



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0018876  
(43) 공개일자 2011년02월24일

(51) Int. Cl.

*C08L 83/04* (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)  
*C08K 3/32* (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025339

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월14일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월11일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/050518

(87) 국제공개번호 WO 2009/138797

국제공개일자 2009년11월19일

(30) 우선권주장

0808675.3 2008년05월14일 영국(GB)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠  
버그 로드 2200 피.오.박스 994

(72) 발명자

데이비스 리디아

영국 니쓰 포트 텔벗 에스에이11 5에이비 니쓰 앤  
포트 텔벗 글린니쓰 히쓰필드 애비뉴 48

프록터 마이클

영국 사우쓰 글래모건 씨에프61 2엑스알 란마에스  
시징스톤 레인 브룩랜즈 로지

테일러 로즈메리

영국 배리 씨에프62 7제이이 클라우드 로드 49

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 실리콘 고무 조성물

### (57) 요 약

본 발명은 25°C에서 적어도 100mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산, 처리된 충전제, 및 실리콘 고무 조성물을 경화시키기에 적합한 경화제를 포함하는 실리콘 고무 조성물을 기재하고, 여기서, 상기 처리된 충전제는 하이드록시아파타이트를 포함하며 보강성 실리카 충전제는 실질적으로 포함하지 않는다. 본질적으로, 상기 하이드록시아파타이트는 존재하는 유일한 보강성 충전제 재료이다. 실리콘 고무를 위한 보강성 충전제로서의 하이드록시아파타이트의 용도도 기술된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

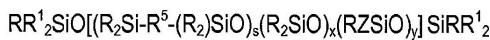
- (i) 25°C에서 적어도 100mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,
- (ii) 처리된 충전제, 및
- (iii) 실리콘 고무 조성물을 경화시키기에 적합한 경화제

를 포함하는 실리콘 고무 조성물로서,

상기 처리된 충전제가 하이드록시아파타이트를 포함하고 상기 처리된 충전제가 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 포함하지 않음을 특징으로 하는, 실리콘 고무 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 바람직하게는 하기 화학식을 갖는 중합체를 하나 이상 포함하는, 조성물.

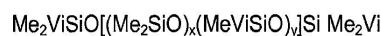


상기 화학식에서,

R은 각각 동일하거나 상이하고, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹, 페닐 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로알킬 그룹이고, Z는 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 또는 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹과 같은 불포화 탄화수소 그룹이고, R<sup>1</sup>은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 경화제가 상기 중합체를 경화시키도록, 사용되는 상기 경화제와 혼화성이어야 할 필요가 있고, R<sup>1</sup>은 Z, R, 하이드록실 그룹 및/또는 알콕시 그룹으로부터 선택될 수 있고, R<sup>5</sup>는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 이관능성 포화 탄화수소 그룹이고, x는 정수이고, y는 0 또는 정수이며, s는 0 또는 1 내지 50의 정수이다.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 하기 화학식들의 2개의 고점도 오가노폴리실록산 중합체들의 혼합물을 포함하는 2성분 혼합물인, 조성물.



및

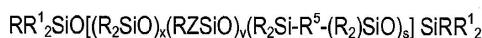


상기 화학식들에서,

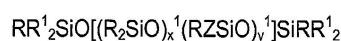
Me은 메틸 그룹(-CH<sub>3</sub>)이고, Vi는 비닐 그룹(CH<sub>2</sub>=CH-)이며, x와 y의 합의 값은 적어도 1,000이고, x<sup>1</sup>의 값은 적어도 1,000이다.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 하기 화학식들을 갖는 2성분 혼합물인, 조성물.



및

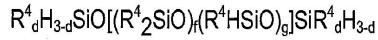


상기 화학식들에서,

R, Z 및 R<sup>1</sup>은 상기된 바와 같고, x, y, s, x<sup>1</sup> 및 y<sup>1</sup>은 상기된 바와 같으며, 상기 혼합물의 점도는 25°C에서 적어도 500,000mPa.s의 값을 갖고, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(둘 중 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우)의 합은 적어도 1,000이고, x<sup>1</sup> 및 y<sup>1</sup>의 값은 100 내지 1,000이다.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록시아파타이트가, 2 내지 20의 중합도를 갖는 하이드록시 말단 폴리디메틸실록산, 2 내지 20의 중합도를 갖는 하이드록시 말단 폴리디알킬 알킬알케닐실록산, 및 하기 화학식의 처리제(당해 처리제는 적어도 하나의 Si-H 그룹을 갖고 25°C에서 5 내지 500mPa.s의 점도를 갖는다)의 그룹으로부터 선택되는 오가노폴리실록산으로 처리됨을 특징으로 하는, 조성물.



상기 화학식에서,

R<sup>4</sup>는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹이고; H는 수소이고, d는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, 상기 비닐 그룹을 나타내고; f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이다.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록시아파타이트가 하기 화학식의 알콕시실란으로 처리된 하이드록시아파타이트를 포함하는, 조성물.



상기 화학식에서,

n은 1 내지 3의 값을 갖고, R<sup>3</sup>는 알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 알케닐 그룹이다.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알콕시실란이 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 폐닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 비닐트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화합물인, 조성물.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리실록산 검 및 하이드록시아파타이트를 대략 동량으로 포함하는, 조성물.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화제가 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드 및 디쿠밀 페옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 페옥사이드인, 조성물.

### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화제가 오가노하이드로겐실록산 경화제이고, 백금 그룹 금속 하이드로실릴화 촉매가 상기 조성물을 경화시키기에 충분한 양으로 첨가되는, 조성물.

### 청구항 11

- (i) 오가노폴리실록산 및 처리된 하이드록시아파타이트를 실온 조건하에서 혼합하는 단계,
- (ii) (i)의 혼합물에 경화제를 첨가하고, (ii)의 혼합물을 열을 가해 실온 이상의 온도에서 경화시키는 단계로 본질적으로 이루어지는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 처리된 하이드록시아파타이트 함유 실리콘 고무 조성물의 제조방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 실온이 20 내지 25°C의 보통의 주위 온도인, 방법.

### 청구항 13

실리콘 고무 조성물 중의 보강성 충전제로서의 처리된 하이드록시아파타이트의 용도.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 실리콘 고무 조성물이 실리카를 포함하지 않음을 특징으로 하는, 용도.

### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 처리된 하이드록시아파타이트가 상기 실리콘 고무 조성물 중의 유일한 보강성 충전제인, 용도.

### 청구항 16

실리콘 프로파일 압출물, 와이어 및 케이블 피복물, 글레이징 가스켓(glazing gasket), 및 건축 가스켓에서의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 고무 조성물의 용도.

### 청구항 17

(i) 25°C에서 적어도 100mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,

(ii) 처리된 보강성 충전제, 및

(iii) 실리콘 고무 조성물을 경화시키기에 적합한 경화제

를 포함하는 실리콘 고무 조성물로서,

상기 처리된 보강성 충전제가 하이드록시아파타이트로 이루어짐을 특징으로 하는, 실리콘 고무 조성물.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 처리된 하이드록시아파타이트를 함유하는 충전된 실리콘 고무 조성물, 및 처리된 하이드록시아파타이트를 함유하는 고도로 충전된 실리콘 고무 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실리콘 고무 조성물에서 실질적으로 유일한 충전제로서의 하이드록시아파타이트의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

흔히 실리콘 탄성체라 불리우는 실리콘 고무는 세 가지의 필수 성분으로 구성된다. 이들 성분은 (i) 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체, (ii) 하나 이상의 충전제(들), 및 (iii) 때때로 가교결합제 또는 가황제라 불리우는 경화제이다. 일반적으로, 실리콘 고무 조성물에는 열 가황(HTV) 실리콘 고무 및 실온 가황(RTV) 실리콘 고무의 두 가지 주요 타입이 존재한다. 열 가황 또는 고온 가황(HTV) 실리콘 고무 조성물은 조성물의 미경화 점도에 따라 흔히 고밀도 고무(HCR)와 액상 실리콘 고무(LSR)로 더 나누어진다. 실온 가황(RTV) 실리콘 고무 조성물은 명칭 때문에 오해의 소지가 있을 수 있으나, 다수의 RTV 조성물은 적절한 속도로 반응을 진행시키기 위해서 약간의 열을 필요로 한다.

[0003]

HTV 실리콘 고무 조성물은 전형적으로는, 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체를 충전제 및 기타의 원하는 첨가제들과 혼합하여 베이스(base) 또는 원료 물질(raw stock)을 형성함으로써 제조된다. 사용 전에, 상기 베이스를 경화제, 기타의 충전제들, 및 안료, 접착 방지제, 가소제 및 접착 증진제와 같은 첨가제들을 혼입시켜 배합하고, 프레스 가황, 사출 또는 이송 성형에 의해 또는 연속 압출에 의해 가황시켜서 최종 실리콘 고무 생성물을 형성할 수 있다. 예컨대, 케이블 절연 처리용 도포에 사용되는 실리콘 고무 조성물은 실리콘 고무를 앵글러 압출기 헤드(angular extruder head)로 케이블 코어에 도포하는 특수 기술에 의해 압출된다.

[0004]

고밀도 고무(HCR)를 위해 가장 널리 사용되는 실질적으로 선형인 고분자량 실리콘 중합체는 매우 높은 점도의 폴리실록산이다. 이러한 선형 고분자량 실리콘 중합체는 25°C에서 1,000,000mPa.s 이상의 점도를 갖는다. 전형적으로, 이들 선형 고분자량 실리콘 중합체는 25°C에서 이러한 높은 점도를 가지므로 겸상 물질의 형태를 갖

는데, 이 물질은 이러한 높은 점도를 가지므로 점도 측정이 매우 어렵고, 이에 따라 이들은 종종 이들의 윌리엄스 가소성 수(Williams plasticity number, ASTM D926)를 참조로 하여 언급된다. 고점도 폴리실록산 겸상 중합체의 윌리엄스 가소성 수는 일반적으로 적어도 30, 전형적으로는 약 30 내지 250의 범위이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 가소성 수는 부피 2cm<sup>3</sup> 및 높이 약 10mm의 원통형 시험 표본에 49N의 압축 하중을 25°C에서 3분간 가한 후 표본의 두께(mm)에 100을 곱한 값으로 정의된다. 이들 폴리실록산 겸상 중합체는 일반적으로는 실록산 주쇄(-Si-O-)를 실질적으로 포함하며, 상기 주쇄에는 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 3급-부틸 그룹, 및 불포화 그룹, 예를 들면, 알릴, 1-프로페닐, 이소프로페닐 또는 헥세닐 그룹과 같은 알케닐 그룹이 결합된다(비닐 그룹 및/또는 비닐 그룹과 하이드록실 그룹과의 조합이 이들의 가교결합을 돋기 위해 특히 바람직하다). 이러한 폴리실록산 겸상 중합체는 전형적으로, 중합체 내의 반복 단위의 수를 나타내는 중합도(DP)가 500 내지 20,000이다.

[0005]

전통적으로, HTV 실리콘 고무 조성물은 하나 이상의 충전제를 함유한다. 사용되는 충전제는 일반적으로 보강성 충전제 및 비-보강성 충전제라고 불리운다. 보강성 충전제는 가황된 고무에 높은 강도를 부여하고, 흄드 실리카 및 침강 실리카와 같은 미분된 비결정성 실리카를 포함할 수 있다. 중량성 또는 비-보강성 충전제는 일반적으로 실리콘 고무 조성물의 비용을 줄이기 위해 사용되고, 일반적으로 분체 석영, 탄산칼슘 및 규조토와 같은 저렴한 충전제 재료들을 포함한다. 보강성 충전제는 전형적으로 단독으로 사용되거나 중량성 또는 비-보강성 충전제와 함께 사용된다. 보강성 충전제는 실리콘 고무 조성물의 물리적 및/또는 기계적 특성들, 즉 인장 강도 및 압축 영구 변형율(compression set)을 개선시키기 위해서 일반적으로는 오가노실란, 오가노실록산 또는 오가노실라잔으로 처리된다.

[0006]

JP 제62-122670호에는 살아있는 조직과 혼화성인 하이드록시아파타이트를 오가노실록산 중합체와 함께 포함하는 의료용 제품에서의 하이드록시아파타이트의 용도가 기술되어 있다. JP 제63-242249호에는 골 또는 치과용 이식 물에 사용하기 위한 탄성 재료가 기술되어 있다. 상기 재료는 고강도 세라믹 기초 재료를 포함하고, 상기 기초 재료는 아파타이트 세라믹을 함유할 수 있으며, 인산칼슘을 주로 포함하는 섬유 플록(flock)을 갖는다(섬유 플록은 실리콘계 접착제를 사용하여 상기 기초 재료의 표면에 부착된다). JP 제01-186806호에는 요오도포름, 하이드록시아파타이트, 수산화칼슘 및 X-선 조영제와 함께 임의로 블렌딩되는 액상 실리콘 고무를 포함하는 치과용 봉합제가 기술되어 있다.

[0007]

본 발명의 제1 양태에 따르면,

[0008]

(i) 25°C에서 적어도 100mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산,

[0009]

(ii) 처리된 충전제, 및

[0010]

(iii) 실리콘 고무 조성물을 경화시키기에 적합한 경화제

[0011]

를 포함하고, 보강성 실리카 충전제는 실질적으로 포함하지 않는 실리콘 고무 조성물로서, 상기 처리된 충전제가 하이드록시아파타이트를 포함함을 특징으로 하는 실리콘 고무 조성물을 제공한다.

[0012]

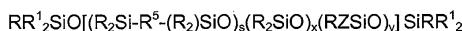
달리 언급되지 않으면, 모든 점도 측정값은 25°C에서의 값이다. 본 발명에 따른 조성물은 액상 실리콘 고무(LSR) 조성물로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물이 LSR인 경우, 사용되는 오가노폴리실록산 중합체의 점도는 25°C에서 100 내지 150,000mPa.s이다. 본 발명에 따른 조성물은 고밀도 고무(HCR) 조성물로서 사용될 수도 있다. 본 발명에 따른 조성물이 HCR인 경우, 사용되는 오가노폴리실록산 중합체는 바람직하게는 25°C에서 적어도 250,000mPa.s, 전형적으로는 25°C에서 1,000,000mPa.s 초과의 점도를 갖고, 적어도 30의 윌리엄스 가소성 수를 갖는다. 당업자가 25°C에서 150,000mPa.s 내지 250,000mPa.s의 점도를 갖는 오가노폴리실록산 중합체를 사용할 수는 있지만, LSR 및 HCR 타입의 조성물을 위해서는 각각 상기된 범위들이 바람직하다.

[0013]

상기된 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 포함하지 않는다. 본 발명의 목적상, 보강성 실리카 충전제란 침강 실리카 및 흄드 실리카 및 임의의 다른 보강성 실리카를 의미한다(따라서, 실리콘 고무 조성물에 보강 효과를 제공하지 않는 분체 실리카는 제외된다). "실질적으로 포함하지 않는다"라는 용어는 당해 조성물이 보강성 실리카 충전제를 본질적으로 포함하지 않아 상기 실리카 충전제가 중합체 + 처리된 하이드록시아파타이트 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 5중량부까지의 양으로만 존재할 수 있음을 의미하는 것으로 이해된다. 달리, 보강성 실리카 충전제는 중합체 + 처리된 하이드록시아파타이트 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 3중량부까지의 양으로 존재한다. 달리, 보강성 실리카 충전제는 중합체 + 처리된 하이드록시아파타이트 충전제의 총 누적 중량 100중량부당 최대 1중량부까지의 양으로 존재한다. 추가의 양태에서, 당해 조성물은 하이드록시아파타이트를 유일한 보강성 충전제로서 포함하고 보강성 실

리카 충전제를 함유하지 않는다. 달리, 하이드록시아파타이트가 조성물 중에 존재하는 유일한 충전제이다. 중합체 100중량부당 보강성 충전제가 적어도 25중량부의 양으로 존재하지 않는다면 일반적으로는 실리콘 고무의 물리적 특성에서 보강 효과가 나타나지 않음에 주목해야 한다. 따라서, 허용된 수준에서 존재하는 보강성 실리카 충전제는 당해 실리콘 고무의 물리적 특성에 보강 효과를 최소로 주거나 전혀 주지 않을 것이다. 아래에서 더욱 상세히 논의되겠지만, 침강 실리카 및/또는 흡드 실리카는, 존재하는 경우, 이들의 유동 개선제의 특성을 위해서 사용되는 것이다. 본질적으로, 본원에 기술된 바와 같은 조성물에서 볼 수 있는 보강 효과는 하이드록시아파타이트의 보강 특성에 의해 제공된다.

[0014] 오가노폴리실록산 중합체는 바람직하게는 하기 화학식을 갖는 중합체를 하나 이상 포함한다.



[0016] 위 화학식에서,

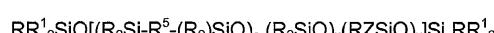
R은 각각 동일하거나 상이하고, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹, 페닐 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로알킬 그룹이고, Z는 각각 동일하거나 상이하고, 수소, 또는 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹과 같은 불포화 탄화수소 그룹이고, R<sup>1</sup>은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 경화제가 중합체를 경화시키도록, 사용되는 경화제와 혼화성일 필요가 있다. R<sup>1</sup>은 Z, R, 하이드록실 그룹 및/또는 알콕시 그룹으로부터 선택될 수 있다. R<sup>5</sup>는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 이관능성 포화 탄화수소 그룹이고, x는 정수이고, y는 0 또는 정수이며, s는 0 또는 1 내지 50의 정수이고, x + y + s의 합은 요구되는 최종 생성물에 적합한 중합체 점도를 제공하는 수이다.

[0018] HCR 조성물의 경우, 상기 중합체의 점도는 바람직하게는 25°C에서 적어도 500,000mPa.s이다. 달리, HCR 조성물의 경우, 상기 중합체의 점도는 25°C에서 적어도 1,000,000mPa.s이다. y 및/또는 s가 정수인 경우에는, 상기 중합체 쇄 중의 (R<sub>2</sub>SiO) 그룹, (RZSiO) 그룹 및/또는 (R<sub>2</sub>Si-R<sup>5</sup>-(R<sub>2</sub>SiO) 그룹이 랜덤하게 분포되거나, 상기 오가노폴리실록산 중합체가 블록 공중합체의 형태로 존재할 수 있다.

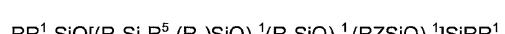
[0019] 바람직하게, 각각의 R 그룹은 알킬 그룹이고, 가장 바람직하게, 각각의 R은 메틸 또는 에틸 그룹이다. 바람직하게, Z가 알케닐 그룹인 경우, 이는 2 내지 10개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 7개의 탄소원자를 갖고, 이의 바람직한 예는 비닐 또는 헥세닐 그룹이다. R<sup>5</sup>는 예를 들면 -CH<sub>2</sub>-<sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-<sup>-</sup> 및 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-<sup>-</sup>이고, 가장 바람직하게, 각각의 R<sup>5</sup>는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-<sup>-</sup>이다.

[0020] 당해 조성물이 HCR 조성물인 본 발명의 바람직한 하나의 양태에서, 당해 조성물의 오가노폴리실록산 성분은 둘 이상의 오가노폴리실록산의 혼합물, 예를 들면 화학식 1 및 화학식 2를 갖는 2성분 혼합물일 수 있다.

[0021] 화학식 1



[0023] 화학식 2



[0025] 위 화학식들에서,

[0026] R은 각각 동일하거나 상이하고, 상기된 바와 같고, R<sup>1</sup>은 각각 동일하거나 상이하고, 상기된 바와 같으며, x, y 및 s는 상기 정의된 바와 같고, x<sup>1</sup>, y<sup>1</sup> 및 s<sup>1</sup>의 값은 각각 x, y 및 s와 동일한 범위를 가지나, x, y 및 s 중의 적어도 하나는 각각 x<sup>1</sup>, y<sup>1</sup> 및 s<sup>1</sup>의 값과 상이한 값을 갖는다.

[0027] 바람직하게, R<sup>1</sup> 그룹의 적어도 25%는 Z 그룹, 가장 바람직하게는 알케닐 그룹이고, 상기 중합체 혼합물의 점도는 25°C에서 적어도 500,000mPa.s, 대안적으로는 25°C에서 적어도 1,000,000mPa.s이며, 중합체 1의 중합도 (DP), 즉 x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(존재하는 경우)의 합은 적어도 1,000이고, 중합체 2의 DP, 즉 x<sup>1</sup>의 값 또는 x<sup>1</sup>과 y<sup>1</sup> 및/또는 s<sup>1</sup>(존재하는 경우)의 합은 적어도 100이다.

- [0028] 따라서, 당해 조성물은 하기 화학식들을 갖는 2개의 고점도 오가노폴리실록산 중합체들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0029]  $\text{Me}_2\text{ViSiO}[(\text{Me}_2\text{SiO})_x(\text{MeViSiO})_y]\text{Si Me}_2\text{Vi}$
- [0030] 및
- [0031]  $\text{Me}_2\text{ViSiO}[(\text{Me}_2\text{SiO})_x^1]\text{Si Me}_2\text{Vi}$
- [0032] 위 화학식들에서, Me은 메틸 그룹( $-\text{CH}_3$ )이고, Vi는 비닐 그룹( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )이며, x와 y의 합의 값은 적어도 1,000이고,  $x^1$ 의 값은 적어도 1,000이다.
- [0033] 다른 바람직한 양태에서, 오가노폴리실록산은 하기 화학식들을 갖는 2성분 혼합물을 포함한다.
- [0034]  $\text{RR}^1_2\text{SiO}[(\text{R}_2\text{SiO})_x(\text{RZSiO})_y(\text{R}_2\text{Si}-\text{R}^5-(\text{R}_2)\text{SiO})_s]\text{SiRR}^1_2$
- [0035] 및
- [0036]  $\text{RR}^1_2\text{SiO}[(\text{R}_2\text{SiO})_x^1(\text{RZSiO})_y^1]\text{SiRR}^1_2$
- [0037] 위 화학식들에서,
- [0038] R, Z 및  $\text{R}^1$ 은 상기된 바와 같고, x, y, s,  $x^1$  및  $y^1$ 은 상기된 바와 같으며, 상기 혼합물의 점도는 25°C에서 적어도 500,000mPa.s, 대안적으로는 25°C에서 적어도 1,000,000mPa.s의 값을 갖고, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(둘 중 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우)의 합은 적어도 1,000이고,  $x^1$  및  $y^1$ 의 값은 100 내지 1,000이다.
- [0039] 바람직하게,  $\text{R}^1$ 의 적어도 25%는 Z 그룹, 가장 바람직하게는 알케닐 그룹이고, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(존재하는 경우)의 합은 중합체 혼합물의 점도를 25°C에서 적어도 500,000mPa.s, 대안적으로는 25°C에서 적어도 1,000,000mPa.s로 제공하는 값이다. 전형적으로, x의 값 또는 x와 y 및/또는 s(존재하는 경우)의 합은 적어도 1,000이다.
- [0040] 본 발명자들은 놀랍게도 하이드록시아파타이트가 실리콘 고무 조성물에서 유일한 보강성 충전제로서 사용될 수 있음을 발견하였다. 듀라파타이트, 하이드록실아파타이트, 알베오그라프(alveograf), 오소판(ossopan) 및 페리오그라프(periograf)로도 알려져 있는 하이드록시아파타이트(이하, 하이드록시아파타이트로 통칭함)는 실험식  $\text{M}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 를 갖는 수화된 이가 금속 포스페이트이며, 이 화학식은  $3\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{OH})_2$  또는  $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 로 표시될 수도 있다. M은 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 구리, 철, 바륨, 망간, 니켈 및 코발트와 같은 임의의 적합한 이가 금속 이온일 수 있다. 가장 통상적인 예는 M이 칼슘인 것들이다.
- [0041] 이것은 포스페이트계 광석 중의 광물로서 존재하며, 칼슘 종류가 범랑질 및 골과 같은 천연 생체물질에서 광범위하게 발견된다. 전형적으로, 이들은 물에 실질적으로 용해되지 않는 로제트(rosette) 내에 배열된 육각 바늘들의 모양을 갖는다. 이것은 인공 보조물 및 칼슘 보강물의 주지된 성분이다.
- [0042] 주지된 바와 같이, 본 발명의 본질적인 특징은, 충전제(들)를 소수성으로 만들어서 취급을 더 용이하게 하고 본 발명에 따른 조성물 중의 다른 성분들과의 균일한 혼합물을 수득하기 위해서, 처리된 하이드록시아파타이트 충전제를 사용한다는 것이다. 하이드록시아파타이트를 소수성화하는 경우, 소수성으로 개질된 하이드록시아파타이트는 실리콘 중합체에 의해 용이하게 습윤된다. 소수성으로 개질된 하이드록시아파타이트는 응집되지 않기 때문에 실리콘 중합체 내에 용이하게 균일하게 혼입된다.
- [0043] 처리된 하이드록시아파타이트 충전제는 조성물 중에 존재하는 대부분의 충전제를 포함하고, 중합체 100중량부당 약 5 내지 200중량부, 더욱 바람직하게는 중합체 100중량부당 30 내지 150중량부, 가장 바람직하게는 중합체 100중량부당 50 내지 125중량부의 양으로 존재한다.
- [0044] 하이드록시아파타이트의 표면을 소수성으로 만드는 임의의 적합한 처리제가 사용될 수 있다. 이의 예로는 지방산 및/또는 지방산 에스테르(예: 스테아레이트) 또는 오가노실란, 오가노실라잔(예: 헥사알킬 디실라잔) 또는 단쇄 오가노폴리실록산 중합체(예: 단쇄 실록산 디올)와 같은 유기 처리제가 포함된다.

- [0045] 하이드록시아파타이트의 처리에 가장 적합한 것으로 밝혀진 실란은 화학식  $R_{(4-n)}^3Si(OR^3)_n$ (여기서, n은 1 내지 3의 값을 갖고,  $R^3$ 는 각각 동일하거나 상이하고, 알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 관능성 그룹, 예를 들면 비닐 또는 알릴과 같은 알케닐 그룹, 아미노 그룹 또는 아미도 그룹과 같은 단가 유기 라디칼이다)의 알콕시실란이다. 따라서, 몇몇의 적합한 실란으로는 알킬트리알콕시실란(예: 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란), 페닐트리알콕시실란(예: 페닐트리메톡시실란) 또는 알케닐트리알콕시실란(예: 비닐트리에톡시실란 및 비닐트리메톡시실란)이 포함된다. 필요한 경우, 하이드록시아파타이트 충전제를 위한 처리제로서 실라잔을 사용할 수도 있다. 이들로는 (이에 제한되는 것은 아니지만) 헥사메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 및 1,3-디비닐테트라메틸디실라잔이 포함된다. 본 발명에 사용될 수 있는 다른 적합한 처리제로는 본 출원인의 동시 계류 중인 특허원 WO 제2008034806호에 기술된 것들이 포함된다.
- [0046] 단체 오가노폴리실록산으로는, 예를 들면 2 내지 20의 중합도를 갖는 하이드록시 말단 폴리디메틸실록산, 2 내지 20의 중합도를 갖는 하이드록시 말단 폴리디알킬 알킬알케닐실록산, 및 적어도 하나의 Si-H 그룹(이들은 말단 그룹이거나 말단 그룹이 아닐 수 있음)을 포함하는 오가노폴리실록산, 예를 들면 화학식:
- [0047]  $R^4_hH_{3-h}SiO[(R^4_2SiO)_f(R^4HSiO)_g]SiR^4_hH_{3-h}$
- [0048] (여기서,  $R^4$ 는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹이고, H는 수소이고, h는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, f 및 g는 독립적으로 0 또는 정수이고, 단 당해 처리제는 적어도 하나의 Si-H 그룹을 갖고 25°C에서 5 내지 5,000m.Pa.s의 점도를 갖는다)의 것들이 포함된다.
- [0049] 바람직하게, 처리제는 처리된 하이드록시아파타이트 충전제의 약 1 내지 10중량%일 것이다. 달리, 처리제는 처리된 하이드록시아파타이트 충전제의 2.5 내지 10중량%일 것이다. 충전제를 조성물에 첨가하기 전에 미리 처리하거나, 중합체와 혼합하는 동안 동일 반응계 내에서 처리할 수 있다.
- [0050] 앞서 언급된 바와 같이, 경화제가 필요하며, 본원에서 사용될 수 있는 화합물로는 유기 페옥사이드, 예를 들면 디알킬 페옥사이드, 디페닐 페옥사이드, 벤조일 페옥사이드, 1,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 파라메틸 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 디쿠밀 페옥사이드, 3급-부틸 페벤조에이트, 모노클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 2,5-비스(3급-부틸-페옥시)-2,5-디메틸헥산, 1,1-비스(3급-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 3급-부틸 트리메틸 페옥사이드, 3급-부틸 3급-부틸 3급 트리페닐 페옥사이드, 및 3급-부틸 페벤조에이트가 포함된다. 가장 적합한 페옥사이드계 경화제는 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 및 디쿠밀 페옥사이드이다. 상기된 바와 같은 유기 페옥사이드는, 특히 상기 정의된 바와 같은 중합체 중의  $R^1$ 이 알킬 그룹이면서, 분자당 약간의 불포화 탄화수소 그룹이 존재함이 바람직한 경우에 사용된다. 이것은  $R^1$ 이 상기된 바와 같은 Z인 경우에도 경화제로서 사용될 수 있다.
- [0051] 이들 유기 페옥사이드를 조성물 중에 용이하게 도입하기 위해 실리콘 오일에 분산시켜서 페이스트 형태로 만들 수 있다. 이들은 중합체 100중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.5 내지 2.0중량부의 양으로 사용된다.
- [0052]  $R^1$ 이 하이드록시 그룹 또는 알콕시 그룹인 경우, 경화제는 적합한 축합 반응 촉매를 단독으로 포함할 수 있거나, 상기 촉매를, 가수분해성 중합체 말단 그룹과 축합 반응을 일으키는 가교결합 물질과 함께 포함할 수 있다. 전형적으로, 이러한 경화 수단은 본 발명을 위해 바람직하지 않다.
- [0053] 본 발명의 조성물은 유기 페옥사이드 대신 경화제로서 오가노하이드로겐실록산과 함께 배합되어 하이드로실릴화 반응 촉매에 의해 경화 및/또는 가교결합될 수도 있으며, 단, 각각의 중합체 분자는 상기 오가노하이드로겐실록산과의 가교결합에 적합한 둘 이상의 불포화 그룹을 함유한다. 이들 그룹은 전형적으로 알케닐 그룹, 가장 바람직하게는 비닐 그룹이다. 본 발명의 조성물을 경화시키기 위해, 오가노하이드로겐실록산은 분자당 둘 이상의 규소-결합 수소원자를 함유해야 한다. 오가노하이드로겐실록산은, 예를 들면 분자당 약 4 내지 200개의 규소원자, 바람직하게는 약 4 내지 50개의 규소원자를 함유하고 25°C에서 약 10Pa.s 이하의 점도를 가질 수 있다. 오가노하이드로겐실록산 중에 존재하는 규소-결합 유기 그룹으로는 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화기를 함유하지 않는, 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 치환 및 비치환 알킬 그룹이 포함될 수 있다. 바람직하게, 각각의 오가노하이드로겐실록산 분자는 중합체 중의 알케닐 그룹의 총량에 대한 오가노하이드로겐실록산 중의 Si-H 그룹

의 몰비가 1/1 내지 10/1이 되기 전에 충분한 양으로 적어도 3개의 규소-결합 수소원자를 포함한다.

[0054] 바람직하게, 하이드로실릴화 촉매는 백금, 로듐, 이리듐, 팔라듐 또는 루테늄 촉매로부터 선택되는 백금 그룹 금속계 촉매이다. 본 발명의 조성물의 경화를 촉진시키는 데 유용한 백금 그룹 금속 함유 촉매는 규소-결합 수소원자와 규소-결합 알케닐 그룹과의 반응을 촉매시키는 것으로 알려진 임의의 것들일 수 있다. 하이드로실릴화에 의해 본 발명의 조성물을 경화시키기 위한 촉매로서 사용하기에 바람직한 백금 그룹 금속은 백금이다. 본 발명의 조성물을 경화시키기 위한 몇몇 바람직한 백금계 하이드로실릴화 촉매는 백금 금속, 백금 화합물 및 백금 착물이다. 대표적인 백금 화합물로는 클로로백금산, 클로로백금산 육수화물, 백금 디클로라이드, 및 저분자량 비닐 함유 오가노실록산을 함유하는 이들 화합물의 착물이 포함된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 하이드로실릴화 촉매로는, 예를 들면  $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ ,  $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ ,  $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ ,  $\text{RhX}_3[(\text{R}^3)_2\text{S}]_3$ ,  $(\text{R}^2\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ,  $(\text{R}^2\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ ,  $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$ ,  $\text{H}_a\text{Rh}_b\text{올레핀}_c\text{Cl}_d$  또는  $\text{Rh}(\text{O}(\text{CO})\text{R}^3)_{3-n}(\text{OH})_n$ (여기서, X는 수소, 염소, 브롬 또는 요오드이고, Y는 메틸 또는 에틸과 같은 알킬 그룹, CO,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  또는 0.5  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ 이고,  $\text{R}^3$ 은 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고,  $\text{R}^2$ 는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는 산소 치환된 라디칼이고, a는 0 또는 1이고, b는 1 또는 2이고, c는 이를 포함하는 1 내지 4의 정수이고, d는 2, 3 또는 4이고, n은 0 또는 1이다)과 같은 로듐 촉매가 포함된다.  $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$ ,  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{En})_2]_2$  또는  $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{디엔})]_2$ (여기서,  $\text{Z}^1$ 은 염소, 브롬, 요오드 또는 알콕시이고, En은 올레핀이고, 디엔은 사이클로옥타디엔이다)와 같은 임의의 적합한 이리듐 촉매도 사용될 수 있다.

[0055] 백금 그룹 금속 함유 촉매는 본 발명의 조성물 백만 중량부당 0.001중량부(ppm)의 원소성 백금 그룹 금속에 상당하는 양과 같이 소량으로 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게, 조성물 중의 백금 그룹 금속의 농도는 1ppm 이상과 동량의 원소성 백금 그룹 금속을 제공할 수 있는 양이다. 일반적으로 약 3 내지 50ppm의 원소성 백금 그룹 금속을 제공하는 촉매 농도가 바람직한 양이다.

[0056] 보다 긴 작용 시간(working time) 또는 "가사 시간(pot life)"을 수득하기 위해, 적합한 억제제를 첨가함으로써 주위 조건하에서 하이드로실릴화 촉매의 활성을 지연 또는 억제시킬 수 있다. 공지된 백금 그룹 금속 촉매 억제제로는 미국 특허 제3,445,420호에 기술된 아세틸렌성 화합물이 포함된다. 25°C에서 백금계 촉매의 활성을 억제하는 바람직한 부류의 억제제는 2-메틸-3-부틴-2-올 및 1-에티닐-2-사이클로헥산올과 같은 아세틸렌성 알코올이다. 이를 촉매를 함유하는 조성물은 실제적인 속도로 경화되기 위해서 전형적으로 70°C 이상의 온도로 가열될 필요가 있다. 실온 경화는 전형적으로 투-파트 시스템(two-part system: 가교결합제와 억제제가 상기 투파트 중의 어느 하나에 존재하고, 백금이 다른 하나의 투파트에 존재함)를 사용하여 달성된다. 실온에서 경화되도록 하기 위해 백금의 양을 증가시킨다.

[0057] 몇몇 경우, 백금 그룹 금속 1몰당 억제제 1몰과 같은 낮은 억제제 농도가 만족스러운 저장 안정성과 경화 속도를 제공할 것이다. 다른 경우, 백금 그룹 금속 1몰당 500몰 또는 그 이상까지의 억제제 농도가 필요하다. 주어진 조성물 중의 특정 억제제에 대한 최적 농도는 통상적인 실험으로 용이하게 결정될 수 있다.

[0058] 상기된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 보강성 실리카 충전제를 실질적으로 포함하지 않는다. 그러나, 당해 조성물은 중합체 + 처리된 하이드록시아파타이트 100중량부당 5중량부 이하의 유동 조절제를 포함할 수 있다. 바람직하게, 유동 조절제는 존재하는 경우 중합체 + 처리된 하이드록시아파타이트 100중량부당 1 내지 3중량부의 양으로 존재한다. 유동 조절제는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 봉산, 비결정성 침강 또는 흄드 실리카를 포함할 수 있다. 허용된 범위에서 존재하는 실리카의 양은 매우 낮아서 생성되는 조성물의 물리적 특성에 무시해도 될 정도의 영향을 준다는 것을 이해해야 한다.

[0059] 당해 조성물이 다른 모든 충전제들을 함유하지 않을 수도 있으나, 당해 조성물은 (실리카 보강성 충전제 외에) 미분 탄산칼슘과 같은 추가의 충전제 또는 파쇄 석영, 규조토, 황산바륨, 산화철, 이산화티타늄 및 카본 블랙, 활석 및 규회석과 같은 추가의 비-보강성 충전제를 포함할 수 있다. 하이드록시아파타이트 이외에 사용할 수 있는 다른 충전제로는 알루미나이트, 황산칼슘(경석고), 석고, 황산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린과 같은 점토, 삼수산화알루미늄, 수산화마그네슘(수활석), 흑연, 탄산구리(예: 말라카이트), 탄산나켈(예: 자라카이트), 탄산바륨(예: 독중석) 및/또는 탄산스트론튬(예: 스트론티언나이트, 할로이사이트, 세파올라이트 및/또는 애티풀자이트)이 포함된다.

[0060] 산화알루미늄, 칼슘석 그룹, 석류석 그룹, 알루미노실리케이트, 환 실리케이트, 쇄 실리케이트 및 시트 실리케이트

이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 실리케이트가 있다. 감람석 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 포르스테라이트 및  $Mg_2SiO_4$ 와 같은 실리케이트 광물을 포함한다. 석류석 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 파이로프,  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ , 그로슬라 및  $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ 와 같은 분체 실리케이트 광물을 포함한다. 알루미노실리케이트는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 실리마나이트,  $Al_2SiO_5$ , 멜라이트,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , 남정석 및  $Al_2SiO_5$ 와 같은 분체 실리케이트 광물을 포함한다. 환 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 균청석 및  $Al_3(Mg,Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$ 과 같은 실리케이트 광물을 포함한다. 쇄 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 규화석 및  $Ca[SiO_3]$ 와 같은 분체 실리케이트 광물이 포함된다.

[0061] 시트 실리케이트 그룹은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 운모,  $K_2Al_{14}[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$ , 파이로필라이트,  $Al_{14}[Si_8O_{20}](OH)_4$ , 활석,  $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ , 사문암(예: 석면), 카올리나이트,  $Al_{14}[Si_4O_{10}](OH)_8$  및 질석과 같은 실리케이트 광물을 포함한다.

[0062] 상기 충전제들은 처리되지 않은 상태로 사용되거나, 바람직하게는 사용 전에 상기된 바와 같은 소수성 처리제 중의 하나로 처리된다.

[0063] 당해 조성물에 포함될 수 있는 다른 성분들로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 유동 조절제, 접착 증진제, 안료, 착색제, 건조제, 열 안정화제, 난연제, UV 안정화제, 경화 조절제, 전기 및/또는 열 전도성 충전제, 발포제, 접착 방지제, 핸들링제(handling agent), 퍼옥사이드 경화 보조제, 예를 들면 카복실산 및 아민의 금속 염, 산 포착제, 전형적으로 조성물이 축합 경화되는 경우에만, 물 제거제(전형적으로 가교결합제로서 사용되는 것들과 동일한 화합물 또는 실라잔)가 포함된다. 몇몇 첨가제들은 하나 이상의 첨가제 목록에 포함된다는 것을 알 것이다. 이러한 첨가제들은 관련된 모든 여러 가지 방식으로 기능하는 능력을 가질 것이다.

[0064] 임의의 적합한 접착 증진제(들)가 본 발명에 따른 고무 조성물에 도입될 수 있다. 이의 예로는 아미노알킬알콕시 실란, 에폭시알킬알콕시 실란(예: 3-글리시독시프로필트리메톡시실란) 및, 에틸렌디아민과 실릴아크릴레이트의 반응 생성물들인 머캡토-알킬알콕시 실란 및  $\gamma$ -아미노프로필 트리에톡시실란과 같은 알콕시 실란이 포함될 수 있다. 1,3,5-트리스(트리알콕시실릴알킬) 이소시아누레이트와 같은 규소 그룹 함유 이소시아누레이트가 추가로 사용될 수 있다. 추가의 적합한 접착 증진제는 에폭시알킬알콕시 실란(예: 3-글리시독시프로필트리메톡시실란)과 아미노-치환된 알콕시실란(예: 3-아미노프로필트리메톡시실란)의 반응 생성물, 및 임의로 메틸트리메톡시실란, 에폭시알킬알콕시 실란, 머캡토알킬알콕시 실란 및 이의 유도체들과 같은 알킬알콕시 실란이다.

[0065] 열 안정화제로는 산화철 및 카본 블랙, 철 카복실레이트 염, 세륨 하이드레이트, 바륨 지르코네이트, 산화마그네슘, 세륨 및 지르코늄 옥토에이트 및 포르피린이 포함될 수 있다.

[0066] 난연제로는, 예를 들면 카본 블랙, 수화된 수산화알루미늄, 및 규화석과 같은 실리케이트, 백금 및 백금 화합물이 포함될 수 있다.

[0067] 전기 전도성 충전제로는 카본 블랙, 임의의 적합한 금속 입자(예: 은 입자), 전기 전도성 금속 산화물 충전제(예: 주석 및/또는 안티몬으로 표면 처리된 산화티타늄 분말, 주석 및/또는 안티몬으로 표면 처리된 칼륨 티타네이트 분말, 안티몬으로 표면 처리된 산화주석, 및 알루미늄으로 표면 처리된 산화아연)가 포함될 수 있다.

[0068] 열 전도성 충전제로는 금속 입자(예: 분말, 플레이크 및 콜로이드성 은, 구리, 니켈, 백금, 금, 알루미늄 및 티타늄), 금속 산화물, 특히 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 및 산화베릴륨(BeO), 산화마그네슘, 산화아연, 산화지르코늄, 세라믹 충전제, 예를 들면 텅스텐 모노카바이드, 실리콘 카바이드 및 알루미늄 니트라이드, 보론 니트라이드 및 다이아몬드가 포함될 수 있다.

[0069] 핸들링제는 실리콘 고무의 미가공 강도(green strength) 또는 가공성과 같은 미경화 특성을 개선시키기 위해 사용되며, 상품명 SILASTIC® HA-1, HA-2 및 HA-3(제조원: Dow Corning corporation)으로 시판된다.

[0070] 퍼옥사이드 경화 보조제는 경화 고무의 인장 강도, 신장율, 경도, 압축 영구 변형율, 되튀김성, 접착성 및 동적 굴곡성과 같은 특성들을 개선시키는 데 사용된다. 이들로는 이- 또는 삼관능성 아크릴레이트(예: 트리메틸올프로판, 트리아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 폴리부타디엔 올리고머 등이 포함될 수 있다. 실릴-하이드라이드 관능성 실록산도 실록산 고무의 퍼옥사이드 촉매된 경화를 개선시키기 위한 보조제로서 사용될 수 있다.

- [0071] 산 포착제로는 산화마그네슘, 탄산칼슘, 산화아연 등이 포함될 수 있다.
- [0072] 세라믹화제는 애쉬 안정화제(ash stabiliser)라고도 불리우며, 규희석과 같은 실리케이트가 포함될 수 있다.
- [0073] 통상의 실리콘 고무 조성물에 비해 허용가능한 기계적 특성을 갖는 실리콘 고무 조성물은, 열을 포함하지 않고 보강성 충전제로서 고가의 흠크 실리카를 사용할 필요가 없는 본 발명에 따른 방법으로 제조될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 적합한 방법에 따라 제조될 수 있다. 고도로 충전된 실리콘 고무 조성물을 제조하기 위한 통상적인 경로는 먼저 보강성 충전제(전형적인 예로는 흠크 실리카), 보강성 충전제(흡드 실리카)를 위한 처리제, 및 오가노폴리실록산(예: 폴리실록산 검)의 혼합물을 혼합기에서 가열하여 실리콘 고무 베이스를 제조한다. 실리콘 고무 베이스를 처음의 혼합기에서 꺼내 두 번째 혼합기로 옮기고, 실리콘 고무 100중량부당 일반적으로 약 150중량부의 비-보강성 또는 증량성 충전제(예: 분체 석영)를 첨가한다. 경화제, 안료 및 착색제, 열 안정화제, 접착 방지제, 가소제 및 접착 증진제와 같은 다른 첨가제들은 전형적으로 두 번째 혼합기에 공급된다. 이 경로는 보강성 충전제로서 하이드록시아파타이트를 갖는 본 발명의 조성물에 사용될 수도 있다.
- [0075] 그러나, 본 발명의 바람직한 양태에서는, (i) 오가노폴리실록산 중합체 및 처리된 하이드록시아파타이트를 실온 조건하에서 혼합하는 단계((i)에서 제조된 혼합물은 보강성 실리카 충전제를 함유하지 않음), (ii) (i)의 혼합물에 경화제를 첨가하고, (ii)의 혼합물을 열을 가해 실온 이상의 온도에서 경화시키는 단계로 본질적으로 이루어지는, 처리된 하이드록시아파타이트 함유 실리콘 고무 조성물의 제조방법이 제공된다.
- [0076] 실온 조건이란 대기압 및 20 내지 25°C의 보통의 주위 온도에서의 실온을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 보강성 충전제의 동일 반응계 내 처리를 수행할 때에는 열이 필요하지만, 본 발명의 경우에는 단계 (i) 동안에 열을 가할 필요가 없다는 것이 주된 이점이다. 모든 혼합 공정에서처럼, 혼합의 영향은 열을 발생시키지만, 본 발명의 경우 혼합은 추가의 열 투입을 필요로 하지 않을 것이다.
- [0077] 하이드록시아파타이트는 흠크 실리카보다 훨씬 더 용이하게 폴리실록산 검 중에 분산되기 때문에, 전체의 혼합 주기가 상당히 단축되어 훨씬 더 큰 혼합기 이용율이 수득된다. 추가로, 하이드록시아파타이트는 반-보강성 충전제이기 때문에 적합한 기계적 특성을 갖는 피니쉬된(finished) 조성물을 제공할 수 있다. 그러나, 하이드록시아파타이트는 단지 반-보강성이기 때문에 흠크 실리카의 경우에 비해 더 높은 부하량을 사용할 필요가 있다. 반면, 실리카에 비해 더 저렴한 하이드록시아파타이트의 비용으로 인해, 최종 생성물을 위한 적절한 수준의 경제적 이점을 얻고자 다량의 하이드록시아파타이트를 사용할 필요가 없다. 바람직하게, 오가노폴리실록산에 대한 처리된 하이드록시아파타이트의 비율은 1:2 내지 2:1이다. 따라서, 흠크 실리카를 사용하지 않고서, 예를 들면 오가노폴리실록산(예: 폴리실록산 검) 100중량부 중에 약 100중량부의 하이드록시아파타이트를 사용할 수 있다.
- [0078] 이에 의해, 흠크 실리카를 포함하는 피니쉬된 조성물과 동일한 수준의 기계적 특성들이 수득될 수 있다. 또한, 흠크 실리카를 사용하지 않는다는 것은 가열이 필요하지 않고, 전체의 배합 과정을 단일 혼합기에서 수행할 수 있음을 의미한다. 추가로, 하이드록시아파타이트의 혼입 시간이 흠크 실리카에 비해 더 빠르기 때문에 더 신속한 처리를 통해 혼합기 용량이 증가된다. 마지막으로, 하이드록시아파타이트는 흠크 실리카보다 훨씬 더 높은 벌크 밀도를 가져 취급 및 저장의 용이성이 상당히 개선된다.
- [0079] 이들 피니쉬된 하이드록시아파타이트 함유 실리콘 고무 조성물은 실리콘 프로파일 압출물, 와이어 및 케이블 피복물, 글레이징(glazing) 및 건축 가스켓(gasket)과 같은 적용에서 유용하다. 특정한 예로는 원도우 글레이징 가스켓, 플레넘(plenum) 또는 안전 케이블 시딩(sheathing) 피복과 같은 와이어 및 케이블, 이중 글레이징 스페이서(spacer) 가스켓에서의 당해 생성물의 용도가 포함된다. 이의 용도와 관련된 유일한 요건은 피니쉬된 조성물이 특정 적용에 허용되는 것과 대체로 동등한 특성 프로파일을 갖는 것이다. 본 발명의 조성물은 적합한 발포제를 첨가하여 실리콘 고무 스판지를 제조하는 데에도 사용될 수 있다. 임의의 적합한 발포제가 사용될 수 있다. 수득된 생성물은 절연 글레이징 스페이서 가스켓의 제조에 특히 유용하다.
- [0080] 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해 하기 실시예를 기재한다.
- [0081] 본원에 사용된 바와 같이, 실온의 용어는 20 내지 25°C의 보통의 주위 온도를 의미한다. 모든 점도는 달리 언급이 없다면 25°C에서 측정된다. 실시예에서 사용되는 하이드록시아파타이트는 칼슘 하이드록시아파타이트이다.
- [0082] 경도는 장치 및 시험 공정에 대한 인증 규격인 미국 재료 시험 협회 규격 ASTM D2240에 기술된 경도계를 사용하여, 고무, 플라스틱 및 다른 비금속성 재료의 경도 측정을 위한 국제 표준에 따라서 측정하였다.

- [0083] 실시예
- [0084] 처리된 하이드록시아파타이트의 제조
- [0085]  $5\mu\text{m}$ 의 입자 크기 및  $63\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 하이드록시아파타이트를 통상의 가정용 식품 혼합기의 혼합 용기에 넣었다. 이어서, 선택된 처리제를 혼합 용기에 충분한 양으로 도입하여 원하는 수준의 하이드록시아파타이트 표면 처리를 수득하였다. 혼합기가 블레이드와 용기 측벽에 붙은 남은 재료를 긁어내면서 10분간 작동하도록 두었다. 시료를 15분간 더 혼합한 후, 혼합 용기의 내용물을 금속 트레이로 옮기고, 최소 12시간 동안  $120^\circ\text{C}$ 의 공기 순환 오븐에 넣어두었다.
- [0086] 이어서, 먼저 하기 공정 A 또는 B를 통해 충합체/충전제 기재를 제조하여 본 발명에 따른 조성물을 제조하였다.
- [0087] 배합 - 공정 A
- [0088] 상기된 바와 같이 제조된 처리된 충전제를 브라벤더(Brabender) 내부 혼합기를 사용하여 선택된 폴리디메틸실록산 중합체(PDMS)와 혼합하였다. 모든 경우에 사용되는 혼합 공정은 동일하였다. 당해 공정에 따르면, 혼합기 블레이드를 최대 속도로 회전하도록 개시시키고, 필요한 양의 PDMS를 혼합기에 넣고, 필요한 양의 처리된 충전제를 혼합기에 첨가하고, 하이드록시아파타이트의 첨가가 완료되면 혼합기를 30분간 더 작동하도록 두었다. 하이드록시아파타이트와 PDMS의 양을 용적으로 산출(PDMS의 밀도를  $1.0\text{g/cm}^3$  및 처리된 하이드록시아파타이트의 밀도를  $3.08\text{g/cm}^3$ 로 추정)하여 혼합기의 충전 수준을 일정하게 유지시켰다.
- [0089] 배합 - 공정 B
- [0090] 상기된 바와 같이 제조된 처리된 충전제를 윙크워스(Winkworth) 내부 z-블레이드 혼합기를 사용하여 선택된 폴리디메틸실록산 중합체(PDMS)와 혼합하였다. 필요한 양의 PDMS를 혼합기에 넣고, 처리된 충전제를 필요한 양이 모두 첨가될 때까지 혼합 기간 전체에 걸쳐 일정한 간격으로 첨가하였다. 처리된 충전제의 각 첨가 단계 후에는 추가의 충전제를 첨가하기 전에 혼합물이 균일한지를 확인하였다. 충전제의 최종 첨가 후, 혼합기를 30분간 더 작동하도록 두었다. 상기 공정 A에서와 동일한 방법으로 하이드록시아파타이트와 PDMS의 양을 용적으로 산출하여 혼합기의 충전 수준을 일정하게 유지시켰다.
- [0091] 화합물의 시험
- [0092] 수득된 기재들을 2-롤 밀에서 적합한 경화제와 혼합하였다. 이어서, 화합물들을 아래에 설명된 경화 프로그램을 사용하여 적합한 금형에서 열과 압력을 가해 가교결합 및/또는 경화시켜서 시험 시트들을 수득하였다.
- [0093] 실시예 1 - 처리되지 않은 하이드록시아파타이트
- [0094] 상기된 바와 같은 각각의 충전제 30부를,
- [0095] a) 평균 중합도(DP)가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단 디메틸실록산-메틸비닐실록산 공중합체(메틸비닐실록산 단위에 대한 디메틸실록산 단위의 몰비는 99.82:0.18임) 35중량부, 및
- [0096] b) 평균 DP가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산 35중량부와 혼합하였다.
- [0097] 생성된 실리콘 고무 조성물을,
- [0098] (i) 겸(b) 중에 분산된 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드(50중량%)의 혼합물 100부당 1.2부로 가황화하고, 2MPa의 압력하에  $116^\circ\text{C}$ 에서 5분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성한 후,  $200^\circ\text{C}$ 의 열-순환 타입 오븐에 4시간 동안 넣어두었다.
- [0099] (ii) 겸(b) 중에 분산된 2,5-비스-(3급-부틸 페옥시)-2,5-디메틸헥산(50중량%)의 혼합물 100g당 1.0부로 가황화하고, 2MPa의 압력하에  $170^\circ\text{C}$ 에서 10분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성하였다.
- [0100] (iii) 백악 중에 분산된 디쿠밀 페옥사이드(50중량%)의 혼합물 100g당 1.5부로 가황화하고, 2MPa의 압력하에  $170^\circ\text{C}$ 에서 10분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성하였다.
- [0101] 상이한 경화제를 사용하여 조성물을 경화했을 때 상이한 성공 정도가 얻어졌다. 미처리된 하이드록시아파타이트는 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드(50중량%)의 경화를 방해했고, 다른 경화제들을 사용한 경우 약간의 경화가 나타났지만, 수득된 탄성체 생성물의 물리적 특성들은 하기 표 1에서 보듯이 불충분하였다.

## 표 1

미처리된 하이드록시아파타이트를 포함하는 조성물의 물리적 특성

특성	2,4-디클로로벤조일 페옥사이드	2,5-비스-(3급-부틸 페옥시)-2,5- 디메틸헥산	디쿠밀 페옥사이드
경도계(쇼어 A)	DNC	44.4	45.9
신장율 (%)	DNC	469	404
인장 강도 (Mpa)	DNC	1.14	1.38

DNC = 경화되지 않았음

[0102]

실시예 2 - 처리된 하이드록시아파타이트

[0104]

25°C에서 20mPa.s의 점도를 갖는 트리메틸실릴 말단 메틸 하이드로겐 실록산 처리된 하이드록시아파타이트(5% 처리 수준) 50중량부를 상기 공정 A에 설명된 바와 같이 제조하고, 배합 공정 B에 설명된 바와 같이,

[0105]

a) 평균 DP가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단 디메틸실록산-메틸비닐실록산 공중합체(메틸비닐실록산 단위에 대한 디메틸실록산 단위의 몰비는 99.82:0.18임) 25중량부, 및

[0106]

b) 평균 DP가 7,000인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산(분자 쇄의 양쪽 말단이 모두 디메틸비닐실록시 그룹으로 차단됨) 25중량부와 혼합하였다.

[0107]

생성된 실리콘 고무 조성물을,

[0108]

a) 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드(50중량%) 및 상기 검(b)의 혼합물 100g당 1.2부로 가황화하고, 2MPa의 압력 하에 116°C에서 5분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성한 후, 200°C의 열-순환 타입 오븐에 4시간 동안 넣어두었다.

[0109]

b) 2,5-비스-(3급-부틸 페옥시)-2,5-디메틸헥산(45%) 및 상기 검(b) 100g당 1.0부로 가황화하고, 2MPa의 압력 하에 170°C에서 10분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성하였다.

[0110]

c) 백악 중에 분산된 디쿠밀 페옥사이드(40%) 100g당 1.5부로 가황화하고, 2MPa의 압력하에 170°C에서 10분간 프레스 성형하여 두께 2mm의 실리콘 고무 시트를 형성하였다.

[0111]

생성된 시트로부터 표본을 잘라내어 기계적 특성들을 측정하였다. 인장 및 신장율은 DIN 53 504로 측정하였다. 경도계(쇼어 A)는 ASTM D2240에 따라 측정하였다. 하이드록시아파타이트를 처리하지 않은 경우와 달리, 처리된 하이드록시아파타이트를 사용한 경우에는 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드 경화제가 본 발명에 따른 조성물을 성공적으로 경화시켰음을 알 수 있다. 2,5-비스-(3급-부틸 페옥시)-2,5-디메틸헥산 페옥사이드는 물리적 시험에 적합한 경화 표본을 제공하였다. 디쿠밀 페옥사이드는 물리적 시험에 적합한 경화 표본을 제공하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

## 표 2

실시예 2에 설명된 바와 같이 트리메틸실릴 말단 메틸 하이드로겐 실록산 처리된  
하이드록시아파타이트를 사용하여 제조된 탄성체의 물리적 특성

특성	2,4-디클로로벤조일 페옥사이드(2,4 DCL)	2,5-비스-(3급-부틸 페옥시)-2,5- 디메틸헥산 (DHBP)	디쿠밀 페옥사이드 (DCP)
경도계(쇼어 A)	55.8	57.2	57.7
신장율 (%)	268.9	264	254
인장 강도 (Mpa)	5.25	5.22	4.9

[0112]

[0113] 인장 강도 결과가 상당히 개선되어, 상기된 바와 같은 통상적으로 사용되는 보강성 충전제 없이 각각의 경화 실리콘 탄성체에 적합한 수준의 보강이 제공된다는 것을 주목해야 한다.

[0114] 이 사실은 상기 실시예 1 및 2에 설명된 바와 같이 제조된 미처리된 하이드록시아파타이트 및 처리된 하이드록시아파타이트를 사용한 경화 탄성체들의 200°C에서의 열 노화 결과로부터 확인된다. 인장 강도 및 신장율에 대한 결과를 상기 표 1 및 2에 표시된 노화되지 않은 출발 값으로부터 표시된 기간 후에 달라진 백분율 값(%)으로서 표 3에 기재한다. 표 3에서 U는 미처리된 하이드록시아파타이트를 사용하여 제조된 조성물(실시예 1)을 나타내고, T는 처리된 하이드록시아파타이트를 사용하여 제조된 조성물(실시예 2)을 나타낸다.

### 표 3

미처리된 하이드록시아파타이트 및 처리된 하이드록시아파타이트를 사용한 노화 결과의 비교

특성	시간 (시간)	경화제					
		2,4DCL		DHBP		DCP	
		U %	T %	U %	T %	U %	T %
신장율	72	DNC	-9	-55	-5	-53	-8
	168	DNC	-12	-69	-19	-58	-27
	240	DNC	-38	-85	-37	-82	-51
인장 강도	72	DNC	0	+125	-16	+101	-8
	188	DNC	-21	+25	-31	+19	-28
	240	DNC	-39	+28	-43	+20	-40

DNC = 경화되지 않았음

[0115]

[0116] 미처리된 하이드록시아파타이트를 함유하는 조성물의 경우 노화시 인장 강도 결과가 개선되었으나, 초기 값이 사용불가능할 정도로 열등하고, 심지어 노화시 개선되더라도, 놀랍게도 사용에 적합한 탄성체 생성물을 제공하지 못했음에 주목해야 한다.