율이 무너져도, 충분한 포트라이프를 얻을 수 있다. 1몰/몰 미만이면 2액의 혼합비율이 무너지면 충분한 포트라이프가 얻어지지 않고, 500몰/몰보다 많으면 실리콘고무 경화물이 약해진다. (E-2)성분은, 1종 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0130] [(F)보강성 실리카 미분말]

[0131] 본 발명의 실리콘고무 조성물로는, (F)성분으로서 보강성 실리카 미분말을 배합하는 것이 바람직하다. (F)성분은 조성물X에 배합할 수도, 조성물Y에 배합할 수도, 양방에 배합할 수도 있다. (F)성분의 보강성 실리카 미분말은, 실리카의 종류에 특별히 한정은 없고, 통상 고무의 보강제로서 사용되는 것이면 된다.

[0132] 그 보강성 실리카 미분말로는, 종래의 실리콘고무 조성물에 사용되고 있는 것을 사용할 수 있는데, BET법에 의한 비표면적이 50m²/g 이상인 보강성 실리카 미분말을 이용하는 것이 바람직하다. 특히 BET법에 의한 비표면적이 50~400m²/g, 특히 100~350m²/g의, 침전 실리카(습식 실리카), 흡드실리카(건식 실리카), 소성 실리카 등이 호적하게 사용되며, 특히 고무강도를 향상하는 점에서 흡드실리카가 호적하다.

[0133] (F)성분은 (A)성분 100질량부에 대하여 5~100질량부 배합하는 것이 바람직하고, 이 범위 내이면 충분한 고무강도를 갖는 것이 된다.

[0134] 또한, 상기 보강성 실리카 미분말은, 예를 들어, 클로로실란, 알콕시실란, 오가노실라잔 등의(통상, 가수분해성의) 유기규소 화합물 등의 표면처리제이며, 표면이 소수화처리된 실리카 미분말일 수도 있다. 그 경우, 이들 실리카 미분말은, 미리 분체의 상태로, 표면처리제에 의해 직접, 표면소수화처리된 것이어도 되고, 실리콘오일(예를 들어, 상기 (A)성분의 알케닐기함유 오가노폴리실록산)과의 혼련시에 표면처리제를 첨가하여, 표면소수화처리한 것이어도 된다.

[0135] 표면처리법으로는, 주지의 기술에 의해 표면처리할 수 있고, 예를 들어, 상압에서 밀폐된 기계혼련장치 또는 유동층에 상기 미처리된 실리카 미분말과 표면처리제를 넣고, 필요에 따라 불활성 가스 존재하에 있어서 실온 혹은 열처리(가열하)로 혼합처리한다. 경우에 따라, 촉매(가수분해촉진제 등)를 사용하여 표면처리를 촉진할 수도 있다. 혼련 후, 건조함으로써 표면처리 실리카 미분말을 제조할 수 있다. 표면처리제의 배합량은, 그 처리제의 피복면적으로부터 계산되는 양 이상이면 된다.

[0136] 표면처리제로는, 구체적으로는, 헥사메틸디실라잔 등의 실라잔류, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란, 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디비닐디메톡시실란 및 클로로프로필트리메톡시실란 등의 실란커플링제, 폴리메틸실록산, 오가노하이드로겐폴리실록산 등의 유기규소 화합물을 들 수 있고, 이들로 표면처리하여, 소수성 실리카 미분말로서 이용한다. 표면처리제로는, 특히 실란계 커플링제 또는 실라잔류가 바람직하다. (F)성분의 미분말 실리카는, 1종 단독으로 이용할 수도 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0137] [기타 성분]

[0138] 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물에는, 상기한 성분 이외에, 필요에 따라 각종의 첨가제, 예를

들어, 산화티탄, 산화철, 산화세륨, 산화바나듐, 산화코발트, 산화크롬, 산화망간 등의 금속산화물 및 그의 복합물, 석영분말, 규조토, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 카본, 중공유리, 중공 수지, 금, 은, 구리 등의 도전성을 갖는 무기분말, 도금분말 등의 무기충전제를 첨가할 수 있고, 또한 안료, 내열제, 난연제, 가소제 등을 첨가할 수도 있다. 한편, 이들 임의성분의 첨가량은, 통상량으로 할 수 있다. 이들 성분도, 조성물X에 배합할 수도 조성물Y에 배합할 수도 양방에 배합할 수도 있다.

- [0139] [2액 부가경화형 실리콘고무 조성물의 조제방법]
- [0140] 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물은, 조성물X와 조성물Y로 나누어지며, 조성물X에 적어도 상기 (C) 성분, 상기 (E-2)성분을 포함하고, 조성물Y에 적어도 상기 (B)성분, 상기 (D)성분, 상기 (E-1)성분을 포함하고, 조성물X 또는 Y 중 적어도 어느 하나에 상기 (A)성분을 포함하도록 조제하고, 조성물X와 조성물Y를 혼합함으로써 경화가능하다.
- [0141] 이 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물은, 상기한 (A)~(E-2)성분 및 임의성분을, 조성물X와 조성물Y로 나누어 상온에서 균일하게 혼합하는 것만으로도 얻는 것이 가능하다. 그러나 조성물X도 조성물Y도, 바람직하게는 (F)성분을 표면처리제 및 물과 함께 (A)성분의 전체량 또는 그의 일부와 플래니터리믹서나 니더 등으로 100~200℃의 온도에서 1~4시간 열처리하고, 실온으로 냉각 후, 나머지 성분 및 임의성분을 첨가, 혼합하여 얻을 수도 있다.'
- [0142] 조성물X와 조성물Y를 혼합했을 때의 25℃에서 전단속도가 0.9s⁻¹일 때의 점도가, 50~5,000Pa·s인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80~4,000Pa·s, 더욱 바람직하게는 100~3,000Pa·s이다. 이 점도는, 50Pa·s 이상, 5,000Pa·s 이하에서는, 성형이 용이하다.
- [0143] 한편, 본 발명에 있어서, 점도는, 전단점도계: HAAKE MARS40 Rheometer(Thermo Fisher Scientific사제)에 의해 측정할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물은, 충분한 포트라이프를 갖는 것이며, 본 조성물(X)과 조성물(Y)을 균일하게 혼합하고, 25℃에서, 24시간 정치 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도를 η_{24} 로 했을 때, $\eta_{24} \leq 5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4,000Pa·s 이하, 더욱 바람직하게는 3,000Pa·s 이하이다. η_{24} 의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 50Pa·s 이상일 수 있다. 5,000Pa·s 이하이면, 2액을 혼합한 후 장시간이 경과해도 성형이 어려워지는 일이 없다.
- [0145] [2액 부가경화형 실리콘고무 조성물의 성형방법/실리콘고무 경화물]
- [0146] 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물의 성형방법은, 혼합물의 점도에 따라 자유롭게 선택할 수 있고, 주입성형, 압축성형, 디스펜서성형, 사출성형, 압출성형, 트랜스퍼성형 등 어떠한 방법을 채용할 수도 있다.
- [0147] 경화조건은, 통상 60~220℃에서 5초~1시간의 범위 내에서 가열성형할 수 있다.
- [0148] 또한, 본 발명의 2액 부가경화형 실리콘고무 조성물은 장기간 보존했을 때에도 경화성이 저하되는 일이 없다. 조성물X와 조성물Y를 각각 따로 80℃에서 3일간 보존한 후에 균일하게 혼합한 혼합물의 경화속도가, JIS K 6300-2:2001에 기재된 비틀림동식 원추대 가황시험기를 이용한 가황시험에 있어서, 110℃, 5분 측정시의 10% 경화시간, 90% 경화시간(즉, 110℃에 있어서 측정개시로부터 5분간에 있어서의 최대토크값에 대한 10%, 90%의 토크값을 부여할 때의 측정개시로부터의 시간)을 T10, T90(초)로 했을 때, T10이 10~60초, (T90-T10)이 50초 이내인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 T10이 15~55초, (T90-T10)이 45초 이내, 더욱 바람직하게는 T10이 20~50초, (T90-T10)이 40초 이내이다. (T90-T10)의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 10초 이상으로 할 수 있다. 상기 범위 안이면, 작업효율이 좋아진다.
- [0149] 실시예
- [0150] 이하, 실시예와 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 하기 예에서 부는 질량부를 나타낸다.
- [0151] [조제예 1]
- [0152] 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 750인 디메틸폴리실록산(A1) 60부, BET법에 의한 비표면적이 300m²/g인 흡드실리카(F1)(닛폰에어로질사제, 에어로질 300) 40부, 헥사메틸디실라잔 8.0부, 및 물 2.0부를 실온에서 60분 혼합 후, 150℃로 승온하고, 4시간 교반하였다. 이어서, 디메틸폴리실록산(A1)을 추가

로 30부 첨가하고, 균일해질 때까지 혼합, 냉각하여 실리콘고무 베이스A를 얻었다.

[0153] [실시예 1]

[0154] 이후에 나타내는 조성물X와 조성물Y의 혼합비율은, 1:1을 기본으로 한다.

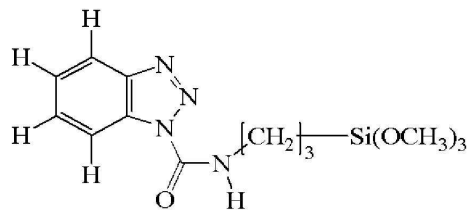
[0155] 조성물X-1의 조제조건

[0156] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1개의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 반응제어제로서 1,3,5,7-테트라비닐테트라메틸시클로테트라실록산(E-2)을 0.31부 (Pt 원자에 대하여, 91몰), 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1 질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-1을 얻었다.

[0157] 조성물Y-1의 조제조건

[0158] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1개의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 10.77부, 가교제로서 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고, 측쇄에 SiH기를 갖는 메틸하이드로젠폴리실록산(B)(중합도 64, SiH기량 0.0113몰/g의 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기로 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체)을 5.15부, 하기 식(5)로 표시되는 벤조트리아졸 유도체(D1)를 0.31부(벤조트리아졸 유도체/Pt 원자=48몰/몰)를 첨가, 및 반응제어제로서 에틸닐시클로헥산올(E-1-1) 0.08부(아세틸렌/Pt 원자=38몰/몰)를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물Y-1을 얻었다.

[0159] [화학식 14]



[0160]

[0161] 상기 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0162] 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-1, Y-1 각각을 80℃ 조건에서, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0163] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부(可否)에 대해, 표 1에 기재하였다.

[0164] [실시예 2]

[0165] 상기 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 120, 80질량부의 비율로 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0166] 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 120, 80질량부의 비율로 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-1, Y-1 각각을 80℃ 조건, 3일간 보존한 후에 120, 80질량부의 비율로 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0167] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 3:2의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.

[0168] [실시예 3]

[0169] 상기 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 140, 60질량부의 비율로 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0170] 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 140, 60질량부의 비율로 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-1, Y-1 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 140, 60질량부의 비율로 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0171] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-1, Y-1을 7:3의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.

[0172] [실시에 4]

[0173] 조성물X-2의 조제조건

[0174] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 반응제어제로서 1,3,5,7-테트라비닐테트라메틸시클로테트라실록산(E-2)을 1.54부(Pt 원자에 대하여, 456몰), 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-2를 얻었다.

[0175] 상기 실리콘고무 조성물X-2, Y-1을 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0176] 실리콘고무 조성물X-2, Y-1을 100질량부씩 혼합한 혼합물, 또는 실리콘고무 조성물X-2, Y-1 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

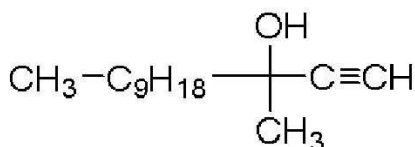
[0177] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-2, Y-1을 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.

[0178] [실시에 5]

[0179] 조성물Y-2의 조제조건

[0180] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 10.77부, 가교제로서 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고, 측쇄에 SiH기를 갖는 메틸하이드로젠폴리실록산(B)(중합도 64, SiH기량 0.0113몰/g의 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기로 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체)을 5.15부, 벤조트리아졸 유도체(D1)를 0.31부(벤조트리아졸 유도체/Pt 원자=48몰/몰)를 첨가, 및 반응제어제로서 하기 구조체(E-1-2) 0.08부(아세틸렌/Pt 원자=38몰/몰)를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 배합물Y-2를 얻었다.

[0181] [화학식 15]



[0182]

[0183] 상기 실리콘고무 조성물X-1, Y-2를 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0184] 실리콘고무 조성물X-1, Y-2를 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-1, Y-2 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

- [0185] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-1, Y-2를 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0186] [비교예 1]
- [0187] 조성물X-3의 조제조건
- [0188] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-3을 얻었다.
- [0189] 조성물Y-3의 조제조건
- [0190] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 10.77부, 가교제로서 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고, 측쇄에 SiH기를 갖는 메틸하이드로젠폴리실록산(B)(중합도 64, SiH기량 0.0113몰/g의 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기로 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체) 5.15부를 첨가, 및 반응제어제로서 에티닐시클로헥산올(E-1-1) 0.08부(아세틸렌/Pt 원자=38몰/몰)를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 배합물Y-3을 얻었다.
- [0191] 상기 실리콘고무 조성물X-3, Y-3을 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0192] 실리콘고무 조성물X-3, Y-3을 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-3, Y-3 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0193] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-3, Y-3을 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0194] [비교예 2]
- [0195] 상기 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0196] 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-3, Y-1 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0197] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0198] [비교예 3]
- [0199] 상기 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 120, 80질량부의 비율로 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 $0.9s^{-1}$ 에 있어서의 점도 η_0 , η_{24} 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0200] 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 120, 80질량부의 비율로 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-3, Y-1 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 120, 80질량부의 비율로 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0201] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 3:2의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0202] [비교예 4]
- [0203] 상기 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 140, 60질량부의 비율로 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도

0.9s⁻¹에 있어서의 점도 $n_{0, n_{24}}$ 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

- [0204] 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 140, 60질량부의 비율로 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-3, Y-1 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 140, 60질량부의 비율로 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0205] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-3, Y-1을 7:3의 비율로 사출성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0206] [비교예 5]
- [0207] 조성물X-4의 조제조건
- [0208] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 반응제어제로서, 벤조트리아졸 유도체(D1)를 0.31부(벤조트리아졸 유도체/Pt 원자=48몰/몰)를 첨가, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-4를 얻었다.
- [0209] 상기 실리콘고무 조성물X-4, Y-3을 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도 $n_{0, n_{24}}$ 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0210] 실리콘고무 조성물X-4, Y-3을 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-4, Y-3 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0211] 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-4, Y-3을 1:1의 비율로 사출성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.
- [0212] [비교예 6]
- [0213] 조성물X-5의 조제조건
- [0214] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-5를 얻었다.
- [0215] 조성물Y-4의 조제조건
- [0216] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 10.77부, 가교제로서 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고, 측쇄에 SiH기를 갖는 메틸하이드로겐폴리실록산(B)(중합도 64, SiH기량 0.0113몰/g의 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기로 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로겐실록산 공중합체)을 5.15부, 벤조트리아졸 유도체(D1)를 0.31부(벤조트리아졸 유도체/Pt 원자=48몰/몰)를 첨가, 및 반응제어제로서 에틸닐시클로헥산올(E1-1) 0.08부(아세틸렌/Pt 원자=38몰/몰), 1,3,5,7-테트라비닐테트라메틸시클로테트라실록산(E-2)을 0.31부(Pt 원자에 대하여, 91몰)를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 배합물Y-4를 얻었다.
- [0217] 상기 실리콘고무 조성물X-5, Y-4를 100질량부씩 혼합하고, 25℃에서 초기, 24시간 후의 전단속도 0.9s⁻¹에 있어서의 점도 $n_{0, n_{24}}$ 를 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.
- [0218] 실리콘고무 조성물X-5, Y-4를 100질량부씩 혼합한 혼합물, 및 실리콘고무 조성물X-5, Y-4 각각을 80℃조건, 3일간 보존한 후에 100질량부씩 혼합한 혼합물에 대해, 110℃에서의 경화성 T10, T90, (T90-T10)을, 레오미터 MDR2000(알파테크놀로지스사제)에 의해 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0219] 나아가, 사출성형기(ARBURG사제, 장치명: Allrounder 420C)로 실리콘고무 조성물X-5, Y-4를 1:1의 비율로 사출 성형하고, 장치 중에 2일간 방치한 후의, 조성물의 모습, 성형재개의 가부에 대해, 표 1에 기재하였다.

[0220] [비교예 7]

[0221] 조성물(1)의 조제조건

[0222] 실리콘고무 베이스A 100부에, 분자쇄 양말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 평균중합도가 220인 디메틸폴리실록산(A2) 13.08부, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고 측쇄(즉, 주쇄를 구성하는 디오가노실록산단위 중의 규소원자에 결합한 1가의 기 또는 원자, 이하, 동일.)인 메틸기의 5몰%가 비닐기인 평균중합도 200의 디메틸폴리실록산(A3) 2.31부, 반응제어제로서 에틸닐시클로hex산올(E1-1) 0.04부(아세틸렌/Pt 원자=19몰/몰), 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착체인 톨루엔용액(C1)(백금원자 1질량%) 0.39부를 첨가하고, 30분간 교반하여 균일한 실리콘고무 조성물X-6을 얻었으나, 외관이 검게 착색되었기 때문에 검토를 단념하였다.

[0223] [표 1]

항목	단위	실시예						
		1	2	3	4	5		
조성물X 어제제 첨가량	부	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31		
조성물X 제어제/Pt원자	mol/mol	91	91	91	456	91		
혼합비율	조성물X	%	50	60	70	50	50	
	조성물Y	%	50	40	30	50	50	
전단점도 0.9S-1	초기 η_0	Pa·s	1100	1040	1040	1040	1060	
	24hr후 η_{24}	Pa·s	1300	3820	4180	1150	3230	
경화성 초기	T10	sec	31	30	31	31	31	
	T90	sec	58	55	58	58	58	
	T90-T10	sec	27	25	27	28	28	
경화성 80°C, 3일 경과 후	T10	sec	31	31	29	32	32	
	T90	sec	59	60	60	59	60	
	T90-T10	sec	28	29	31	28	28	
사출성형기 평가	2일간, 충전한 채 방치	조성물의 모습	액상	액상	액상	액상	액상	
		성형재개의 가부	가	가	가	가	가	
항목	단위	비교예						
조성물X 어제제 첨가량	부	—	—	—	—	0.31	—	
조성물X 제어제/Pt원자	mol/mol	—	—	—	—	48	—	
혼합비율	조성물X	%	50	50	60	70	50	50
	조성물Y	%	50	50	40	30	50	50
전단점도 0.9S-1	초기 η_0	Pa·s	1030	1010	1030	1030	1300	1010
	24hr후 η_{24}	Pa·s	경화	6300	경화	경화	1400	6120
경화성 초기	T10	sec	31	31	31	31	39	31
	T90	sec	58	59	60	60	66	61
	T90-T10	sec	27	28	29	29	27	30
경화성 80°C, 3일 경과 후	T10	sec	31	31	32	32	40	32
	T90	sec	58	58	59	60	126	61
	T90-T10	sec	28	28	27	28	86	29
사출성형기 평가	2일간, 충전한 채 방치	조성물의 모습	경화	고점도	경화	경화	액상	고점도
		성형재개의 가부	부	부	부	부	가	부

[0224]

[0225] 본 발명의 실시예는, 모두 혼합하여 24시간 경과 후에도 충분히 낮은 전단점도를 가지며, 조제하여 바로 경화시킨 경우는 물론, 조제 후 80°C에서 3일간 두고 나서 혼합하여 경화시킨 경우도 우수한 경화성능을 갖는다. 또한, 사출성형으로 충전시켜 2일간 방치한 것은, 모두 액상이며 성형의 재개가 가능하다.

[0226] 한편 비교예 1~4, 6은 혼합 후 24시간 경과되면 경화되거나, 높은 전단점도를 가지며, 게다가 사출성형으로 충전시켜 2일간 방치한 것은 경화되거나 고점도가 되어 성형을 재개할 수 없었다. 또한, (D)성분을 조성물X에 첨가한 비교예 5에서는 전단점도나 사출성형기 평가는 양호하였으나, 조제 후 80°C에서 3일간 두고 나서 혼합하여 경화시킨 경우의 보존성을 평가하는 시험에 있어서 경화성능이 악화되었다.

[0227] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.