(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 83/07

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0192725
(24) 등록일자 1999년01월29일

(21) 출원번호 10-1991-0017485
(22) 출원일자 1991년10월05일
(65) 공개번호 특1992-0008148
(43) 공개일자 1992년05월27일

(30) 우선권주장 593,161 1990년10월05일 미국(US)
(73) 특허권자 헤르큘레스 인코포레이티드 마이클 비. 키한
미국 델라웨어주 19894 윌밍톤 헤르큘레스 플라자 1313
(72) 발명자 파위타 엘리자베쓰 바넘
미합중국 델라웨어 19707 뉴아크 노쓰 스타 넵튠 드라이브 103
리챠드 리 브래디
미합중국 델라웨어 19808 윌밍톤 베로나 드라이브 4313
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 김지수

(54) 탄화수소 탄성중합체를 함유하는 유기실리콘 조성물

요약

본 발명은 탄소를 통해 실리콘 결합에 연결된, (i) 고리에 적어도 두개의 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다환상 폴리엔으로부터 유도된 다환상 탄화수소 잔기 및 (ii) 환상 폴리실록산 및/또는 사면체상 실록시실란으로 이루어진 그룹으로부터 유도된 잔기를 교대로 포함하는 가교결합 유기실리콘 중합체의 연속상 및 적어도 두개의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 갖는 저분자량 탄화수소 탄성중합체의 불연속상을 포함함을 특징으로 하는, 상기 가교결합 유기실리콘 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 (a) (i) 고리에 적어도 두개의 비방향족의 비공액 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다환상 중합체와 (ii) 적어도 두개의 하이드로실릴화 반응성 ≡SiH 그룹을 갖는 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란의 부분 반응 생성물인 하이드로실릴화 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체 조성물을 포함하는 예비중합체(상기 (i) 및 (ii)중 적어도 하나는 3개 이상의 반응성 그룹을 갖는다) 및 (b) 적어도 두 개의 실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 갖는 탄화수소 탄성중합체를 포함하는 예비중합체 조성물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

탄화수소 탄성중합체를 함유하는 유기실리콘 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄소를 통하여 실리콘 결합에 연결된 다환상 탄화수소 잔기 및 환상 폴리실록산 또는 실록시실란 잔기를 포함하는 가교결합된 유기실리콘 중합체 및 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체를 기본으로 하는 신규 조성물에 관한 것이다.

레이브프리드(Leibfried)의 미합중국 특허 제4,900,779호, 제4,902,731호 및 제5,013,809호 및 유럽 특허원 제423,412호, 및 바드 및 버니어(Bard and Burnier)의 미합중국 특허 제5,008,360호 및 유럽 특허원 제423,688호에는 탄소를 통하여 실리콘 결합에 연결된 다환상 탄화수소 잔기 및 환상 폴리실록산 또는 실록시실란 잔기를 포함하는 가교결합된 유기실리콘 중합체 및 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체, 및 이들을 제조하는데 유용한 방법이 기술되어 있다. 이들 중합체는 높은 유리전이온도(Tg), 낮은 유전상수, 낮은 흡수성 및 기타의 바람직한 성질들을 가지고 있다. 이들 중합체 및 예비중합체는 전자용도, 예를 들면, 인쇄회로판(이러한 회로판을 제조하는데 유용한, 실질적으로 점착성이 없는 프레프레그 및 라미네이트를 포함함) 및 봉입물, 및 구조재용으로 유용한 것으로서 기술되어 있다.

이러한 중합체의 한가지 주요 결점은 그들의 취성이다. 취성은 크레킹 또는 빈약한 접착강도(예를 들면, 회로판 라미네트에 대한 구리 호일의 빈약한 접착력)을 야기시킬 수 있다.

본 발명자들은 특정의 탄성중합체들이 Tg와 같은 다른 성질들에 상당한 영향없이도 이들 중합체 및 예비중합체의 구리 박리강도 및 인성을 향상시킨다는 사실을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 탄소를 통하여 실리콘 결합에 연결된, (i) 고리에 적어도 2개의 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 다환상 폴리엔으로부터 유도된 다환상 탄화수소 잔기 및 (ii) 환상 폴리실록산 및 사면체상 실록시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 잔기를 교대로 포함하는 가교결합된 유기실리콘 중합체를 포함하며; 가교결합된 유기실리콘 중합체의 연속상, 및 적어도 2개의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 저분자량 탄화수소 탄성중합체의 불연속상을 포함함을 특

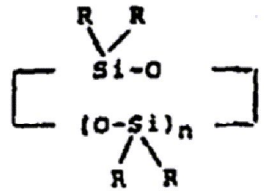
징으로 하는 중합체 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 (i) 고리에 적어도 2개의 비방향족의 비공액 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 다환상 폴리엔 및 (ii) 적어도 2개의 하이드로실릴화 반응성≡SiH 그룹을 가지고 있는 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란(여기서, 상기 성분 (i) 또는 (ii)중의 적어도 하나는 적어도 3개의 반응성 그룹을 가지고 있다)의 부분반응 생성물인 하이드로실릴화 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체를 포함하며; 적어도 2개의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 가진 탄화수소 탄성중합체를 추가로 포함함을 특징으로 하는 예비중합체 조성물에 관한 것이다.

본원에서, SiH는 하이드로실릴화 반응성≡SiH 그룹을 기술하기 위하여 사용된 것이다.

실리콘에 결합된 2개 이상의 수소원자를 가진 특정의 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란을 사용하여 가교결합된 유기실리콘 중합체 또는 하이드로실릴화 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체를 형성시킬 수 있다. 본 발명의 생성물을 형성시키는데 유용한 환상 폴리실록산은 하기 일반식 (I)을 갖는다:

화학식 1



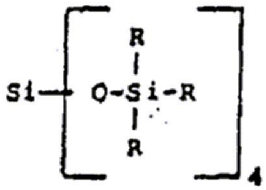
(I)

상기식에서, R은 수소; 포화된, 치환되거나 비치환된 알킬 또는 알콕시 라디칼; 또는 치환되거나 비치환된 방향족 또는 아릴옥시 라디칼이고, n은 3 내지 약 20의 정수이며, R은 또한 분자내의 적어도 2개의 실리콘 원자상에서 수소이다.

일반식 (I)의 반응물의 예로는, 예를 들면, 테트라- 및 펜타-메틸사이클로테트라실록산; 테트라-, 펜타-, 헥사- 및 헵타-에틸사이클로펜타실록산; 테트라-, 펜타- 및 헥사-메틸사이클로헥사실록산; 테트라에틸사이클로테트라실록산; 및 테트라페닐사이클로테트라실록산이 포함된다. 바람직한 것은 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산 및 1,3,5,7,9,11-헥사메틸사이클로헥사실록산, 또는 이들의 블렌드이다.

사면체상 실록시실란은 하기 일반식 (II)로 표현된다.

화학식 2



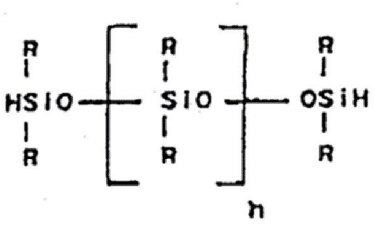
(II)

상기식에서, R은 상기 정의된 바와 같으며, 분자내의 적어도 2개의 실리콘원자상에서 수소이다.

일반식 (II)의 반응물의 예로는, 예를 들면, 테트라키스디메틸실록시실란, 테트라키스디페닐실록시실란 및 테트라키스디에틸실록시실란이 포함된다. 이들 그룹중 가장 널리 공지된 바람직한 것은 테트라키스디메틸실록시실란이다.

본 발명의 중합체 및 예비중합체는 또한 2개 이상의 SiH 그룹을 가진 다른 하이드로실릴화 반응성 폴리실록산을 함유할 수도 있다. 예를 들면, 이들은 하기 일반식 (II)의 선형의 단쇄 SiH-말단 폴리실록산을 함유할 수 있다.

화학식 3



(III)

상기식에서, n은 0 내지 1,000이며, R은 상술된 레이브프리드의 미합중국 특허 제5,013,809호 및 유럽 특허원 제423,412호에 기술된 바와 같은 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 메틸 또는 페닐이다.

이들 선형의 단쇄 SiH-말단 폴리실록산은 경화된 중합체에 유연성을 부여해 주며, 이들을 사용하여 탄성 중합체를 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물 제조시에 유용한 다환상 폴리엔은 적어도 2개의 비방향족 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 다환상 탄화수소 화합물이다. 이들 중 대표적인 것은 사이클로펜타디엔 올리고머(예를 들면, 디사이클로펜타디엔(DCPD), 트리사이클로펜타디엔(또한, 사이클로펜타디엔 삼량체로서도 공지됨) 및 테트라사이클로펜타디엔), 노르보나디엔 이량체, 비사이클로헵타디엔(즉, 노르보나디엔) 및 이것과 사이클로펜타디엔과의 디엘스-앨더(Diels-Alder) 올리고머(예를 들면, 디메타노헥사하이드로 나프탈렌), 및 이들 중 어떤 것의 치환된 유도체(예를 들면, 메틸디사이클로펜타디엔)이다, 이들 중에서 디사이클로펜타디엔 및 트리사이클로펜타디엔과 같은 사이클로펜타디엔 올리고머가 바람직하다. 2개 이상의 다환상 폴리엔의 조합을 사용할 수 있다.

다른 탄화수소 화합물도 또한 사용될 수 있다.

예를 들면, 상술된 미합중국 특허 제5,008,360호에 기술된 실시 태양에 따라, 탄화수소 성분은 (a) 하이드로실릴화 반응에 고도로 반응성인 적어도 2개의 비방향족의 탄소-탄소 이중결합을 갖는, 적어도 하나의 저분자량(전형적으로는 1,000미만, 바람직하게는 500미만의 분자량을 갖는다) 폴리엔[이들은 기타의 덜 반응성(비반응성을 포함함)인 이중결합을 함유할 수 있지만, 단 이들 덜 반응성인 이중결합은 고도로 반응성인 이중결합의 반응성을 방해하지 않는다. 그러나, 단지 2개의 고도로 반응성인 이중결합을 갖는 화합물이 바람직하다. 이때, 상기 탄소-탄소 이중결합은 장력 다환상 지방족 고리 구조내의 2개의 가교헤드 위치 다음의 선형 탄소잔기상의 α,β 또는 γ 위치에 존재하거나, 또는 사이클로부텐 고리내에 존재한다], 및 (b) 고리내에 적어도 2개의 화학적으로 구별이 가능한 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 적어도 하나의 다환상 폴리엔을 포함한다. 성분 (a)의 예로는 5-비닐-2-노르브넨, o-, m- 또는 p-디이소프로페닐벤젠, o-, m- 또는 p-디비닐벤젠, 디알릴 에테르, 디알릴 벤젠, 디메타노헥사하이드로-나프탈렌, 및 트리사이클로펜타디엔의 대칭 이성체가 포함된다. 성분 (b)에서, 적어도 2개의 화학적으로 구별가능한 탄소-탄소 이중결합(at least two chemically distinguishable carbon-carbon double bonds)이란 용어는 적어도 2개의 탄소-탄소 이중결합이 하이드로실릴화 반응시에 매우 상이한 반응속도를 가지며, 이중결합들 중 하나가 다른 이중결합(들)이 실제로 반응하기 전에 반응할 것임을 의미한다. 이러한 제1이중결합은 하이드로실릴화 반응에 매우 반응성이어야 한다. 반응성 이중결합은 상기에서 직접 기술한 실시 태양의 성분 (a)에서와 같이 장력(strained) 다환상 지방족 고리구조내의 2개의 가교헤드 위치 다음, 또는 사이클로부텐 고리내에 있는 것들을 포함한다. 다른 탄소-탄소 이중결합(들)은 장력 다환상 지방족 고리구조내의 2개의 가교헤드 위치 다음에 있지 않고 사이클로부텐 고리내에 있지 않은 특정의 다른 비방향족의 1,2-이치환된 비공액 탄소-탄소 이중결합일 수 있다. 이들의 예로는 디사이클로펜타디엔, 및 트리사이클로펜타디엔의 대칭이성체가 있다. 전자용도에 바람직한 것은 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 메틸하이드로사이클로실록산으로부터 제조된 중합체이다. 점도 증가를 조절할 수 있다.

본 발명의 예비중합체 또는 중합체에 첨가제를 혼입시키기 위해 여러 선택을 할 수 있다.

충진제 및 안료와 같은 첨가제가 쉽게 혼입된다. 혼입할 수 있는 충진제를 예를 들면 카본 블랙, 질석, 운모, 규회석, 탄산칼슘, 실리카, 융합 실리카, 훈증 실리카, 유리 구, 유리 비드, 분쇄 유리 및 폐유리가 있다. 충진제는 강화제로 작용할 수 있거나 또는 성형 제품의 비용을 감소시키기 위한 충진제 및 중량제로 사용할 수 있다. 유리구는 저밀도 복합재를 제조하는데 유용하다. 사용하는 경우 충진제는 약 85% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 예비중합체를 사용하여 섬유 보강된 복합재를 제조할 수 있다. 이들은 섬유성 강화재를 80중량%, 바람직하게는 30 내지 60중량% 함유할 수 있다. 본 발명에 유용한 섬유성 강화재는 미합중국 특허 제4,900,779 및 제4,902,731호에 기재된 바와 같은 유리 등을 포함한다.

본 발명의 중합체는 탁월한 절연성과 내습성을 갖는다.

본 발명의 유기실리콘 예비중합체 및 중합체를 형성시키는 반응은 전술한 유럽 특허원 제423,412호 및 제423,688호, 및 미합중국 특허 제4,900,779호, 제4,902,731호, 제5,013,809호 및 제5,008,360호에 기술되어 있다. 예비중합체를 형성시키는 반응 및 예비중합체로부터 중합체를 형성시키는 반응은 열적으로 촉진시키거나, 또는 하이드로실릴화 촉매 또는 과산화물 및 아조 화합물과 같은 라디칼 생성제를 부가하여 촉진시킬 수 있다. 하이드로실릴화 촉매는 VIII족 원소의 금속염 및 착제를 포함한다. 바람직한 하이

드로실릴화 촉매는 백금(예를 들면, $PtCl_2$, 디벤조니트릴 백금 디클로라이드, 탄소상 백금등)을 함유한다. 반응성 및 단가면에서 바람직한 촉매는 클로로플래틴산($H_2PtCl_6 \cdot 6H_20$)이다. 예비중합체를 경화시키는데는 PC 072 및 PC 075(Huls America, Bristol, USA)가 바람직하다. 단량체의 중량을 기준하여 백금 0.0005 내지 약 0.05중량%의 촉매 농도가 바람직하다.

중합체를 제조하기 위해서는 몇 가지 방법을 이용할 수 있다. 반응물, 반응물 농도 및 반응조건을 선택함으로써 광범위한 성질 및 물리적 형태를 나타내는 중합체를 제조할 수 있다. 따라서, 점착성 고체, 탄성중합체 물질 및 강인한 광택성 중합체를 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

하나의 접근 방법으로, 정확한 상대량의 반응물과 백금 촉매를 간단히 혼합하여 반응이 시작되는 온도로 만들고, 그 후 정확한 온도조건을 유지시켜 반응을 거의 완결시킨다(SiH 그룹의 70 내지 90%가 소모될 때 탄소-탄소 이중결합 대 SiH 그룹의 비율은 전형적으로 약 1:1이었다).

일반적으로, 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란의 경우, (b)의 탄소-탄소 이중결합 대 (a)의 SiH 그룹의 비율이 약 0.5:1 내지 약 1.3:1, 더욱 바람직하게는 약 0.8:1 내지 약 1.1:1의 범위일 때 열경화성 중합체가 생성된다. 교호 잔기는 가교결합된 열경화성 구조를 형성한다.

예비중합체는 상기 미합중국 특허 제4,900,779, 제4,902,731호 및 제5,008,360호에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 일반적으로, 탄소-탄소 이중결합 대 SiH 그룹의 비율이 가교결합에 적합하더라도, 저온, 예를 들면 약 25 내지 약 80℃에서의 초기 반응 생성물은 고형 또는 유동성, 열경화성 액체형태일 수도 있는 가교결합성 예비중합체이다. 예비중합체는 일반적으로 SiH 그룹의 30 내지 70%가 반응했으며, 액체가 바람직할 때는 약 30 내지 60%의 SiH 그룹이 반응하는 것이 바람직하다. 그러한 예비중합체를 회수할 수 있으며, 후속 단계로 경화시키기 위해 주형에 옮긴다.

고리에 적어도 2개의 화학적으로 구별할 수 있는 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다환상 폴리엔을 사용하여 상기 예비중합체를 제조한다. 예를 들면 디사이클로펜타디엔, 비대칭 트리사이클로펜타디엔, 및 메틸 디사이클로펜타디엔, 및 상기 화합물의 치환된 유도체로 이루어진 그룹중에서 선택된 화합물이 있다. 디사이클로펜타디엔이 바람직하다. 또한 이 예비중합체는 상기 미합중국 특허 제5,008,360호 및 유럽 특허원 제423,688호에 개시된 탄화수소 조합을 사용하여 제조할 수도 있다.

점성의 유동성 액체 예비중합체를 포함하여 예비중합체는 다양한 시간동안 실온에서 안정하며, 적절한 온도, 예를 들면 약 100℃ 내지 약 250℃로 재 가열시킬 때 경화된다. 종종, 경화시키기 전에 반응을 더욱 더 촉진시키기 위해 추가의 촉매를 예비중합체에 가한다.

미합중국 특허 제4,900,779호 및 제5,013,809호 및 유럽 특허원 제423,412호에 개시된 방법에 의해 2번째 유형의 예비중합체를 제조할 수 있다. 이 방법에서는, 과량의 다환상 중합체를 환상 실록산 또는 사면체상 실록시실란과 반응시켜 올레핀이 풍부한 예비중합체를 제조한다. 경화시키기 전에 올레핀이 풍부한 유기실리콘 예비중합체를 추가의 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란과 블렌드한다.

이 방법에 따르면, 유기실리콘 예비중합체는 SiH 그룹과 반응할 때 사용할 수 있는 다량의 탄소-탄소 이중결합을 가지고 제조한다. 즉, 다환상 폴리엔 잔기 (a)를 제조하는데 사용된 다환상 폴리엔 고리의 탄소-탄소 이중결합 대 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란 잔기 (b)를 제조하는데 사용된 환상 폴리실록산 및 사면체상 실록시실란의 SiH 그룹의 비율은 1.8:1 이상, 바람직하게는 1.8:1 내지 2.2:1이다.

본 실시 태양의 예비중합체는 일반적으로 실온에서 안정한 유동성 액체 형태이다. 사실상 모든 폴리엔이 반응하고 과량의 다환상 폴리엔을 제거할 필요가 없기 때문에 이중결합 대 SiH의 비율이 약 2:1일 때 가장 안정한 예비중합체가 생성된다(미반응 다환상 폴리엔의 냄새 때문에, 이들의 존재는 바람직하지 못하다. 필요할 때 또는 원할 때, 미반응 다환상 폴리엔을 예를 들면 회전 증발기를 사용하여 스트립핑하여 무취 조성물을 제조할 수 있다).

이어서, 다환상 폴리엔 잔기 (a)를 제조하는데 사용된 다환상 폴리엔 고리의 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합 대 폴리실록산/실록시실란 잔기 (b)를 제조하는데 사용된 폴리실록산 및 실록시실란의 SiH 그룹의 총 비율이 0.4:1 내지 1.7:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.3:1, 가장 바람직하게는 약 1:1의 비율이 되도록 예비중합체와 폴리실록산/실록시실란을 혼합하고 혼합물을 하이드로실릴화 촉매의 존재하에 경화시키므로써 가교결합된 중합체를 제조한다.

본 실시 태양에 따라, 유기실리콘 예비중합체를 폴리실록산 및/또는 실록시실란과 반응시켜 주형에서 가교결합된 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 예비중합체와 폴리실록산/실록시실란을 따로 저장하여, 주형에 넣기 전에 블렌드한다. 하이드로실릴화 촉매는 스트림으로 존재할 수 있거나 또는 혼합기에 직접 주입할 수 있다. 반응은 발열반응이며 급속히 진행되어 중합체는 겔을 형성하고 생성물을 수분이내에 주형으로부터 제거할 수 있다. 블렌드의 성분들은 이들이 혼합될 때까지 완전히 안정하다. 이것은 물질을 주위온도에서 장시간 저장하는 것을 허용한다.

또한 블렌드 성분들을 예비혼합하여 탱크에서 교반할 수 있다. 이러한 블렌드는 점성이 낮으며 펌프할 수 있다. 촉매를 첨가하고/하거나 열을 적용하여 예비중합체 조성물을 경화시킬 수 있다. 반응은 압출기, 주형 또는 오븐에서 수행할 수 있거나 또는 블렌드를 기재 또는 부품에 직접 적용할 수 있다.

상기 모든 공정에서, 경화속도 지연제(착화제)(예를 들면, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 또는 인 화합물)를 사용하여 반응속도 및 수반되는 그의 점도 증가를 조절할 수 있다.

본 발명의 예비중합체 또는 중합체에 첨가제를 혼입시키기 위해 여러 선택을 할 수 있다.

충진제 및 안료와 같은 첨가제가 쉽게 혼입된다. 혼입할 수 있는 충진제를 예를 들면 카본 블랙, 질석, 운모, 규회석, 탄산칼슘, 실리카, 융합 실리카, 훈증 실리카, 유리 구, 유리 베드, 분쇄 유리 및 폐유리가 있다. 충진제는 강화제로 작용할 수 있거나 또는 성형 제품의 비용을 감소시키기 위한 충진제 및 중

량제로 사용할 수 있다. 유리구는 저밀도 복합재를 제조하는데 유용하다. 사용하는 경우 충진제는 약 85% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 예비중합체를 사용하여 섬유 보강된 복합재를 제조할 수 있다. 이들은 섬유성 강화재를 80중량%, 바람직하게는 30 내지 60중량% 함유할 수 있다. 본 발명에 유용한 섬유성 강화재는 미합중국 특허 제4,900,779 및 제4,902,731호에 기재된 바와 같은 유리 등을 포함한다.

본 발명의 중합체는 탁월한 절연성과 내습성을 갖는다. 종종, 이들은 높은 유리전이온도를 갖는다.

본 발명의 중합체 및 예비중합체는 전자용도, 예를 들면 복합재, 접착제, 봉입제, 주형봉입 화합물 및 코팅재에 매우 적합하다. 이들은 인쇄회로 기판에 사용된 것과 같은 적층판을 제조하는데 특히 유용하다.

B 단계 물질의 저장 안정성 및 최종 생성물의 열 산화 안정성을 유지하는데 안정화제(산화방지제)가 유용하다. 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록실벤질)부틸프로판디오에이트(뉴욕, 호토른 소재의 시바-가이기 코포레이션에서 티누빈™(Tinuvin)144로 구입가능함) 또는 옥타데실 3,5,-디-3급 4-하이드록시하이드로신나메이트[또한 옥타데실 3-(3',5'-디-3급-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(코넥티컷, 미들 베리 소재의 유니로얄 케미칼 캄파니에서 나우가드™(Naugard)76으로 구입가능함)로도 알려져 있음]와 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐세바케이트(시바-가이기 코포레이션에서 티누빈 765™으로 구입가능함)의 조합이 바람직하다.

본 발명의 탄성중합체의 사용은 다른 성질에는 상당히 영향을 미치지 않으면서, 구리에 접착될 때 경화된 중합체의 박리 강도를 개선시키고, 경화된 중합체의 연성을 개선시킨다. 즉, 유전 상수, 유리 전이 온도 또는 열 팽창 계수에는 상당히 영향을 미치지 않는다. 이러한 성질은 수지를 복합재, 코팅재, 접착제, 회로 기판 라미네이트, 성형 회로기판, 봉입제 및 주형봉입 수지를 제조하는데 유용하도록 만든다.

다른 성질에는 상당한 영향을 미치지 않으면서 유리성 중합체를 강화시키는데 효과적인 탄성중합체를 제조하기 위해서는, 여러 필요조건이 존재한다. 첫째로, 중합체의 상 사이에 접착이 존재하기 위해 예비중합체와 탄성중합체 사이에 반응이 존재해야 한다. 둘째, 중합체와 탄성중합체는 2개의 상을 형성해야 한다.

원하는 생성물을 얻기 위해, 탄성중합체는 2개 이상의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 가져야 한다. 다수의 이중결합을 갖는 탄성중합체는 예비중합체와 반응하여 하나의 상 시스템을 형성하기 쉽다. 상 분리가 일어나도록 탄화수소 고무를 수소화시켜 탄소-탄소 이중결합의 수를 감소시킬 수 있다. 탄성중합체는 단지 50몰%의 C=C 바람직하게는 단지 25몰%의 C=C, 및 가장 바람직하게는 단지 15몰%의 C=C를 가져야 하는 것이 바람직하다.

탄성중합체는 마이크로 크기의 입자로 존재하여 두번째 상을 형성하는 것이 바람직하다. 입자는 직경 0.001 내지 50μ, 바람직하게는 직경 0.01 내지 10μ 및 가장 바람직하게는 직경 0.1 내지 5μ 범위이다.

액체 예비중합체에 용해되거나 용해되지 않은 탄성중합체를 가지고 적합한 결과를 얻어왔다. 그러나, 혼합물이 저장시에 분리되지 않는 것이 바람직하기 때문에 저장 안정성을 위해 액체 예비중합체에 분산되는 것이 바람직하다.

바람직한 탄화수소 탄성중합체는 100,000 미만의 분자량을 갖는다. 저분자량 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체(또한 EPDM 또는 EPDM 고무로도 알려져 있음)(코넥티컷주 미들베리 소재의 유니로얄 케미칼 캄파니로부터 트릴렌(Trilene) 65 및 트릴렌 67로 구입가능함), 부분 수소화된 저분자량 폴리이소프렌(뉴욕, 뉴욕 소재의 니쏘 아이와 어메리칸 코포레이션으로부터 LIR 290으로 구입가능한, 90% 수소화), 부분 수소화된 저분자량 스티렌-부타디엔 또는 부타디엔 중합체(콜로라도 그랜드 정션 소재의 콜로라도 케미칼 스페셜티즈, 인코포레이티드로부터 리콘(Ricon) 184 또는 131과 같은 중합체, 구입자가 수소화시켜야 함), 및 저분자량 부틸 고무(뉴저지 벨러빌 소재의 하드만 인코포레이티드에서 칼렌(Kalene) 800으로 구입할 수 있는, 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체)가 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 저분자량 EPDM 고무이며, 트릴렌 65가 가장 바람직하다.

탄성중합체는 일반적으로 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 12%, 및 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.

탄성중합체는 예비중합체에 첨가하거나 또는 예비중합체 합성시에 첨가할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하며, 여기에서 모든 부, 퍼센트등은 중량에 의한다.

유리 용기에 5분간 질소로 스파지하고 CPA 0.15부를 첨가한 후 DCPD 100부를 첨가하고 50° 내지 70℃에서 1시간 동안 교반시키므로써 1500ppm의 클로로백금산/디사이클로펜타디엔(CPA/DCPD) 촉매를 제조한다. 그 후 착체를 실온으로 냉각시킨다. 이 촉매를 촉매 A로 칭한다.

촉매 B는 펜실바니아 브리스톨 소재의 헐스 아메리카에서 PC 072로 시판하는 촉매이다.

촉매 A를 제조하는데 사용된 방식과 동일한 방식으로 0.02부의 CPA 및 100부의 DCPD를 사용하여 2000ppm의 클로로백금산/디사이클로펜타디엔 촉매를 제조한다.

촉매 D는 펜실바니아 브리스톨 소재의 헐스 아메리카에서 시판하는 PC 075이다.

촉매 A를 제조하는데 사용된 방식과 동일한 방식으로 0.03부의 CPA 및 100부의 DCPD를 사용하여 3000ppm의 클로로백금산/디사이클로펜타디엔 촉매를 제조한다.

[실시예 1(대조용)]

이 실시예는 고무가 없는 예비중합체를 제조하는 방법을 설명하는 것이다.

유리 용기에 산화방지제로서의 티누빈™(Tinuvin™)144 1.7부, 톨루엔 42.1부, 디사이클로펜타디엔(DCPD) 중의 사이클로펜타디엔 삼량체 29%w/w 혼합물) 82.9부, DCPD 1.4부 및 메틸 하이드로사이클로실록산(주로 8,10 및 12원 실록산 고리의 혼합물)(MHCS) 78.3부를 가하였다. 유리 용기를 밀폐시키고 질소 발생장치(bleed)를 부착시켰다.

이어서, 촉매 A(CPA/DCPD 착화합물) 4.19부를 가하였다. 보다 반응성인 이중결합(다환상 폴리엔의 이중결합의 절반)의 99%가 하이드로실릴화될 때까지 주위온도 내지 30℃에서 교반을 수행하였다.

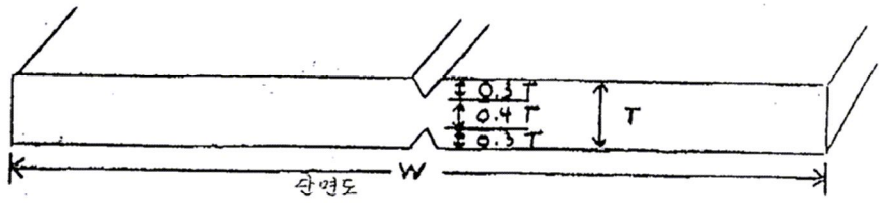
156℃의 피셔-존스(Fischer-Jones) 융점 측정 장치에 생성된 예비중합체 용액 2 내지 3방울을 직접 위치시키고 그 용액이 겔화될 때까지 목재 주걱으로 교반함으로써 상기 예비중합체 용액의 겔 시간을 측정하였다. 겔 시간은 12분 이상으로 측정되었다. 이때, 촉매 B 0.06부를 가하였다. 겔 시간은 2분으로 측정되었다.

상기 예비중합체 용액을 제2의 유리 용기로 옮기고, 그 용기를 진공 흡입기 밑에 위치시킨 후 고진공을 적용하여 톨루엔 용매의 99%를 제거하였다. 생성된 예비중합체의 겔 시간을 다시 시험하였다. 이것은 156℃에서 1.75분인 것으로 측정되었다.

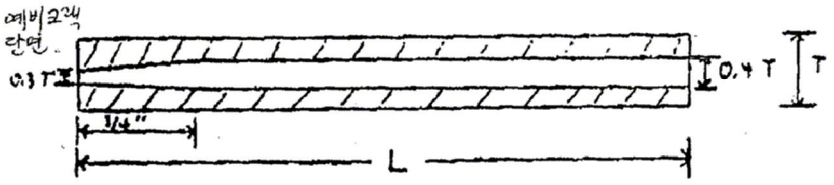
이어서, 상기 예비중합체를 80℃의 테플론(Teflon) 라이닝된 스테인레스 강 주형에 붓고 80℃ 오븐에 넣어 질소 퍼징시키면서 경화시켰다. 경화 주기는 1시간에 걸쳐 80℃에서 168℃로 가열하고 1시간 동안 168℃ 내지 175℃로 유지하고, 1시간에 걸쳐 175℃에서 255℃로 가열하고, 4시간 동안 255℃로 유지한 후 오븐중에서 12시간에 걸쳐 실온으로 서서히 냉각시키는 것이었다.

경화된 플라크(plaque)에서 다이아몬드 톱으로 샘플을 절단한 다음, (1) 열 기계적 분석장치(TMA)에 의한 Tg 및 열팽창 계수, (2) ASTM D 790에 따르는 굴곡 모듈러스 및 강도, (3) 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 상 조직, 및 (4) 실시예 1 내지 8 및 20에서는 ASTM E 399-83(1983)(톰프슨(S. A. Thompson) 등의 논문[SAMPLE Journal Vol. 24, No. 1, pp. 47-49(1988)]에 기술된 바와 같이 변형됨)에 의하고, 실시예 9 내지 19에서는 이중 뒤틀림 시험[예를 들면 킨로치(A. J. Kinloch) 및 영(R. J. Young)의 논문[Fracture Behavior of Polymers, Applied Science Publishers, New York, 1983]참조)에 의한 G_{IC} 파괴 인성강도를 측정하였다.,

이중 뒤틀림 시험은 하기와 같이 수행하였다. 우선, 플라크를 1.5인치 × 4.5인치 × 0.125인치의 샘플로 절단하였다. 장방형의 양 측면에서, 45° 다이아몬드 휠로 중심 방향으로 45° 의 홈을 잘랐다. 이 홈은 샘플 두께의 30% 깊이에서 엇베어지되, 단 장방형의 한쪽 말단에서 0.75인치 떨어져 총 두께의 35%의 최대 깊이까지 엇베어졌다. 생성된 샘플을 아래에 예시한다.

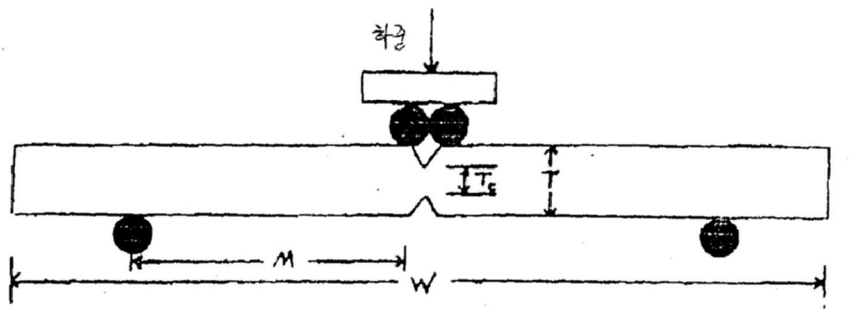


상기 홈은 한쪽 말단이 하기 측면도에 도시한 바와 같이 감소된 두께 단면을 가졌다.



이어서, 두께의 35% 깊이까지 엇베어진 말단에서 말단에 면도날을 끼워 넣음으로써 상기 샘플을 예비크래킹시켰다. 엇베어진 홈은 시험 전에 예비크랙이 샘플의 길이 방향으로 전달되는 것을 방지한다. 이어

서, 이하에 예시한 바와 같이 샘플의 이중 뒤틀림을 시험하였다.



전형적으로, 크랙의 중지/개시 전달이 있으므로 각각의 샘플에 대해 몇 개의 피크 하중(Pc)를 측정할 수 있다. 하기 식에 따라 모드 I 파괴 인성강도(C_{Ic})를 계산하였다.

$$G_{Ic}=3Pc^{2}M^{2}/2TcT^{3}WG$$

상기식에서, Pc는 피크 부하이고, M은 이동길이(12.7mm)이며, Tc는 감소된 두께(1/20인치)이고, T는 총 두께(1/8인치)이며, G는 수득한 전단 모듈러스(모든 샘플에 대해 0.9GPa)이고, W는 시편의 폭(1.5인치)이다.

모든 치수들은 디지탈 마이크로미터로 측정하였다. 실시예 1의 결과들은 표 1에 나와 있다.

[실시예 2(본 발명)]

이 실시예는 고무를 가진 예비중합체의 제조방법을 설명하는 것이다.

유리 용기에 산화방지제로서의 티누빈™ 144 1.2부, 톨루엔 21.6부, 톨루엔 중의 트릴렌(Trilene)™ 65저분자량 EPDM 고무(유니로얄 케미칼 캄파니(Uniroyal Chemical Company, Middlebury, CT) 30%(w/w) 용액 12부, DCPD 중의 사이클로펜타디엔 삼량체 28.9%w/w 혼합물 57.3부, MHCS 55.11부 및 촉매 A(CPA/DCPD 착화합물) 2.84부를 가하였다. 유리 용기를 밀폐시키고(압력 조절장치를 가졌음), 용기를 40℃의 수욕중에 위치시켰다. 40℃의 수욕에서 6시간 동안 교반한 후, 보다 반응성인 이중결합(다환상 폴리엔의 이중결합의 절반)의 99%가 반응될 때까지 주위온도에서 교반을 수행하였다.

155℃의 피셔-존스 융점 측정 장치에 생성된 예비중합체 용액 2 내지 3방울을 직접 위치시키고 그 용액이 겔화될 때까지 목재 주걱으로 교반함으로써 상기 예비중합체 용액의 겔 시간을 측정하였다. 겔 시간은 11분 이상으로 측정되었다. 이때, 촉매 B 0.012부를 가하였다. 겔 시간은 2분 15초로 측정되었다.

상기 예비중합체 용액을 제2의 유리 용기로 옮기고, 그 용기를 진공 흡입기 밑에 위치시킨 후 고진공을 적용하여 톨루엔 용매의 99%를 제거하였다. 생성된 예비중합체의 겔 시간을 다시 시험하였다. 이것은 159℃에서 2.5분인 것으로 측정되었다.

이어서, 상기 예비중합체를 60℃의 테플론 라이닝된 스테인레스 강 주형에 붓고 60℃ 오븐에 넣어 질소 퍼징시키면서 경화시켰다. 경화 주기는 2시간에 걸쳐 60℃에서 160℃로 가열하고 1시간 동안 160℃ 내지 170℃로 유지하고, 2시간에 걸쳐 170℃에서 235℃로 가열하고, 4시간 동안 235℃로 유지한 후 오븐중에서 12시간에 걸쳐 실온으로 서서히 냉각시키는 것이었다.

경화된 플라크로부터 샘플을 절단하여, 실시예 1에 기술한 대로 시험하였다.

실시예 2의 결과는 표 1에 나와 있다. 3% 저분자량 EPDM 고무(Trilene 65)의 첨가는 중합체의 유리 전이 온도에 영향을 미치지 못하였으나 파괴 인성강도치를 2배로 증대시켰다(실시예 1과 비교할 때).

[실시예 3(본 발명)]

이 실시예는 터프닝(toughening)시의 저분자량 EPDM 고무량의 증대 효능을 설명하는 것이다.

유리 용기에 산화방지제로서의 티누빈™ 144 1.2부, 톨루엔 2부, DCPD 중의 사이클로펜타디엔 삼량체의 29%w/w 혼합물 52.9부, 톨루엔 중의 트릴렌™ 65 저분자량 EPDM 고무 30%(w/w) 용액 40부, MHCS 51.1부 및 촉매 A(CPA/DCPD 착화합물) 2.85부를 가하였다. 유리 용기를 밀폐시키고 질소 발생장치를 부착시켰다. 용기를 44℃ 욕에 넣고 6시간 동안 교반한 후, 보다 반응성인 이중결합(다환상 폴리엔의 이중결합의 절반)의 99%가 반응될 때까지 주위온도에서 교반하였다.

157℃의 피셔-존스 융점 측정 장치에 생성된 예비중합체 용액 2 내지 3방울을 직접 위치시키고 그 용액이 겔화될 때까지 목재 주걱으로 교반함으로써 상기 예비중합체 용액의 겔 시간을 측정하였다. 겔 시간은 11분 이상으로 측정되었다. 이때, 촉매 B 0.013부를 가하였다. 겔 시간은 2.5분으로 측정되었다.

상기 예비중합체 용액을 제2의 유리 용기로 옮기고, 그 용기를 진공 흡입기 밑에 위치시킨 후 고진공을 적용하여 톨루엔 용매의 99%를 제거하였다. 생성된 예비중합체의 겔 시간을 다시 시험하였다. 이것은 157℃에서 1.75분인 것으로 측정되었다.

이어서, 상기 예비중합체를 60℃의 테플론 라이닝된 스테인레스 강 주형에 붓고 60℃ 오븐에 넣어 질소 퍼징시키면서 경화시켰다. 경화 주기는 2시간에 걸쳐 60℃에서 160℃로 가열하고 1시간 동안 160℃ 내지

170℃로 유지하고, 2시간에 걸쳐 170℃에서 235℃로 가열하고, 4시간 동안 235℃로 유지한 후 오븐중에서 12시간에 걸쳐 실온으로 서서히 냉각시키는 것이었다.

경화된 플라크로부터 샘플을 절단하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험하였다.

그 결과는 표 1에 나와 있다. 기재 수지에 10% 트릴렌 65를 첨가하는 것은 유리 전이 온도에 영향을 미치지 않고 파괴 인성강도를 114J/m^2로 증대시키고, 열 팽창 계수를 약간 증가시켰다.

[실시예 4]

이 실시예는 고무를 함유하지 않은 유리 강화 라미네이트의 제법을 나타낸다.

MHCS 98.9부, DCPD 중의 사이클로펜타디엔 삼량체의 28.8% 용액 107.2부, 티누빈™ 2.17부, 헥산 55부 및 촉매 A 11부를 함께 가하여 유리 용기중에 수지 용액을 제조하였다. 상기 용기를 거대한 25℃ 수욕중에 넣고, 보다 반응성인 2중 결합이 모두 반응할 때까지 용액을 교반시켰다. 생성된 예비중합체 용액의 겔 시간은 171℃에서 1분 20초인 것으로 나타났다.

실시예 4에서 기술한 바와 같이, 용기위에 2개의 막대가 장착된 스테인레스 강 용기중에 상기 예비중합체 용액을 부었다. 상기 용액으로부터 막대를 통해 유리 직물을 뽑아 내어, 150℃의 오븐중에 약 150 내지 175초 동안 매달아 경화시킨 후, 꺼내어 냉각시켰다. 생성된 프레프레그는 점착성이 거의 없으며 약 45중량%의 예비중합체를 함유한다.

(전술한 바와 같이 제조된) 프레프레그를 테플론 시이트와 알루미늄 코울(caul)판 사이에 적층(최상부 프레프레그 상에 구리편을 갖는다)시키고, 27.8 1b/in^2에서 실온 압착기에 상기 적층물을 넣어 상부에 구리로 덮인 4개층의 라미네이트 2개를 제조하였다. 압착기를 165℃로 가열하여 1시간동안 유지한 후 냉각시켰다. 이어서, 라미네이트를 200℃에서 질소로 스파징되는 오븐중에서 2시간 동안 후경화시켰다.

항상 라미네이트로부터 90.0도에서 구리가 인장되도록 하는 하부 손잡이가 장착된 인스트론(Instron)을 사용하여 라미네이트의 구리 박리 강도를 측정하였다. 인스트론으로부터 수득된 데이타의 단위는 1b/in이다. 상기 결과를 표 1에 나타낸다. 고무를 함유하지 않는 상기 수지의 박리 강도는 3.15 1b/in(pli)였다.

[실시예 5(본 발명)]

이 실시예는 EPDM 고무를 가하는 경우 구리 박리 강도가 증가됨을 입증한다.

MHCS 49부, DCPD 36.7부, 사이클로펜타디엔 삼량체 17부, 산화방지제로서 나우가드(Naugard)™ 76 1.65부, 산화방지제로서 티누빈™ 0.34부, 톨루엔 중의 저분자량 EPDM 고무(트릴렌™ 65)의 23.5%(w/w) 용액 43.25부 및 촉매 A 5.4부를 사용하여 예비중합체를 제조하였다. 예비중합체의 겔화점은 170℃에서 1분 45초였다. 상부에 구리로 덮인 수지의 유리 라미네이트를 실시예 4에서 기술한 바와 같이 제조하였다.

실시예 5의 결과는 표 1에 나타낸다. 실시예 5의 구리 박리 강도는 EPDM 고무를 함유하지 않은 실시예 4의 3.15 pli에 비해 5.1pli였다.

[실시예 6(대조용)]

이 실시예는 5-비닐-2-노르보넨을 사용한, 고무를 함유하지 않는 예비중합체의 제법을 나타낸다.

유리 용기에 MHCS 25.0부, DCPD 21.4부, 촉매 E(3000ppm CPA/DCPD) 2.2부, 5-비닐-2-노르보넨 5.8부 및 티누빈 144 0.55부를 가하였다. 기계적 교반기와 온도계를 부착한 후, 용기를 25℃ 수욕중에 넣었다. 25 내지 40℃의 온도에서 11시간 후에, 예비중합체의 겔화점은 161℃에서 6분이었다.

수지를 이형제로 처리한 테플론-라이닝된 스테인레스 강 주형에 부은 후, 100℃ 오븐에 넣어 다음 순서에 따라 질소로 퍼징시키면서 경화시켰다: 100℃에서 1시간, 165℃에서 1시간 및 220℃에서 4시간 가열하고 오븐중에서 12시간 동안 서서히 냉각시켰다. 경화된 플라크로부터 샘플을 절단하여 실시예 1에서 기술한 바와 같이 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 수지의 파괴 인성강도치는 실시예 1의 삼량체를 함유하는 샘플로부터 수득된 파괴 인성강도치와 유사하였다.

[실시예 7(대조용)]

이 실시예는 고무가 없는, 5-비닐-2-노르보넨과 삼량체의 배합물을 사용한 예비중합체의 제법을 나타낸다.

유리 용기에 증류한 5-비닐-2-노르보넨(알드리지(Aldrich)) 2.90부, DCPD중의 사이클로펜타디엔 삼량체의 38.5중량% 용액 12.39부, DCPD 17.89부, 티누빈 144 0.657부, MHCS 31.78부 및 톨루엔 16.42부를 가하였다.

이어서, DCPD 중의 2750ppm의 Pt를 함유하는 촉매 용액 0.739부를 가하였다. 실온에서 56℃까지 교반시키고, 촉매 D로서 29.9ppm의 Pt를 더 가하여 155℃에서 3분 20초의 겔 시간을 얻었다.

실시예 1에서 기술한 바와 같이, 예비중합체 용액으로부터 용매를 증발시키고, 예비중합체를 100℃의 테플론-라이닝된 스테인레스 강 주형에 부었다. 주형을 채운 후 100℃ 오븐중에 넣어 질소로 퍼징시키면서 경화시켰다. 경화 주기는 100℃ 내지 159℃에서 0.5시간 가열한 후 159 내지 161℃에서 1시간 동안 유지하고, 250℃로 1시간 동안 가열한 후 250 내지 260℃에서 4.5시간 동안 유지하고, 12시간 동안 오븐중에서 서서히 냉각시켰다. 경화된 플라크로부터 샘플을 절단하여 실시예 1에서 기술한 바와 같이 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 샘플의 파괴 인성강도치는 실시예 1의 샘플로부터 수득된 파괴 인성

강도치와 유사하였다.

[실시예 8(대조용)]

이 실시예는 고무가 있는, 5-비닐-2-노르보넨과 삼량체의 배합물을 사용한 예비중합체의 제법을 나타낸다.

톨루엔 대신에 톨루엔 16.43부 중의 트릴렌 65 6.57부의 용액 23부를 가함을 제외하고 상기 실시예 7에서 기술한 혼합물을 제조하였다.

이어서, DCPD 중에 2750ppm의 백금을 함유하는 촉매 용액 0.750부를 가하였다. 주위온도에서 56℃까지 교반시킨 후 촉매 D로서 20ppm의 Pt를 더 가하여 156℃에서 3분 20초의 겔 시간을 얻었다. 실시예 1에서 기술한 바와 같이 예비중합체로부터 용매를 증발시키고, 예비중합체를 115℃로 예열한 테플론-라이닝된 스테인레스 강 주형에 부었다. 주형를 채운 후 오븐에 넣어 110℃로 가열하고 질소로 퍼징시켰다. 경화 주기는 110℃ 내지 160℃에서 1시간 동안 가열한 후 155 내지 160℃에서 1시간 동안 유지하고, 255℃로 20분간 가열한 후 255℃에서 4시간 동안 유지하였다. 샘플을 오븐에서 8시간 동안 서서히 냉각시켰다. 경화된 플라크로부터 샘플을 절단하여 실시예 1에서 기술한 바와 같이 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 샘플의 파괴 인성강도치는 실시예 7에 비해 5.5배 증가되었으나, 고무를 함유하는 중합체의 유리 전이 온도는 고무를 함유하지 않은 대조용에 비해 감소되었다.

[실시예 9(대조용)]

이 실시예는 고무를 함유하지 않는 예비중합체의 제법을 기술한다.

MHCS 150.6부, 사이클로펜타디엔 이량체와 삼량체의 혼합물(최종 중합체중에 삼량체 30%) 168.2부, 촉매 C 23.3부, 50/10.1/60.1비의 나우가드™ 76/티누빈™ 765/톨루엔 15.8부 및 톨루엔 79.6부를 포함하는 예비중합체 용액을 실시예 1의 방법으로 제조하였다.

80ppm의 Pt(톨루엔중의 촉매 B의 9.05중량% 용액으로부터)로 예비중합체 용액을 더 활성화시켜 160℃에서 2분 1초의 겔 시간을 얻었다(겔 시간은 피셔-존스 융점 장치상에서 수지 용액 4방울을 사용하여 측정하였다).

예비중합체 용액을 40℃에서 2.5 내지 3시간 동안 회전 증발기에 공급하여 99% 이상의 톨루엔을 스트립핑시켰다. 이어서, 예비중합체를 100℃로 예열시킨 스테인레스 강 주형중에 붓고 프로그램 가능한 오븐에 넣어 질소로 퍼징하면서 경화시켰다. 경화 주기는 분당 2℃씩 실온에서 160℃로 가열한 후 160℃에서 1시간 동안 유지하고, 분당 1℃씩 160℃에서 250℃로 가열한 후 250℃에서 4시간 동안 유지하고, 오븐에서 12시간 동안 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 플라크는 투명하였다.

실시예 1에서와 같이 샘플을 제조하여 시험하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 고무를 함유하지 않는 중합체는 61 J/m^2의 인성강도를 갖는다.

[표 1]

실시예	고무 (중량%)[1]	사이클로펜타디엔 삼량체(중량%)[2]	5-비닐-2-노르보넨(중량%)[3]	G_{Ic}[4] (J/m^2)	박리강도 (pli)[5]	T_g(℃)[6]	TCE[7] 30-245℃	굴곡율 (1000psi)[8]	굴곡강도 (psi)[9]	상/영역 크기(μm)
1	-	14.2	-	22	-	163	118	288	8140	1/
2	3	13.8	-	55		151.5	339	281	9100	2/
3	10	12.7	-	114	-	163	339	214	6897	0.1-1
4	-	14	-		3.25	-	-	-	-	2/ 0.5-1.5
5	8.9	14	-	-	5.2	-	-	-	-	1
					5.1					2
6	-	-	10.14	37.2	-	-	-	-	-	1
7	-	7.2	4.4	26.2	-	174	137	-	-	1
8	9	6.54	4.0	144	-	136.2	162	-	-	2

1. 트릴렌™ 65 저분자량 EPDM 고무 중량%.
2. 사이클로펜타디엔 삼량체 중량%.
3. 5-비닐-2-노르보넨 중량%.
4. 파괴 인성강도.
5. 박리강도(lb/in).
6. 유리 전이 온도.
7. 30 내지 210℃ 에서의 열 팽창 계수.
8. 굴곡율(수천 lb/in)
9. 굴곡강도(lb/in^2)

[실시예 10(본 발명)]

이 실시예는 예비중합체에 고무를 가하는 방법 및 저분자량 EPDM의 효율을 나타낸다.

실시예 9에서 기술한 바와 같은 예비중합체 용액을 촉매 B로서 75ppm의 Pt로 활성화시켜 160℃에서 1분 55초의 겔 시간을 얻었다. 95부의 예비중합체(여전히 용액 형태의 예비중합체)에 5부의 트릴렌 65 저분

자량 EPDM 고무를 가하였다. 용액을 실온에서 15시간 동안 교반시켰다. EPDM 고무를 용해시켜 약간 탁한 용액을 형성시켰다. 이어서, 예비중합체 용액 블렌드를 회전 증발시키고 경화시킨 후 실시예 9에서와 같이 시험하였다. 스트립핑시킨 후의 예비중합체는 실온에서 약간 탁하였다(광학현미경으로 확인시 소규모의 상 분리). 경화된 플라크는 불투명한 2개의 상이다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5% 저분자량 EPDM 고무를 가한 경우 Tg 또는 열 팽창 계수에 중요한 영향을 미치지 않고 인성강도가 86J/m으로 증가하였다. 모듈러스는 단지 약간만 감소되었다.

[실시예 11(본 발명)]

이 실시예는 에틸디엔 노르보넨 삼량체(트릴렌 67)를 갖는 저분자량 EPDM의 효율을 나타낸다.

실시예 9의 예비중합체 용액에 촉매 B로서 75ppm의 Pt를 가하여 60℃에서 1분 55초의 겔 시간을 얻었다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 트릴렌 67 5부를 가하였다. 다른 공정은 모두 실시예 9에서와 같았다. 스트립핑시킨 예비중합체 블렌드 및 경화된 플라크는 상 분리되었다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5% 트릴렌 67을 가한 경우 Tg가 저하되거나 TCE가 증가함없이 인성강도가 85J/m으로 증가하였다.

[실시예 12(본 발명)]

이 실시예는 저분자량 폴리이소프렌(미합중국 뉴저지 밸러빌 소재의 하드만 인코포레이티드(Hardman, Inc.)사로부터 이솔렌(Isolene) 40으로 시판)이 인성강화 효과가 없음을 나타낸다.

실시예 9의 예비중합체에 촉매 B로서 80ppm의 Pt를 가하여 160℃에서 1분 55초의 겔 시간을 얻었다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 저분자량 폴리이소프렌 5부를 가하였다. 다른 방법은 모두 실시예 9에서와 동일하였다. 스트립핑시킨 예비중합체 블렌드 및 생성된 플라크는 등명하였으며, 이로부터 상 분리가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

결과를 표 2에 나타낸다. 5% 이솔렌 40를 가한 경우 기본 수지의 인성강도는 별로 증가하지 않는다. 이것은 탄성중합체가 하이드로실화시 반응성이 있는 탄소-탄소 이중결합을 너무 많이 갖고 있기 때문이다. 상기 탄성중합체와 수지 사이의 격렬한 반응에 의해 상 분리가 방지되었다. 다른 탄성중합체의 경우, 보다 많은 양의 탄소-탄소 결합이 유지된다.

[실시예 13(본 발명)]

이 실시예는 부분 수소화된 저분자량 폴리이소프렌의 효율성을 증명한다. 수소화된 물질을 사용하는 목적은 탄소/탄소 이중결합의 수를 감소시키고 경화시 예비중합체와의 반응을 제한하는 것이다. 이러한 제한된 반응은 상 분리를 증진시키며, 이는 Tg 또는 TCE에 중대한 영향없이 인성강도를 제공한다.

실시예 9의 예비중합체 용액에 촉매 B로서 Pt 75ppm을 가하여 160℃에서 1분 59초의 겔 시간을 얻었다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 LIR 290 90% 수소화된 저분자량 폴리이소프렌(Nissho Iwai American Corp., New York, NY) 5부를 가한다. 다른 방법들은 모두 실시예 9에따른다. 용매가 제거된 예비중합체 혼합물과 경화된 플라크는 모두 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5%의 부분적으로 수소화된 저분자량 폴리이소프렌의 첨가는 현저한 Tg 강하 또는 TCE 상승없이 인성강도를 78J/m으로 증가시킨다. 모듈러스는 현저하게 감소하지는 않는다.

[실시예 14(비교용)]

이 실시예는 저분자량 에틸렌-프로필렌 공중합체(디엔은 없음) 수지에 인성강도를 부여함에 있어서 효율성이 없음을 증명한다.

실시예 9의 예비중합체 용액에 촉매 B로서 Pt 78ppm을 가하여 160℃에서 1분 52초의 겔 시간을 얻었다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 트릴렌 CP80 저분자량 에틸렌-프로필렌 공중합체(Uniroyal Chemical, Middlebury, CT) 5부를 가한다. 다른 방법들은 모두 실시예 9에서와 같다. 용매가 제거된 예비중합체 혼합물과 경화된 플라크는 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5%의 저분자량 에틸렌-프로필렌 공중합체의 첨가는 Tg 및 TCE를 개선시키지만, 굴곡 강도는 감소되며 인성강도는 현저하게 증가되지는 않는다. 이는 탄성중합체가 2개의 탄소-탄소 이중결합을 갖지 않는다는 점에 기인한 상들간의 반응의 부족에 기인하는 것으로 여겨진다.

[실시예 15(대조용)]

예비중합체 용액을 하기와 같이 제조한다. 유리 용기에 111.1부의 DCPD, 2.1부의 DCPD/CPA 촉매 농축물(DCPD 중의 0.275중량%의 Pt) 및 55.9부의 톨루엔을 가한다. 상기 혼합물을 1시간 동안 50℃로 가열하고, 이어서 실온으로 냉각시켜 혼합물 B를 제조한다. 유리 용기에서 110.8부의 MCHS, 4.26부의 나우가드 및 0.85부의 티누빈765를 모아 혼합물 A를 제조한다. 혼합물 A를 70℃로 가열하고, 혼합물 B를 교반하면서 적가하여 반응 온도를 100℃ 미만으로 유지시킨다. 부가를 완료한 후에 반응 용액을 70℃에서 가열한다. DCPD의 노르보넨 탄소-탄소 이중결합의 99%가 반응되었을때(NMR로 나타남) 반응이 완료된 것으로 간주한다.

예비중합체 용액을 촉매 B로서 Pt 10ppm으로 활성화시켜 160℃에서 2분 1초의 겔 시간을 얻는다. 예비중합체를 실시예 9의 방법에 따라서 스트립핑시키고, 경화시키고 시험한다. 스트립핑된 예비중합체와 경화된 플라크는 모두 등명하다.

결과는 표 2에 나타낸다.

[실시예 16(본 발명)]

실시예 15의 예비중합체 용액을 촉매 B로서 Pt 10ppm으로 활성화시킨다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 트릴렌65 저분자량 EPDM 고무 5부를 가한다. 다른 방법들은 모두 실시예 9에 따른다. 스트립핑된 예비중합체 혼합물과 경화된 플라크는 상 분리된다.

결과를 표 2에 나타낸다. 예비중합체에 5%의 저분자량 EPDM을 가함으로써 Tg, TCE 또는 모듈러스에 중대한 영향없이 인성강도가 89J/m으로 증가된다.

[실시예 17(본 발명)]

이 실시예는 매우 낮은 분자량의 EPDM에 인성강도를 부여함에 있어서 개선된 용해도와 효율성을 나타낸다.

실시예 15의 조성물을 갖는 예비중합체 용액에 촉매 B로서 Pt 10ppm을 가한다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 매우 낮은 분자량의 EPDM(Mw=3000) 5부를 가한다. 다른 방법들은 모두 실시예 9에 따른다. 스트립핑된 예비중합체 혼합물은 실온에서 상 분리되지 않는 반면(광학 현미경), 경화된 플라크는 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5% 저분자량 EPDM의 첨가는 Tg, TCE 또는 모듈러스에 중대한 영향없이 인성강도를 74J/m으로 증가시킨다.

[실시예 18(본 발명)]

이 실시예는 저분자량 부틸 고무의 효율성을 나타낸다.

실시예 17의 예비중합체 용액에 촉매 B로서 Pt 10ppm을 가한다. 칼렌(Kalene) 800 저분자량 부틸 고무 4.2부를 톨루엔 20.1부에 용해시킨다. 이어서 상기 고무 용액을 95/5의 예비중합체/고무 비율로 예비중합체 용액과 혼합시킨다. 상기 고무는 다른 고무들에 비해 점도가 높기 때문에 미리 용해시킬 필요가 있다. 다른 방법들은 모두 실시예 9 및 10에서와 같다. 스트립핑된 예비중합체 혼합물과 경화된 플라크는 모두 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5%의 저분자량 부틸 고무의 첨가는 우수한 Tg, TCE 및 모듈러스를 유지시키면서 인성강도를 66J/m으로 증가시킨다.

[실시예 19(본 발명)]

이 실시예는 수지에 인성강도를 부여함에 있어서 부분 수소화된 저분자량 스티렌-부타디엔 고무(SBR)의 효율성을 나타낸다.

리콘(Ricon)184 저분자량 SBR(Colorado Chemical Specialties, Inc., Grand Junction, CO) 20부를 사이클로헥산 80부에 용해시키고 3 내지 4시간 동안 300psi의 수소압으로 100℃에서 팔라듐/탄소 촉매를 사용하여 반응기에서 수소화시킨다. 생성된 용액을 여과하여 촉매를 제거한다. NMR 결과는 87%의 지방족 탄소/탄소 이중결합 수소화를 나타낸다. 여과된 용액을 촉매 B로서 Pt 10ppm으로 활성화시킨 실시예 17의 예비중합체 용액에 가한다. 예비중합체/고무의 비율은 95/5이다. 다른 방법은 모두 실시예 9 및 10에 따른다. 경화된 플라크는 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5%의 수소화된 저분자량 SBR의 첨가는 우수한 Tg, TCE 및 모듈러스를 유지시키면서 강도를 9500psi로 증가시키고 장력을 5.2%로 증가시킨다. 인성강도는 64J/m이다.

[실시예 20(본 발명)]

이 실시예는 부분 수소화된 저분자량 부타디엔 고무의 효율성을 나타낸다.

리콘131 저분자량 부타디엔 고무(Colorado Chemical Specialties, Inc., Grand Junction, CO)를 실시예 19에서와 같이 수소화시키고 여과한다. 이어서 고무 용액을 2시간 이상 동안 진공 오븐중에서 60℃에서 완전히 건조시킨다. NMR 결과는 이중결합의 92%가 수소화되었음을 나타낸다.

실시예 17의 예비중합체 용액에 촉매 B로서 Pt 10ppm을 가한다. 용액중의 활성화된 예비중합체 95부에 실시예 10의 방법에 따라 수소화된 리콘 131 5부를 가한다. 다른 방법들은 모두 실시예 9에서와 같다. 경화된 플라크는 상 분리된다.

결과는 표 2에 나타낸다. 5%의 수소화된 리콘 131의 첨가는 Tg, TCE 또는 모듈러스를 현저하게 변경시키지 않으면서 강도를 9700psi로 증가시키고 압력을 5.6%로 증가시킨다. 인성강도는 65J/m이다.

[표 2]

실시예	용해도	예비중합체에서의 경화후상/TEM 범위 크기(μm)[1]	Tg(℃)[2]	TCE[3]	굴곡 모듈러스 (1000psi)	굴곡강도 (psi)	굴곡압력 (%)	인성강도 (J/m²)
9	-	1/-	158.9	125	321	9200	3.34	61
5 10	불용성	2/0.3-0.9	158.7	128	296	9400	4.3	86
11	불용성	2/0.4-0.9	166.9	123	-	-	-	85
12	가용성	1/-	156.7	130	-	-	-	65
13	불용성	2/0.3-1.0	170.8	116	291	9800	4.7	76
14	불용성	2/0.3-1.0	177.7	108	263	7400	3.3	64
10 15	-	1/-	146.3	137	302	8900	3.9	53.6
16	불용성	2/-	150.1	133	272	8500	4.2	89
17	가용성	2/0.5-1.0	139.5	130	284	8580	3.8	74
18	-	2/0.7-1.5	160.3	124	258	8200	4.0	86
19	-	2/0.2-0.7	151.4	131	273	9500	5.2	64
15 20	-	2/0.5-1.0	148.4	128	279	9700	5.6	65

1. 투과 전자 현미경으로 측정한 경화후 상의 수/범위 크기(μm).
2. 유리 전이 온도
3. 30 내지 246℃ 에 대한 열 팽창 계수(ppm/℃)

본 발명을 특정 실시 태양에 대해서 개시하는 반면, 이들을 제한하고자 하는 것은 아니며, 본 발명의 범위 및 진의로부터 이탈됨없이 다수의 변수 및 변형이 가능함은 물론이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

탄소를 통해 실리콘 결합에 연결된, (i) 고리에 적어도 두개의 비방향족의 비공액 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다환상 폴리엔으로부터 유도된 다환상 탄화수소 잔기 및 (ii) 환상 폴리실록산 및/또는 사면체상 실록시실란으로 이루어진 그룹으로부터 유도된 잔기를 교대로 포함하는 가교결합 유기실리콘 중합체의 연속상 및 적어도 두개의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 저분자량 탄화수소 탄성중합체의 불연속상을 포함함을 특징으로 하는, 상기 가교결합 유기실리콘 중합체를 포함하는 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.001 내지 100μ의 직경을 갖는 입자로 존재하며 50몰% 이하의 C=C 그룹을 함유하는 탄성중합체를 0.5 내지 20중량% 함유하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 0.1 내지 1.5μ의 직경을 갖는 입자로 존재하며 25몰% 이하의 C=C 그룹을 함유하는 탄성중합체를 3 내지 12중량% 함유하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 15몰% 이하의 C=C 그룹을 함유하는 탄성중합체를 5 내지 10중량%를 함유하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체가 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체, 부분 수소화된 저분자량 폴리이소프렌, 부분 수소화된 부타디엔 중합체, 부분 수소화된 스티렌-부타디엔 중합체 및 100,000 미만의 분자량을 갖는 부틸 고무로 이루어진 그룹중에서 선택되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탄성중합체가 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체로 이루어진 그룹중에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 잔기(ii)가 환상 폴리실록산으로부터 유도되고, 상기 다환상 탄화수소 잔기(i)이 디사이클로펜타디엔, 메틸 디사이클로펜타디엔 및 트리사이클로펜타디엔으로 이루어진 그룹중에서 선택된 다환상 탄화수소 화합물로부터 유도되는 조성물.

청구항 8

적어도 두 개의 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 갖는 탄화수소 탄성중합체를 포함함을 특징으로 하는, (i) 고리에 적어도 두개의 비방향족의 비공액 하이드로실릴화 반응성 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다환상 중합체와 (ii) 적어도 두개의 하이드로실릴화 반응성≡SiH 그룹을 갖는 환상 폴리실록산 또는 사면체상 실록시실란의 부분 반응 생성물인 하이드로실릴화 가교결합가능한 유기실리콘 예비중합체 조성물을 포함하는 예비중합체 조성물(여기서, 상기 (i) 및 (ii)중 적어도 3개 이상의 하이드로실릴화

반응성 그룹을 갖는다).

청구항 9

제8항에 있어서, 50몰% 이하의 C=C 그룹을 함유하며 0.001 내지 100μ의 직경을 갖는 입자로 존재하는 탄성중합체를 0.5 내지 20중량% 함유하는 예비중합체 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 15몰% 이하의 C=C 그룹을 함유하며 0.1 내지 1.5μ의 직경을 갖는 입자로 존재하는 탄성중합체를 5 내지 10중량% 함유하는 예비중합체 조성물.