



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052872
(43) 공개일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/56 (2006.01) C08K 5/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7001635
(22) 출원일자(국제) 2018년07월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/041226
(87) 국제공개번호 WO 2019/018147
국제공개일자 2019년01월24일
(30) 우선권주장
62/534,406 2017년07월19일 미국(US)

(71) 출원인
아반토 퍼포먼스 머티리얼즈, 엘엘씨
미국, 펜실베이니아 18034, 센터 밸리, 스위트 200,
코퍼레이트 파크웨이 3477
(72) 발명자
리우, 지안후아
미국, 캘리포니아 93012, 캐머털로, 비아 아씨안
도 4677
달루치오, 제임스, 루크
미국, 캘리포니아 93041, 포트 와이니미, 하보라
이즈 라인 456
램버트, 제임스, 마이클
미국, 버지니아 23059, 글렌 앨런, 트리뷴 드라이
브 11001
(74) 대리인
김순웅

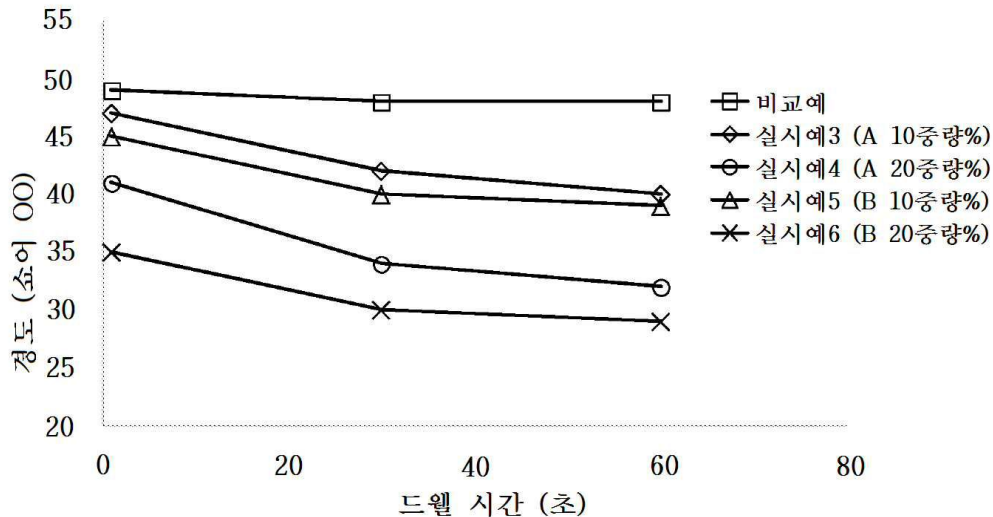
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 동적 공유 폴리실록산을 포함하는 경화성 유기폴리실록산 조성물.

(57) 요약

경화 시, 적응형 탄성중합체성 및 점성 특성을 가지는 실리콘 고무를 생성하는 동적 공유 유기폴리실록산을 포함하는 경화성 유기폴리실록산 조성물이 청구된다. 상기 실리콘은 탄성중합체 또는 발포고무(foam) 일 수 있다. 실리콘 고무의 제조방법 및 경화된 적응형 점탄성 실리콘 고무 조성물로 제조된 성형품이 또한 청구된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 77/12 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C08G 77/56 (2013.01)

C08K 5/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

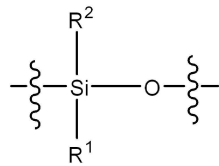
경화 시, 적응형 탄성중합체성 및 점성 특성을 가지는 실리콘을 생성하는 동적 공유 유기폴리실록산을 포함하는 경화성 유기폴리실록산 조성물로서, 상기 경화성 유기폴리실록산 조성물은

- (a) 분자당 평균 두 개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 알케닐-함유 유기폴리실록산;
- (b) 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산;
- (c) 동적 공유 유기폴리실록산, 여기서, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 갖는 유기폴리실록산임;
- 및
- (d) 금속 착물 촉매;를 포함하는 것인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

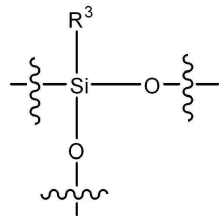
청구항 2

제1항에 있어서, 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 독립적으로 총 1-10,000 단위의 하기 화학식 I, II, 및 III을 포함하는 경화성 유기폴리실록산 조성물:

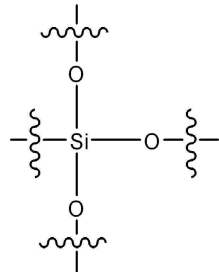
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



식 중에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고;

알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖고;

시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고;

각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테르이고;

시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및

페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시임.

청구항 3

제1항에 있어서, 알케닐-함유 유기폴리실록산은 알케닐-말단 유기폴리실록산, 알케닐-펜던트 유기폴리실록산 또는 이들의 조합인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 수소화물-함유 유기폴리실록산은 수소화물-말단 유기폴리실록산, 수소화물-펜던트 유기폴리실록산 또는 이들의 조합인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 동적 공유 유기폴리실록산 조성물은 이민류, 아실 히드라존류, 보로네이트 에스테르류, 알콕시 아민류, 및 이들의 조합을 포함하는 것인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 동적 공유 유기폴리실록산은 보로네이트 에스테르 류인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 금속 착물 촉매는 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 금속 착물 촉매는 Pt 착물 촉매인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, Pt 착물 촉매는 카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst) 또는 슈파이에르 촉매(Speier's catalyst)인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 조성물은 충전제 및 처리제를 추가로 포함하는 것인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 조성물은 발포제, 계면활성제 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는 것인, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 실라놀-말단이 아닌, 경화성 유기폴리실록산 조성물.

청구항 13

(a) 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 라디칼을 가지는 알케닐-함유 유기폴리실록산; (b) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산; (c) 동적 공유 유기폴리실록산, 여기서, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 갖는 유기폴리실록산임; 및 (d) 혼합물을 형성하기 위한 금속 착물 촉매를 배합하는 단계; 및

실리콘 고무 조성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 혼합물을 경화시키는 단계;를 포함하는 실리콘 고무 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 바람직한 경화 온도는 약 70℃ 내지 약 150℃인, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 동적 공유 유기폴리실록산은 이민류, 아실 히드라존류, 보로네이트 에스테르류, 알콕시 아민류 및 이들의 조합을 포함하는 것인, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 금속 착물 촉매는 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 금속 착물 촉매는 Pt 착물 촉매인, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, Pt 착물 촉매는 카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst) 또는 슈파이에르 촉매(Speier's catalyst)인, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 충전제 및 처리제가 배합하는 단계 동안 혼합물에 첨가되는 것인, 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 발포제, 계면활성제 또는 이들의 조합이 배합하는 단계 동안 혼합물에 첨가되는 것인, 방법.

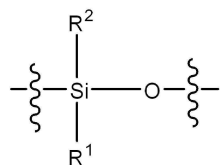
청구항 21

제13항에 있어서, 경화시키는 단계 전에 혼합물을 몰드에 배치하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

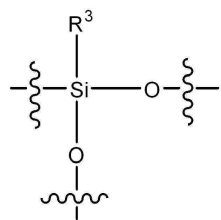
청구항 22

- (a) 분자당 평균 두 개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 알케닐-함유 유기폴리실록산;
- (b) 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산;
- (c) 동적 공유 유기폴리실록산, 여기서, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 갖는 유기폴리실록산임; 및
- (d) 금속 착물 촉매;의 반응 생성물을 포함하는 경화된 실리콘 고무 조성물을 포함하는 성형품으로서, 상기 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 독립적으로 총 1-10,000 단위의 하기 화학식 I, II, 및 III을 포함하고

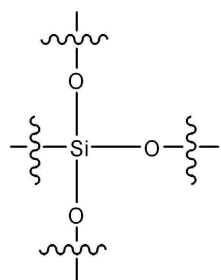
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



식 중에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고;

알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖고;

시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고;

각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테르이고;

시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및

페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시인, 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2017년 7월 19일에 출원된 미국 가출원 일련번호 62/534,406의 우선을 주장하며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0002] 동적 공유 결합에 의해 구성되는 동적 공유 중합체는 이들의 독특한 화학적 물리적 및 기계적 특성으로 인해 많은 관심을 끌었다. Accounts of Chemical Research 2017, 50, 376-386 참조. 정적 및 비가역적인 고전적인 공유 결합과는 달리, 동적 공유 결합은 가역적 및 반응성이며, 따라서 자기-치유, 자극-반응, 형상 기억 및 조정 가능한 기계적 및 점탄성 특성과 같은 적응형 특성을 가지는 동적 공유 중합체를 제공한다. Macromolecules 2015, 48, 2098-2106 참조. 이민류, 아실 히드라존류, 보로네이트 에스테르 및 알콕시 아민류와 같은 전형적인 동적 공유 결합이 보고되었으며, 상이한 유형의 동적 공유 중합체를 구성하는데 이용된다. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2016, 54, 3551-3557 참조.

[0003] 실리콘 고무 조성물은 생체적합성, 열적 및 화학적 안정성, 난연성 및 저온 유연성과 같은 장점으로 인해 산업, 특히 헬스케어, 의료용 임플란트, 전자, 항공 우주 및 방위 분야에서 방대한 응용을 갖는다. 이들 장점은 실리콘 고무를 탄소계 고무로부터 특색있게 만들고, 주로 유기폴리실록산 골격의 화학구조 및 실리콘 고무에서 이로 제조된 가교 네트워크로부터 유래된다. 유사하게, 탄소계 골격을 가지는 동적 공유 중합체와 비교하여 유기폴리실록산을 가지는 동적 공유 중합체는 상기 언급된 적응형 특성 뿐만 아니라 우수한 화학적 및 물리적 특성 양쪽

모두 갖는다.

[0004] 동적 공유 유기폴리실록산을 실리콘 고무 조성물에 포함시키는 것은 독특한 장점을 갖는 새로운 조성물을 제공한다. 첫째, 이들은 여전히 실리콘 고무의 장점을 유지하는 전실리콘계(all-silicone-based) 조성물이다. 둘째, 새로운 조성물은 두 가지 주요 성분이 있다. 하나는 탄성, 경도 및 인장력과 같은 기본적인 물리적 특성을 제공하는 실리콘 고무 성분이고; 다른 하나는 자가-치유, 자극-응답성 및 조정가능한 점성 특성과 같은 적응형 특성을 제공하는 동적 공유 실록산 중합체이다. 조정가능한 시간에 이완(relax)시켜 부과된 응력 및 영향을 제거할 수 있는 것을 의미하는 적응형 점탄성(adaptive viscoelasticity)과 같은 독특한 특성은, 실리콘 고무 성분과 동적 공유 유기폴리실록산의 분자 구조 및 비율을 조정하여 달성할 수 있고, 결과적으로 조성물은 에너지 흡수 및 내충격성 재료로서, 특히, 헬스케어 및 의료 임플란트 응용분야에서 사용될 때, 우수한 후보가 되도록 한다. 유사한 물질의 일부 상업적으로 가능한 버전은 생체 적합성 및 난연성 특성이 없는 탄화수소계 제품이다. 이러한 제품은 생체 적합성이 요구되는 의료 기기 또는 임플란트, 또는 내화성(fire resistance) 및 연기 및 화재의 확산을 제한하는 능력이 요구되는 고온 환경에서 사용하기에 적합하지 않다.

[0005] 따라서, 동적 공유 유기폴리실록산을 포함하는 새로운 실리콘 고무가 요구되며, 이는 용이하게 가공될 수 있고, 조절가능하고, 생체 적합하고, 난연성이며, 적응형 점탄성을 갖는다.

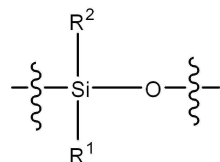
발명의 내용

[0006] 본 발명자들은 용이하게 제조되고 생체적합성, 난연성, 에너지 흡수성, 내충격성 및 형상 기억을 가지고 자가-접착하는 새로운 점탄성 실리콘 고무를 발견하였다.

[0007] 경화 시, 적응형 탄성중합체성 및 점성 특성을 가지는 실리콘을 생성하는 동적 공유 유기폴리실록산을 포함하는 경화성 유기폴리실록산 조성물이 청구된다. 상기 경화성 유기폴리실록산 조성물은 (a) 분자당 평균 두 개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 알케닐-함유 유기폴리실록산; (b) 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산; (c) 동적 공유 유기폴리실록산, (여기서, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 갖는 유기폴리실록산임); 및 (d) 금속 착물 촉매;를 포함한다.

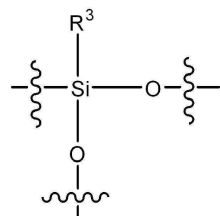
[0008] 바람직하게는, 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 독립적으로 총 1-10,000 단위의 하기 화학식 I, II, 및 III을 포함한다:

[0009] [화학식 I]



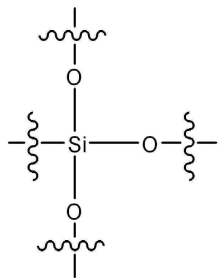
[0010]

[0011] [화학식 II]



[0012]

[0013] [화학식 III]



[0014]

[0015] 화학식 I, II, 및 III 중에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고; 알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖고; 시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고; 각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고; 알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테르이고; 시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및 페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시이다.

[0016] 알케닐-함유 유기폴리실록산은 알케닐-말단 유기폴리실록산, 알케닐-펜던트 유기폴리실록산 또는 이들의 조합이다. 수소화물-함유 유기폴리실록산은 수소화물-말단 유기폴리실록산, 수소화물-펜던트 유기폴리실록산 또는 이들의 조합이다.

[0017] 팽창성 물질은 이민류, 아실 히드라존류, 보로네이트 에스테르류, 알콕시 아민류, 및 이들의 조합을 포함한다. 금속 착물 촉매는 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직한 금속 착물 촉매는 카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst) 또는 슈파이어 촉매(Speier's catalyst)와 같은 Pt 착물이다.

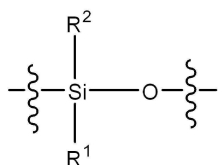
[0018] 상기 조성물은 충전제 및 처리제를 추가로 포함할 수 있다. 다른 선택적인 성분은 발포제, 계면활성제 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0019] 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 바람직하게는 실라놀-말단이 아니다.

[0020] 본 발명의 다른 측면은, 전술한 경화성 유기폴리실록산 조성물을 배합하고 및 실리콘 고무 조성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 혼합물을 경화시키는 단계를 포함하는 실리콘 고무 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 바람직한 경화 온도는 약 70 °C 내지 약 150 °C이다. 바람직한 실시 형태에서, 경화시키는 단계 전에 혼합물을 몰드(mold)에 배치한다.

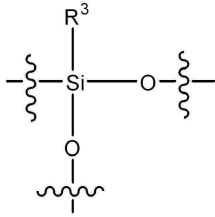
[0021] 본 발명의 다른 측면은, (a) 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 라디칼을 가지는 알케닐-함유 유기폴리실록산; (b) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산; (c) 동적 공유 유기폴리실록산 (여기서, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 갖는 유기폴리실록산임); 및 (d) 금속 착물 촉매의 반응 생성물을 포함하는 경화된 실리콘 고무 조성물을 포함하는 성형품에 관한 것이며; 상기 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 독립적으로 총 1-10,000 단위의 하기 화학식 I, II, 및 III을 포함한다:

[0022] [화학식 I]



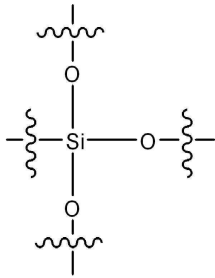
[0023]

[0024] [화학식 II]



[0025]

[0026] [화학식 III]



[0027]

[0028] 및,

[0029] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고; 알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖고; 시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고; 각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고; 알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테리이고; 시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및 페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 다양한 경화성 디메틸 실리콘 조성물(y-축)의 타입 00 듀로미터(Type 00 durometer) 경도 대 초 단위에서 드웰 시간 (x-축)의 비교를 나타내는 그래프이다. 비교된 조성물은 비교예 (실시에 2에서 제조된 대조군 MED 4901), 실시에 3의 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 10 중량%, 실시에 4의 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 20 중량%, 실시에 5의 동적 공유 폴리디메틸실록산 B 10 중량% 및 실시에 6의 동적 공유 폴리디메틸실록산 B 20 중량%를 포함한다. 도면의 데이터 포인트는 표 1 및 실시에 6에 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

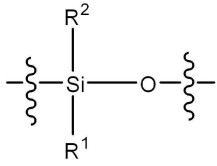
[0031] 본 발명의 일 측면은 경화성 탄성중합체성 및 점성 특성을 가지는 실리콘 고무를 생성하는 경화성 유기폴리실록산 조성물에 관한 것이다. 상기 실리콘은 탄성중합체 또는 발포 고무(foam)의 형태일 수 있다.

[0032] 경화성 유기폴리실록산 조성물은 다음 반응 성분을 포함한다: (a) 분자당 평균 두 개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 알케닐-함유 유기폴리실록산; (b) 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산; (c) 동적 공유 유기폴리실록산; 및 (d) 금속 착물 촉매.

[0033] 다른 실시 형태에서, 경화성 유기폴리실록산 조성물은 다음 반응 성분을 포함한다: (a) 분자당 평균 두 개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 알케닐-함유 유기폴리실록산; (b) 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산; (c) 팽창성 물질; 및 (d) 금속 착물 촉매.

[0034] 알케닐-함유 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 선형 또는 분지형일 수 있다. 선형 유기폴리실록산은 1-10,000 단위의 하기 화학식 I을 포함할 수 있다.

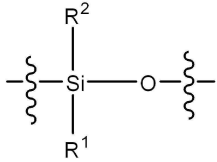
[0035] [화학식 I]



[0036]

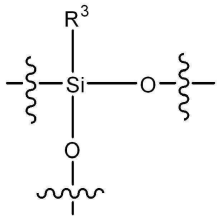
[0037] 분지형 유기폴리실록산은 총 1-10,000 단위의 하기 화학식 I, II, 및 III을 포함할 수 있으며, 여기서 하나 이상의 단위는 하기 화학식 II 또는 III이다.

[0038] [화학식 I]



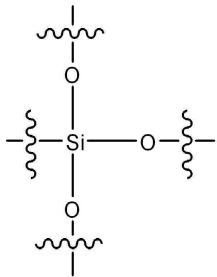
[0039]

[0040] [화학식 II]



[0041]

[0042] [화학식 III]



[0043]

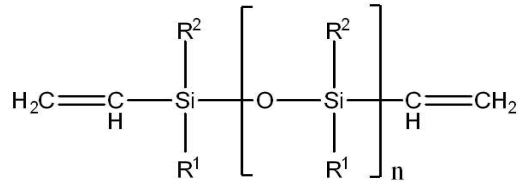
[0044] 단위는 유기폴리실록산을 구성하는 단량체를 의미한다. 분지형 유기폴리실록산은 1과 10,000 사이 어딘가의 총 단위의 화학식 I, II, 및 III을 포함할 수 있다. 상기 단위는 분지형 유기폴리실록산을 형성하기 위하여 임의의 화학적으로 안정한 방식으로 조합 및 배열될 수 있다.

[0045] 반응 성분 (a)의 경우, 알케닐-함유 유기폴리실록산은 분자당 평균 두개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는다. 상기 알케닐 라디칼은 화학식 $-(\text{R}^4)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ 로 표시될 수 있으며, 식 중에서 R^4 는 C_{1-12} 알킬이고, x는 0 또는 1이다. 바람직한 알케닐은 비닐 기(식 중에서 x=0)이다. 상기 평균은 모든 알케닐-함유 유기폴리실록산에서의 알케닐 라디칼의 총 수를 알케닐-함유 유기폴리실록산의 총 수로 나눈 값이다.

[0046] R^1 , R^2 및 R^3 라디칼의 바람직한 예는 알킬 기, 바람직하게 CH_3 , C_2H_5 및 C_6H_{13} , 시클로헥실과 같은 시클로알리파틱(cycloaliphatic) 기, 페닐 및 자일릴과 같은 아릴 기를 포함한다. 바람직한 할로겐화된 탄화수소(hydrocarbon) 라디칼은 화학식 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (식 중에서, n은 1 내지 10임), 예를 들어, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 를 갖는다. 바람직한 라디칼은 3,3,3-트리플루오로프로필 기이다. 특히 바람직한 라디칼은 메틸, 페닐 및 3,3,3-트리플루오로프로필을 포함한다.

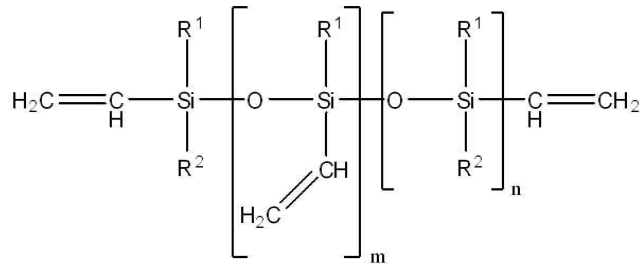
[0047] 또한, 전술한 선형 및 분지형 유기폴리실록산은 알케닐-말단, 알케닐-펜던트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 알케닐 말단 유기폴리실록산 및 알케닐-말단과 알케닐-펜던트가 조합된 유기폴리실록산 양쪽 모두의 일부

실시예가 하기에 제시되어 있다.



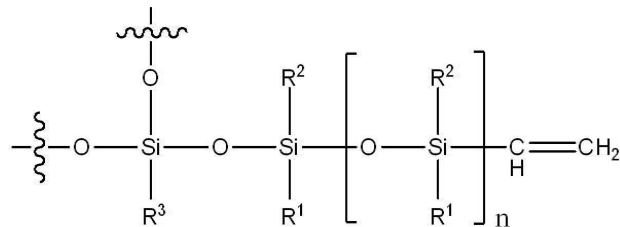
[0048]

[0049] 알케닐-말단 선형 유기폴리실록산, 식 중에서 $n = 1-10,000$ 단위



[0050]

[0051] 알케닐-펜던트 및 알케닐-말단 분지형 유기폴리실록산, 식 중에서 $m > 0$ 및 $m+n = 1-10,000$ 단위

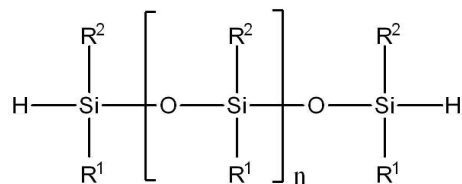


[0052]

[0053] 알케닐-말단 분지형 유기폴리실록산, 식 중에서, $n = 1-10,000$ 단위

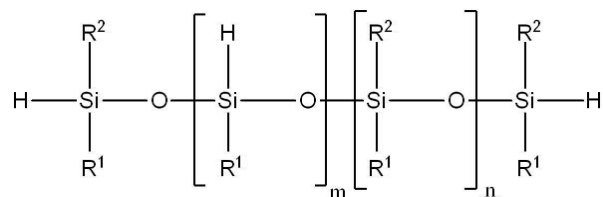
[0054] 반응 성분 (b)의 경우, 전술한 분자당 평균 두 개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 수소화물-함유 유기폴리실록산, 상기 선형 및 분지형 유기폴리실록산은 수소화물-말단, 수소화물-펜던트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 평균은 모든 수소화물 함유 유기폴리실록산에서의 규소-결합 수소 원자의 총 수를 수소화물-함유 유기폴리실록산의 총 수로 나눈 값이다.

[0055] 수소화물-말단 유기폴리실록산 및 수소화물-말단과 수소화물-펜던트가 조합된 유기폴리실록산 양쪽 모두의 일부 실시예가 하기에 제시되어 있다.



[0056]

[0057] 수소화물-말단 선형 유기폴리실록산, 식 중에서 $n = 1-10,000$ 단위



[0058]

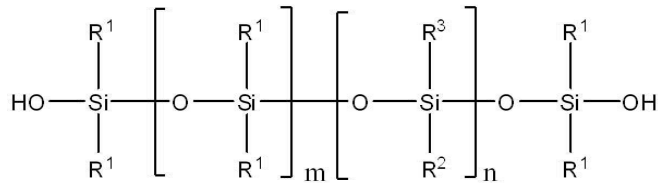
[0059] 수소화물-펜던트 및 수소화물-말단 분지형 유기폴리실록산, 식 중에서 $m > 0$ 및 $m+n = 1-10,000$ 단위

[0060] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐이다. 독립적으로는 R^1 , R^2 및 R^3 이 유닛 내에서 및 유닛마다 동일하거나 또는 상이할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 한 단위에서 R^1 은 메틸일 수 있

고, R^2 는 페닐일 수 있고, 그리고 R^3 은 에틸일 수 있고, 다른 단위에서 R^1 및 R^2 은 페닐일 수 있고 그리고, R^3 은 메틸일 수 있다.

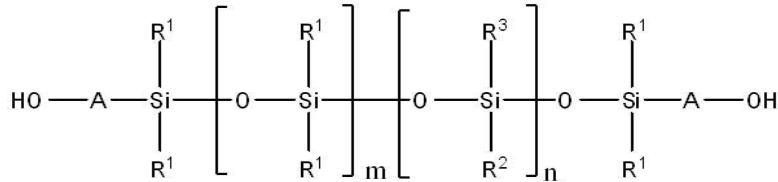
- [0061] 알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖는다. 따라서, 알킬 기는 단일, 이중 또는 삼중 결합을 포함할 수 있다.
- [0062] 적합한 직쇄형, 포화된 알킬 기의 일부 예는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *n*-부틸, *n*-펜틸, *n*-헥실 기 및 도데실을 포함한다. 바람직한 직쇄형, 포화 알킬 기는 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0063] 적합한 분지형, 포화된 알킬 기의 일부 예는 이소-프로필, 이소-부틸, sec-부틸, t-부틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸(이소펜틸), 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필(네오펜틸), 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸 기 및 2-메틸,5-에틸데실을 포함한다. 바람직한 분지형, 포화된 알킬 기는 이소-프로필 및 t-부틸을 포함한다.
- [0064] 불포화된 알킬 기의 일부 예는 에테닐, 에티닐, 프로페닐, 프로파질, 이소프로페닐, 크로틸(crotyl), 1-헥세닐 및 1-옥테닐을 포함한다.
- [0065] 시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이다. 탄소고리의 알킬 기의 일부 예는 시클로부타닐, 시클로펜타닐, 시클로헥사닐 및 시클로헵타닐을 포함한다.
- [0066] 각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테르이다. 알킬 치환기가 에테르인 경우, 알킬 사슬 내의 탄소 원자 중의 하나가 -O- 기로 대체되고, -O- 기는 양쪽 측면이 탄소 원자에 부착된다(즉, -C-O-C-). 시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이다. 페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시이다. 알콕시 기는 -OR⁴로 표시되며, 식 중에서 R⁴는 C₁₋₁₂알킬이다.
- [0067] R¹, R² 및 R³ 라디칼의 바람직한 예는 알킬 기, 바람직하게 CH₃, C₂H₅ 및 C₆H₁₃, 시클로헥실과 같은 시클로알리파틱 기, 페닐 및 자일릴과 같은 아릴 기를 포함한다. 바람직한 할로젠화된 탄화수소(hydrocarbon) 라디칼은 화학식 C_nF_{2n+1}CH₂CH₂- (식 중에서, n은 1 내지 10임), 예를 들어, CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂- 및 C₆F₁₃CH₂CH₂-를 갖는다. 바람직한 라디칼은 3,3,3-트리플루오로프로필 기이다. 특히 바람직한 라디칼은 메틸, 페닐 및 3,3,3-트리플루오로프로필을 포함한다.
- [0068] 반응 성분 (a)는 25 °C에서 약 1 내지 1,000,000 센티포아즈(cP)의 범위 내의, 25 °C에서 바람직하게 약 100 내지 100,000 cP 및 보다 바람직하게는 약 5,000 내지 50,000 cP의 점도를 갖는다. 반응 성분 (b)는 25 °C에서 약 1 내지 100,000 센티포아즈(cP)의 범위 내의, 25 °C에서 바람직하게 약 1 내지 5,000 cP 및 보다 바람직하게 5 내지 1,000 cP의 점도를 갖는다.
- [0069] 반응 성분 (b)에서의 규소-결합된 수소 원자 대 반응 성분 (a)에서의 규소-결합 알케닐 기의 몰비는 대략적으로 약 0.3 내지 10, 바람직하게 0.8 내지 6 및 보다 바람직하게 1 내지 4이다.
- [0070] 일 실시 형태에서, 반응 성분 (c)가 동적 공유 유기폴리실록산일 때, 동적 공유 유기폴리실록산은 동적 공유 결합을 포함하는 유기폴리실록산이다. 동적 공유 결합은 평형 제어 하에서 가역적으로 형성되고 파괴될 수 있는 능력을 가지며, 교환은 밀리 초(millisecons)에서 분 스케일로 결합 수명 시간을 의미하는 충분히 빠른 것이어야 한다.
- [0071] 동적 공유 결합의 예에는 이민류, 아실 히드라존류, 보로네이트 에스테르류, 알콕시 아민류를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 보로네이트 에스테르인 것이 바람직하다. 보로네이트 에스테르 함유 동적 공유 유기폴리실록산은 히드록실-함유 유기폴리실록산을 보론-함유 화합물과 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 보로네이트 에스테르는 히드록실-함유 유기폴리실록산을 보론-함유 화합물과 중합시킴으로써 동적 공유 유기폴리실록산을 형성하는 바람직한 동적 공유 결합이다. 생성된 동적 공유 유기폴리실록산은 선형, 분지형 또는 가교형 구조를 가질 수 있다. 폴리보로유기실록산(Polyboroorganosiloxane)은 동적 공유 유기폴리실록산의 예이다. 유기폴리실록산에서 상기 히드록실 기는 실라놀, 카비놀 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 전술한 실라놀 기는 실라놀-말단, 실라놀-펜던트 또는 이들의 조합일 수 있다. 전술한 카비놀 기는 카비놀-말단, 카비놀-펜던트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0072] 바람직한 실시 형태에서, 실라놀 말단 유기폴리실록산은 하기 일반식으로 표시된다:



[0073]

[0074] 카비놀 말단 유기폴리실록산은 하기 일반식으로 표시된다:



[0075]

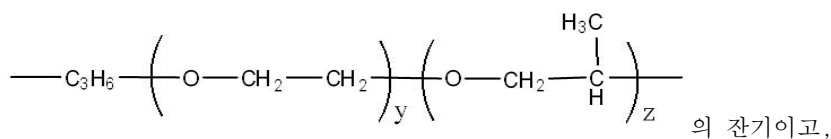
[0076] 문자 m은 0 내지 5000, 바람직하게 평균 값이 50 내지 1000이고; 문자 n은 0 내지 5000, 바람직하게 평균 값이 20 내지 1000이다.

[0077] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고; 알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-12개의 탄소원자를 갖고; 시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고; 각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고; 알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테리이고; 시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및 페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시이다.

[0078] 바람직한 예는 알킬 기, 바람직하게 CH_3 , C_2H_5 및 C_6H_{13} , 시클로헥실과 같은 시클로알리파틱 기, 페닐 및 자일릴과 같은 아릴 기를 포함한다. 바람직한 할로젠화된 탄화수소 라디칼은 화학식 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (식 중에서, n은 1 내지 10임), 예를 들어, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 를 갖는다. 바람직한 라디칼은 3,3,3-트리플루오로프로필 기이다. 특히 바람직한 라디칼은 메틸, 페닐 및 3,3,3-트리플루오로프로필을 포함한다.

[0079] 스페이서 A는

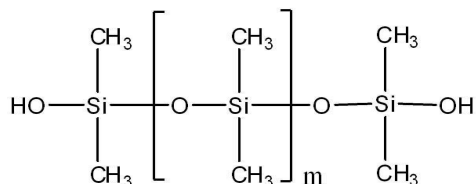
[0080] $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-$ 또는



[0081]

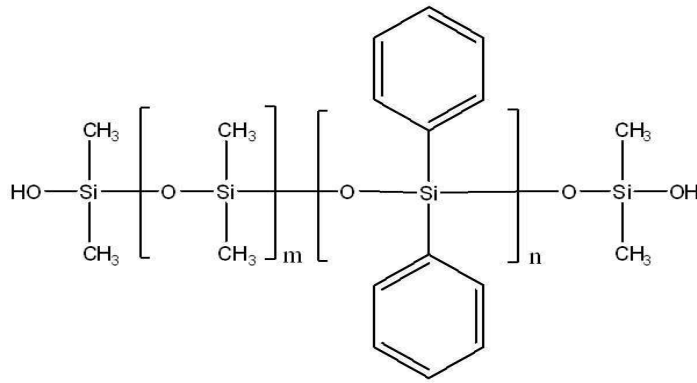
[0082] 식 중에서, x는 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 6 또는 10이고; y 및 z는 0 내지 100의 정수이고, 식 중에서 $y+z \geq 1$ (즉, y 및 z 양쪽이 동시에 0이 될 수 없음).

[0083] 실라놀-말단 유기폴리실록산 및 카비놀-말단 유기폴리실록산의 일부 예가 하기에 제시되어 있다.



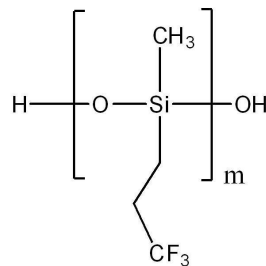
[0084]

[0085] 실라놀-말단 디메틸폴리실록산, 식 중에서 $m = 1-5,000$ 단위



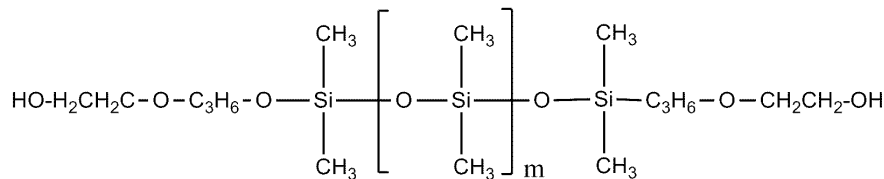
[0086]

[0087] 실라놀 말단 디메틸디페닐폴리실록산, 식 중에서 $m > 0$ 및 $m+n = 1-5,000$ 단위



[0088]

[0089] 실라놀-말단 메틸트리플루오로프로필폴리실록산, 식 중에서 $m = 1-5,000$ 단위



[0090]

[0091] 카비놀-말단 디메틸폴리실록산, 식 중에서 $m = 1-5,000$ 단위

[0092] 보론 화합물은 산화 붕소 (boric oxide), 붕산 (boric acid), 붕산염 (borate) 및 보록신 (boroxine) 일 수 있다. 붕산염이 바람직하다. 붕산염은 단순 붕산염, 가수분해물(hydrolyzed) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0093] 붕산염은 하기 일반식을 갖는다:



[0095] 식 중에서, p 는 0-2의 정수이다. 바람직하게 p 는 0 또는 1이다. R^1 및 R^2 라디칼은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 페닐을 나타내고; 알킬 기는 분지형 또는 비분지형, 포화된 또는 불포화된 것이고, 및 가장 긴 사슬에 1-20개의 탄소원자를 갖고; 시클로알킬 기는 총 5-12개의 고리 구성원을 갖는 탄소고리의, 비융합된, 비방향족 고리 시스템이고; 각각의 알킬, 시클로알킬, 또는 페닐 기는 비치환되거나 또는 임의의 위치에서 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고; 알킬 치환기는 할로, 시클로알킬, 페닐, 히드록실 및 에테르이고; 시클로알킬 치환기는 할로, 알킬, 알콕시, 페닐 및 히드록실이고; 및 페닐 치환기는 알킬 또는 알콕시이다. 바람직한예에서 $R^1 = R^2 =$ 메틸 또는 에틸, $R^1 =$ 페닐 및 $R^2 =$ 메틸 또는 에틸을 포함한다.

[0096] 히드록실-함유 유기폴리실록산과 보론-함유 화합물 사이의 중합 반응은 전형적으로 이들 혼합물을 예를 들어, 상이한 시간 동안 최대 200 °C의 온도에서 가열함으로써 수행된다. 중합에 대한 히드록실-함유 유기폴리실록산과 보론-함유 화합물 사이의 중량비는 10,000 내지 0.1, 바람직하게는 500 내지 5의 범위이다.

[0097] 생성된 동적 공유 유기폴리실록산은 선형, 분지형 또는 가교형 구조를 가질 수 있다. 조성물에서 사용된 동적 공유 유기폴리실록산은 약 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 15 내지

30 중량%의 범위이다.

- [0098] 다른 실시 형태에서, 반응 성분 (c)가 팽창성 물질일 때, 팽창성 물질은 폴리보로유기실록산 및 보론이 알루미늄 또는 티타늄 원자로 치환된 다른 유사한 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 팽창성 특성을 가지는 다른 물질이 또한 사용될 수 있다.
- [0099] 조성물에서 사용된 팽창성 물질은 약 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 30 중량%의 범위이다.
- [0100] 반응 성분 (d)의 경우, 금속 착물 촉매는 하기 금속을 포함할 수 있다: 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir) 및 이들의 조합. 바람직한 금속 착물 촉매는 Pt를 포함한다. 바람직한 Pt 착물은 카르스테드 촉매(Karstedt's catalyst) 및 슈파이어르 촉매(Speier's catalyst)이다. 상기 촉매는 당업자에 의해 결정되는 촉매적으로 효과적인 양으로서 존재한다.
- [0101] 금속 착물 촉매의 경우, 금속 함량 단독에 기초하여 경화성 조성물에 존재하는 촉매의 양은 약 0.5 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는 약 1 ppm 내지 100 ppm, 더욱 바람직하게는 약 5 ppm 내지 30 ppm의 범위이다.
- [0102] 반응 성분은 충전제 및 처리제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제의 예는 건식 실리카 (Fume silica), 습식 실리카 (precipitated silica), 결정질 석영, 콜로이드성 실리카, 및 규조토 (diatomaceous earth)와 같은 이산화규소 충전제; 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀 및 환원된 그래파이트 산화물과 같은 탄소필러; 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화철, 산화아연 및 인듐주석산화물과 같은 금속 산화물; 은 및 금과 같은 금속; 칼슘 카보네이트; 유리 또는 플라스틱 마이크로볼론; 및 질화 붕소를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0103] 충전제는 실라잔 (헥사메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실라잔 등), 시클릭 실라잔 (디메틸시클릭실라잔, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실라잔 등), 클로로실라잔 (트리메틸시클로실란, 디메틸디클로실란, 디메틸비닐실란 등) 및 저분자량 실리콘 유체(옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산 등)와 같은 처리제로 전처리되거나 또는 *in-Situ* 처리될 수 있다.
- [0104] 조성물에 사용된 충전제는 약 0 내지 80 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 40 중량%의 범위 일 수 있다.
- [0105] 처리제의 양은 충전제의 양 및 충전제의 표면적에 의해 결정된다. 상기 범위는 약 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 20 중량 %, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 10 중량% 일 수 있다.
- [0106] 반응 성분은 또한, 발포제, 계면활성제 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용될 때 기체를 발생시키는 화합물, 또는 본 발명의 조성물에 사용될 때 기체 상태로 휘발하는 화합물은 발포제로서 반응 혼합물에 혼입될 수 있다. 발포제는 경화 동안 가스를 빠르게 발생시켜 다공성 거품(foam) 구조를 형성할 수 있다. 발포제의 예로 실라놀류 및 알콜류가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 알콜류는 부탄올 및 옥탄올과 같은 모노-알콜류 또는 부탄디올, 펜탄디올 및 헵탄디올과 같은 폴리올일 수 있다.
- [0107] 적합한 계면활성제는 폴리알킬렌옥사이드류 (폴리에틸렌 옥사이드 및/또는 폴리프로필렌 옥사이드)로 기능화된 실리콘 폴리에테르를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0108] 조성물의 총 중량을 기준으로 발포제는 조성물 중에 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0109] 조성물에 사용되는 계면활성제는 약 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 3 중량%로 존재할 수 있다.
- [0110] 촉매 억제제가 또한 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 촉매 억제제는 가교를 늦추기 위해 사용되며, 따라서 처리를 위해 필요한 시간을 조정한다. 촉매 억제제는 당업계에 잘 알려져 있다. 전형적인 억제제는 유기 아민류 (예를 들어, 피리딘), 디카복실산의 디에스테르류 (예를 들어, 알킬화된 말레에이트류), 유기 포스핀(organic phosphines) 및 포스파이트(phosphites), 아세틸렌계 알콜류 (예를 들어, 1-에틸닐-1-시클로헥사놀, 2-메틸-3-부탄-2-올), 및 알케닐 치환된 시클릭 실록산류 (예를 들어, 테트라메틸테트라비닐테트라실록산)을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0111] 상기 억제제 또는 억제제의 조합은 약 0 내지 30,000 ppm, 바람직하게는 약 10 내지 5,000 ppm, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 3000 ppm 사이의 중량으로 조성물에 첨가된다.

- [0112] 본 명세서에서, 용어 "본질적으로 구성되는"은 경화성 유기실록산 조성물이 반응 성분 (a) 내지 (d) 및 임의로, 전술한 바와 같은, 충전제, 처리제, 촉매 억제제, 발포제, 및 계면활성제, 및 부형제 만을 함유 함을 의미한다. 부형제는 염료, 착색제, 방향제 등과 같은 경화된 실리콘 고무의 물리적 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 성분이다.
- [0113] 일 실시 형태에서, 반응 성분은 연화제를 포함하지 않는다. 연화제는 보론 다리(boron bridge)를 열 수 있는 화학 물질이며, 물, 알콜류, 폴리올류, 실라놀류 및 카복실산류를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0114] 다른 실시 형태에서, 알케닐-함유 유기폴리실록산 및 수소화물-함유 유기폴리실록산은 실라놀 말단이 아니다. 실라놀 기는 수소화물에 결합된 규소 원자이다.
- [0115] 다른 실시 형태에서, 경화성 조성물은 에폭시-관능성 화합물; 하나 이상의 히드록실 기 및 동일한 분자 내에 하나 이상의 알케닐 기를 포함하는 히드록시-관능성 화합물; 테트라알킬오르소실리케이트; 유기티타네이트; 또는 알루미늄 화합물 또는 지르코늄 화합물을 함유하는 것과 같은 접착 촉진제 중 어느 하나도 함유하지 않는다.
- [0116] 본 발명의 다른 측면은 반응 성분 (a) 내지 (d)를 배합하여 혼합물을 형성한 다음 실리콘 고무 조성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 혼합물을 경화하는 단계를 포함하는 실리콘 고무 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 금속 착물-촉매화된(바람직하게, Pt-촉매화된) 부가 경화에 의한 가교를 포함한다. 경화 전에, 혼합물을 몰드에 배치하여 특정 형상을 달성할 수 있다.
- [0117] 경화 조건은 당업자에 의해 용이하게 결정된다. 예를 들어, 온도가 상승하면, 경화 시간은 줄어든다. 경화 온도는 실온 내지 약 200℃, 바람직하게는 70 ℃ 내지 약 150 ℃의 범위 일 수 있다. 다른 바람직한 경화 온도 범위는 약 70 ℃ 내지 약 100 ℃의 범위일 수 있다. 경화는 또한 바람직한 범위보다 낮은 온도에서 일어날 수 있지만, 경화되는데 더 오랜 시간이 요구된다. 성형된 물품에 후-경화 절차를 또한 적용할 수 있다.
- [0118] 본 발명의 다른 측면은 전술된 경화된 실리콘 고무 조성물을 포함하는 성형품에 관한 것이다.
- [0119] **실시예**
- [0120] 하기 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태를 설명하기 위한 것이며, 제한적인 실시예로 해석되어서는 안된다. 실시예에서 모든 부분 및 백분율은 중량 기준이며; 점도는 25 ℃에서 측정되었다. 쇼어 경도(Shore hardness)는 타입 00 듀로미터 (PTC Model 411)에 의해 측정되었다.
- [0121] **동적 공유 유기폴리실록산의 제조**
- [0122] 실시예 1: 동적 공유 폴리디메틸실록산 A
- [0123] 공기 구동 교반기, 열전대, 가열 맨틀, 콘덴서 및 바렛 트랩(Barrett trap)이 장착된 3.0 L 4구 플라스크에 750 cP의 점도를 갖는 실라놀-말단 폴리디메틸실록산(PDMS) 1500 g 및 트리에틸 보레이트 19.2 g을 N₂ 퍼징(purging) 하에 충전하였다. 혼합물을 1시간 동안 가열 없이, 다음으로 75 ℃에서 1시간 동안 및 다음으로 125 ℃에서 2시간 동안 가열하면서 교반하였다. 반응으로부터 생성된 에탄올을 바렛 트랩에 수집하였다. 생성된 중합체는 투명하고, 35,000 cP의 점도를 가졌다.
- [0124] 실시예 2: 동적 공유 폴리디메틸실록산 B
- [0125] 공기 구동 교반기, 열전대, 가열 맨틀, 콘덴서 및 바렛 트랩이 장착된 3.0 L 4구 플라스크에 3500 cP의 점도를 갖는 실라놀-말단 PDMS 1500 g 및 트리에틸 보레이트 2.5 g을 N₂ 퍼징(purging) 하에 충전하였다. 혼합물을 1시간 동안 가열 없이, 다음으로 75 ℃에서 1시간 동안 및 다음으로 125 ℃에서 2시간 동안 가열하면서 교반하였다. 반응으로부터 생성된 에탄올을 바렛 트랩에 수집하였다. 생성된 중합체는 투명하고, 65,000 cP의 점도를 가졌다.
- [0126] **동적 공유 폴리실록산을 포함하는 경화성 실리콘 조성물의 제조**
- [0127] 비교예
- [0128] 비교예는 폴리디메틸실록산계 부가 경화 액체 실리콘 고무인 표준 Nusil 제품 MED 4901을 사용하여 제조하였다. MED 4901 Part-A 50 g 및 MED 4901 Part-B 50 g을 3500 rpm에서 Flack Teck DAC- 400 믹서로 균질하게 배합하였다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동(cavity) 안에 붓고, 이어서 150 ℃에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다.

- [0129] 실시예 3: 10중량% 동적 공유 폴리디메틸실록산 A를 포함하는 경화성 디메틸 실리콘 조성물
- [0130] NuSil의 MED 4901 Part-A 45 g, MED 4901 Part-B 45 g 및 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 10 g을 3500 rpm에서 Flack Teck DAC- 400 믹서로 균질하게 배합하였다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 10 중량% 동적 공유 폴리실록산 A를 포함하는 실리콘 고무가 형성되었다.
- [0131] 실시예 4: 20 중량% 동적 공유 폴리디메틸실록산 A를 포함하는 경화성 디메틸 실리콘 조성물
- [0132] MED 4901 Part-A 40 g, MED 4901 Part-B 40 g 및 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 20 g을 3500 rpm에서 Flack Teck DAC- 400 믹서로 균질하게 배합하였다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 20 중량% 동적 공유 폴리실록산 A를 포함하는 실리콘 고무가 형성되었다.
- [0133] 실시예 5: 10 중량% 동적 공유 폴리디메틸실록산 B를 포함하는 경화성 디메틸 실리콘 조성물
- [0134] MED 4901 Part-A 45 g, MED 4901 Part-B 45 g 및 동적 공유 폴리디메틸실록산 B 10 g을 3500 rpm에서 Flack Teck DAC- 400 믹서로 균질하게 배합하였다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 10 중량% 동적 공유 폴리실록산 B를 포함하는 실리콘 고무가 형성되었다.
- [0135] 실시예 6: 20 중량% 동적 공유 폴리디메틸실록산 B를 포함하는 경화성 디메틸 실리콘 조성물
- [0136] MED 4901 Part-A 40 g, MED 4901 Part-B 40 g 및 동적 공유 폴리디메틸실록산 B 20 g을 3500 rpm에서 Flack Teck DAC- 400 믹서로 균질하게 배합하였다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 20 중량% 동적 공유 폴리실록산 B를 포함하는 실리콘 고무가 형성되었다.
- [0137] 실시예 3 내지 6에 개시된 동적 공유 폴리실록산을 포함하는 경화성 디메틸 실리콘 조성물을 상이한 시간 스케일에 걸쳐 Type 00 듀로미터 경도에 대해 테스트하여 대조군(control) 샘플 MED 4901과 비교할 때, 동적 공유 폴리실록산으로부터 유도된 적응형 점탄성 거동을 보여주었다. 이들 샘플의 경도를 도 1에 나타내었다. 동적 공유 폴리실록산의 첨가 없이, MED 4901은 상이한 드웰 시간(dwell time)에서 기록된 측정에 관계없이 거의 동일한 쇼어 00경도를 보여주었다. 동적 공유 폴리실록산을 첨가한 실시예(실시예 3-4)의 경우, 쇼어 00 경도는 상이한 드웰 시간에서 기록했을 때 상당히 감소하였다. 다량의 동적 공유 폴리실록산이 첨가될 때, 더 큰 감소가 관찰되었다. 결과는 실시예 3-6이 경도 측정에 힘을 가했을 때 이완될 수 있음을 입증하였고, 동적 공유 폴리실록산의 혼입으로 인해 본 발명에 따른 적응형 점탄성을 나타내었다.
- [0138] 도 1 및 표 1은 각각 t = 1, 30 및 60 초 드웰 시간에서 쇼어 00 듀로미터 경도를 요약한 것이다.

표 1

[0139]

설명	Type 00 듀로미터 경도		
	1초 드웰 시간	30초 드웰 시간	60초 드웰 시간
대조군-MED4901	49	48	48
실시예 3	47	42	40
실시예 4	41	34	32
실시예 5	45	40	39
실시예 6	35	30	29

- [0140] 실시예 7: 동적 공유 폴리디메틸실록산을 포함하는 경화성 디페닐 실리콘 조성물
- [0141] Flack Teck DAC- 400 믹서로 디페닐 5%의 몰 퍼센트 및 25 k cP의 점도를 가지는 디메틸비닐실록시-말단폐쇄된(endblocked) 폴리디메틸페닐실록산 100 g 및 트리메틸 실릴 처리된 건식 실리카(Fume silica) (표면적 200 m²/g) 30 g을 균질하게 혼합하여 디페닐실리콘 베이스를 먼저 제조하였다. 첫 번째 "Part A"는 디페닐 실리콘 베이스 50 g, 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 20 g, 믹서에 의해 2.4 중량%의 백금을 포함하는 카르스테트 촉매(Karstedt catalyst) 0.05 g을 혼합하여 제조하였다. 두 번째 "Part B"는 디페닐 실리콘 베이스 50 g 및 메틸 하이드로젠 폴리실록산(10-45 cSt) 0.5g을 혼합하여 제조하였다. 조성물의 경화는 Flack Teck DAC- 400 믹서로

Part A 50g 및 Part B 50 g을 블렌딩하는 것을 포함한다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 동적 공유 폴리실록산을 포함하는 디페닐 실리콘 고무가 형성되었다.

[0142] 실시예 8: 동적 공유 폴리디메틸 실록산을 포함하는 경화성 플루오로실리콘 조성물

[0143] Flack Teck DAC- 400 믹서로 50 k cP의 점도를 가지는 디메틸비닐실록시-말단폐쇄된(endblocked) 폴리메틸트리플루오로프로필실록산 100 g, 헥사메틸디실라잔-처리된 습식 실리카(precipitated silica) (표면적 170 m²/g, 직경 = 13 μm) 23 g을 균질하게 혼합하여 플루오로실리콘 베이스를 먼저 제조하였다. 첫 번째 혼합물 "Part A"는 플루오로실리콘 베이스 50 g, 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 20 g, 믹서에 의해 2.4 중량%의 백금을 포함하는 카르스테트 촉매(Karstedt catalyst) 0.05 g 및 비닐메틸시클로테트라실록산 0.1 g을 혼합하여 제조하였다. 두 번째 혼합물 "Part B"는 플루오로실리콘 베이스 50 g 및 폴리메틸하이드로젠-메틸트리플루오로프로필실록산 (2-20 cSt) 10.5 g을 혼합하여 제조하였다. 조성물의 경화는 Flack Teck DAC- 400 믹서로 Part A 50g 및 Part B 50 g을 블렌딩하는 것을 포함한다. 혼합된 조성물을 2인치 직경 × 0.25 인치 두께의 몰드 공동 안에 붓고, 이어서 150 °C에서 5분간 프레스에서 압축 경화시켰다. 동적 공유 폴리실록산을 포함하는 플루오로실리콘 고무가 형성되었다.

[0144] 실시예 9: 동적 공유 폴리디메틸실록산 A를 포함하는 경화성 실리콘 폼

[0145] Flack Teck DAC- 400 믹서로 디메틸비닐실록시-말단폐쇄된(endblocked) 디메틸폴리실록산 (점도: 15 k cP) 100 g, 2 마이크론의 평균 입자 직경을 가지는 석영 분말(quartz powder) 20 g 및 트리메틸 실릴 처리된 건식 실리카 (표면적 200 m²/g) 15 g을 균질하게 혼합하여 디메틸 실리콘 베이스를 먼저 제조하였다. 첫 번째 "Part A"는 실리콘 베이스 50 g, 동적 공유 폴리디메틸실록산 A 20 g, 펜탄올 3.0 g 및 믹서에 의해 2.4 중량%의 백금을 포함하는 카르스테트 촉매(Karstedt catalyst) 0.05 g을 혼합하여 제조하였다. 두 번째 "Part B"는 실리콘 베이스 50 g 및 메틸하이드로젠 폴리실록산(10-45 cSt) 2 g을 혼합하여 제조하였다. 조성물의 경화는 Flack Teck DAC- 400 믹서로 Part A 50 g 및 Part B 50 g을 블렌딩하는 것, 시트 몰드에 붓고 및 80 °C의 오븐에서 10분 동안 경화시키는 것을 포함한다. 동적 공유 폴리실록산을 포함하는 실리콘 폼이 형성되었다.

도면

도면1

