



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월30일
(11) 등록번호 10-0826781
(24) 등록일자 2008년04월24일

(51) Int. Cl.

C08L 83/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0069880

(22) 출원일자 2002년11월12일

심사청구일자 2007년06월25일

(65) 공개번호 10-2003-0040090

(43) 공개일자 2003년05월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00348816 2001년11월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0649879 A2

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다꾸 오페마치 2쵸메 6방 1코

(72) 발명자

모기, 히로시

일본군마켄우스이군마쯔이다마찌오아자히토미1반
지10신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤실리콘덴시자
이료기쥬쯔겐쥬쇼내

이노우에, 요시후미

일본군마켄우스이군마쯔이다마찌오아자히토미1반
지10신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤실리콘덴시자
이료기쥬쯔겐쥬쇼내

(74) 대리인

구영창, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김계숙

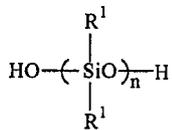
(54) 실온 경화성 실리콘 고무 조성물

(57) 요약

본 발명은 경시적 점도의 상승이 억제되고, 적절한 포트 라이프 시간을 가지고, 이형성이 우수하며, 우레탄 성형 내구성이 양호한 축합 경화형 실리콘 고무 조성물을 제공하는 것이다.

(A) 하기 화학식 1로 표시되며, 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt인 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

<화학식 1>



(식 중, R¹은 독립적으로 비치환 또는 치환된 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수임)

(B) BET 법에 의한 비표면적이 50 m²/g 이상이며, 탭 밀도가 0.2 내지 0.4 g/ml인 실리카 미분말로서, 유기 규소 화합물에 의해 표면의 카본량이 2.5 중량% 이상이 되도록 처리된 표면 처리 보강성 실리카 미분말: 1 내지 100 중량부, 및

(C) 주석 화합물계 경화 촉매: 0.01 내지 10 중량부

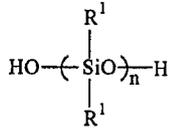
를 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌
JP10279806 A
KR100224382 B1
KR1019930019769 A
US04719243 A1

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 화학식 1로 표시되며, 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt인 오르가노폴리실록산: 100 중량부,
<화학식 1>



(식 중, R¹은 독립적으로 비치환 또는 치환된 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수임)

(B) BET법에 의한 비표면적이 50 m²/g 이상이며, 탭 밀도가 0.2 내지 0.4 g/ml인 실리카 미분말로서 유기 규소 화합물에 의해 표면의 카본량이 2.5 중량% 이상이 되도록 처리된 표면 처리 보강성 실리카 미분말: 1 내지 100 중량부, 및

(C) 주석 화합물계 경화 촉매: 0.01 내지 10 중량부

를 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A) 내지 (C) 성분에 더하여 (D) 가교제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (D) 가교제가 분자 중에 알콕시기를 2개 이상 갖는 알콕시실란 및 분자 중에 알콕시기를 2개 이상 갖는 알콕시실란의 부분 가수 분해물로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 상기 (B) 성분의 표면 처리제 0.1 내지 20 중량부를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (F) 물 0.1 내지 10 중량부를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 실온 경화성 실리콘 고무 조성물로 이루어지는 성형 재료.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 실온 경화성 실리콘 고무 조성물, 구체적으로는 축합형의 실온 경화형 실리콘 고무 조성물 및 상기 조성물로 이루어지는 성형 재료에 관한 것이다.

- <2> 축합 경화형의 실온 경화성 조성물은 실온에서 경화하여 엘라스토머상의 경화물을 형성하는 것으로, 절연 재료, 실링 재료, 포팅 재료, 성형용 모형 재료, 탐포 인쇄용 재료 등의 용도로 넓게 사용되고 있다.
- <3> 특히, 2액형의 축합 경화형 조성물은 성형용 모형 재료 등에 사용되고 있지만, 이러한 조성물을 실용적으로 제공하기 위해서는 적절한 사용 가능 시간 (포트 라이프)을 갖게 하는 것이 필요하다. 적절한 포트 라이프가 없으면 이들 조성물을 필요한 형상으로 성형하기 전에 또는 적당한 형으로 충전하기 전에 경화가 시작되어 이들 조성물을 실제로 사용할 수 없게 된다.
- <4> 그러나, 지금까지 일반적으로 사용되고 있는 2액형의 축합 경화형 조성물에 있어서 오르가노폴리실록산과 보강성 실리카 미분말의 혼합물을 주성분으로 사용한 경우, 포트 라이프가 매우 짧기 때문에 작업 중에 경화 반응이 진행되고 점도가 상승되어 이들 조성물을 실제로 사용할 수 없게 된다는 문제가 있었다. 또한, 성형 재료로서 사용한 경우, 우레탄 수지에 대한 성형 내구성이 불충분하였다.
- <5> 또한, 일본 특허 공개 평7-41562호 공보에는 벌크 밀도가 높은 실리카를 사용한 액상 실리콘 고무 조성물의 제조 방법이 기재되어 있지만, 실온 (축합) 경화형의 조성물에 대한 기재는 없다. 또한, 일본 특허 공개 평11-256040호 공보에는 탭 밀도가 높은 규산과 실리콘 중합체의 혼합물 (베이스 컴파운드)의 제조 방법이 기재되어 있지만, 구체적인 조성물에 대해서 전혀 기재되어 있지 않다.

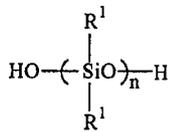
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 본 발명은 이들 문제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 경시적 점도의 상승이 억제되고, 작업에 충분히 필요한 포트 라이프를 가지며, 우레탄 수지의 성형 내구성이 향상된 실온 경화성 실리콘 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

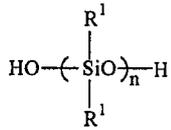
- <7> 본 발명은 상기 목적을 달성하는 것으로서, 첫째로
- <8> (A) 하기 화학식 1로 표시되며, 25 ℃에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt인 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

화학식 1



- <9>
- <10> (식 중, R¹은 독립적으로 비치환 또는 치환된 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 25 ℃에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수임)
- <11> (B) BET법에 의한 비표면적이 50 m²/g 이상이며, 탭 밀도가 0.2 내지 0.4 g/ml인 실리카 미분말로서, 유기 규소 화합물에 의해 표면의 카본량이 2.5 중량% 이상이 되도록 처리된 표면 처리 보강성 실리카 미분말: 1 내지 100 중량부, 및
- <12> (C) 주석 화합물계 경화 촉매: 0.01 내지 10 중량부
- <13> 를 함유하는 것을 특징으로 하는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 둘째로, 상기 조성물을 포함하는 성형 재료를 제공한다.
- <14> 이하, 본 발명에 관하여 상세히 설명한다.
- <15> [(A) 성분]
- <16> 본 발명의 실온 경화성 조성물에 있어서, (A) 성분의 베이스 중합체로 사용하는 오르가노폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 것이다. 그리고, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용한다.

<17> <화학식 1>



<18>

<19> 식 중, R¹은 독립적으로 비치환 또는 치환된 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수이다.

<20> R¹로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소 원자수 8 이하의 저급 알킬기; 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 알케닐기; (메트)아크릴로일(옥시)기; 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아랄킬기; 및 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 등으로 치환된 기, 예를 들면 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 탄소 원자수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 8의 것을 예시할 수 있다. 또한, 이들 1가의 탄화수소기 R¹은 특성상 필요한 경우에는 그 일부의 수소 원자가 히드록실기로 치환될 수도 있다.

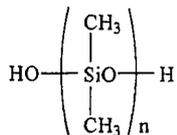
<21> R¹은 바람직하게는 메틸기, 페닐기, 3,3,3-트리플루오로프로필기이고, 특히 바람직하게는 메틸기이다.

<22> 또한 반복 단위수 n은, 이 오르가노폴리실록산의 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt, 바람직하게는 500 내지 100,000 cSt의 범위가 되는 수이다.

<23> 상기 화학식 1로 표시되는 오르가노폴리실록산은 일반적으로 물 또는 실라놀기 함유의 저분자 화합물을 정지제로서, 오르가노시클로폴리실록산을 알칼리 촉매 또는 산촉매로 평형화함으로써 얻어진다. 여기서 사용하는 알칼리 촉매로서는 수산화칼륨, 테트라알킬포스포늄히드록시드, 테트라알킬암모늄히드록시드 등이 예시되고, 또한 산촉매로서는 황산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 등을 들 수 있다.

<24> 본 발명에 있어서, 적합하게 사용되는 오르가노폴리실록산으로서는 구체적으로는 하기 화학식으로 표시되는 것을 예시할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 Ph는 페닐기를 나타낸다.

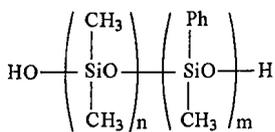
화학식 2



<25>

<26> (n은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

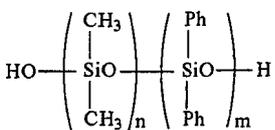
화학식 3



<27>

<28> (m 및 n의 합은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

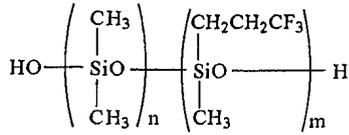
화학식 4



<29>

<30> (m 및 n의 합은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

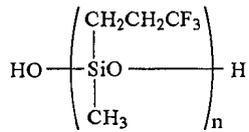
화학식 5



<31>

<32> (m 및 n의 합은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

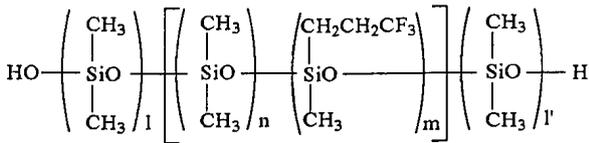
화학식 6



<33>

<34> (n은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

화학식 7



<35>

<36> (1, 1', m 및 n의 합은 25 °C에서의 점도가 100 내지 500,000 cSt가 되는 수)

<37> [(B) 성분]

<38> (B) 성분의 보강성 실리카 미분말은 그 표면이 특정량의 유기 규소 화합물로 표면 처리되어 있음으로써 상기 (A) 성분과의 혼합 후의 실리콘 컴파운드의 경시적 응집에 의한 증점을 억제하고, 또한 경화 촉매나 가교제 (알콕시실란류)와 혼합한 후에 작업에 충분히 필요한 포트 라이프를 확보할 수 있다는 점에서 본 발명에 관한 실용 경화성 실리콘 고무 조성물을 구성하는 성분 중에서 특히 중요한 성분이다.

<39> 표면 처리되는 실리카 미분말로서는 실리카의 종류에 특별히 한정되는 것 없이 종래의 실리카 고무 조성물에 사용되고 있는 것을 사용할 수 있지만, 처리 후의 BET 흡착법에 의한 비표면적이 50 m²/g 이상이고, 탭 밀도가 0.2 내지 0.4 g/ml인 것을 사용하는 것이 필요하다. 여기서, BET 흡착법에 의한 비표면적은 통상 50 내지 600 m²/g, 특히 바람직하게는 100 내지 400 m²/g이고, 탭 밀도는 바람직하게는 0.2 내지 0.3 g/ml, 더욱 바람직하게는 0.22 내지 0.30 g/ml, 특히 바람직하게는 0.25 내지 0.29 g/ml인 침전 실리카, 열분해법 실리카, 소성 실리카 등이 적합하게 사용되며, 특히 고무 강도를 향상시키기 위해서는 열분해법 실리카가 적합하다.

<40> 탭 밀도는 시료를 균일하게 충전한 실린더를 탭핑으로 압축시키고, 최밀 충전 밀도 (탭 밀도)를 측정한다. 측정기로서는 세이신 기업사 제조의 KYT-4000 등이 있다.

<41> 상기 실리카 미분말은 유기 규소 화합물로 표면 처리되어 본 발명의 보강성 실리카 미분말로서 사용된다. 실리카 미분말은 고무의 보강제로서 필요 불가결한 것이지만, 미처리된 실리카는 표면에 다수의 실라놀기 (Si-OH 기)가 존재하기 때문에 보강제로서 첨가하면 텍스토로피 등에 의한 증점, 포트 라이프의 단축 등의 영향을 받는다. 이 때문에, 본 발명은 실리카 표면을 소수화 처리하는 것이 특징이다. 그의 필요한 처리량은 실리카 표면의 카본량으로서 2.5 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이상이 필요하다. 2.5 중량% 미만이면 고무 조성물의 증점, 포트 라이프 변화의 억제에 효과가 적다. 또한, 카본량의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 통상 20 중량% 이하, 바람직하게는 12 중량% 이하, 특히 바람직하게는 8 중량% 이하이다.

<42> 실리카 표면의 카본량에 대해서는 실리카 표면의 실라놀기에 의한 「-OH」가 예를 들면 실라잔 등으로 처리된

결과 「-O-Si(CH₃)₃」이 된 것에 대해서 그 카본량을 NMR로 측정하면 된다.

- <43> 이들 실리카 미분말은, 미리 분체의 상태로 직접 처리된 것이 바람직하고, 통상적인 표면 처리법으로서는 일반적인 주지의 기술을 채용할 수 있다. 예를 들면, 상압으로 밀폐된 기계 혼련 장치에, 또는 유동층에 상기 미처리된 실리카 미분말과 표면 처리제를 넣고, 필요에 따라 불활성 가스 존재하에서 실온 또는 열처리로 혼합 처리한다. 경우에 따라 촉매를 사용하여 처리를 촉진할 수 있다. 혼련 후 건조함으로써 표면 처리물이 제조된다.
- <44> 실리카 미분말의 표면 처리제로서는 가수분해성기를 갖는 단량체 또는 그의 부분 가수 분해 축합물을 포함하는 유기 규소 화합물이 사용되고, 상기 실리카 미분말 표면을 모노메틸실릴기, 디메틸실릴기, 트리메틸실릴기로 덮을 수 있는 것이 바람직하며 (또한, 상기 각 실릴기에 있어서, 메틸기 이외의 규소 원자 상의 결합수는 Si-O-Si로 표시되는 실록산 구조를 형성하는 산소 원자와 결합하는 것임), 구체적으로는 1,3-디비닐테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸테트라비닐디실라잔, 헥사메틸디실라잔 등의 헥사오르가노디실라잔, 옥타메틸트리실라잔, 1,5-디비닐헥사메틸트리실라잔 등의 옥타오르가노트리실라잔 등의 오르가노실라잔, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란 등의 알킬트리알콕시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란 등의 디알킬디알콕시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란 등의 알케닐트리알콕시실란, 디비닐디메톡시실란, 디비닐디에톡시실란 등의 디알케닐디알콕시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란 등의 트리알킬알콕시실란, 트리비닐메톡시실란, 트리비닐에톡시실란 등의 트리알케닐알콕시실란, 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 비닐트리클로로실란, 디비닐디클로로실란, 트리비닐클로로실란 등의 오르가노클로로실란 및 클로로프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제, 디메틸폴리실록산, 오르가노하이드로젠폴리실록산 등의 유기 규소 화합물을 들 수 있고, 이들의 부분 가수 분해 축합물일 수도 있다.
- <45> 또한, 이 중에서는 가수분해성기 이외에 규소 원자에 결합하는 치환기가 메틸기인 실란계 커플링제 및 오르가노실라잔류가 바람직하고, 특히 오르가노실라잔류가 바람직하다.
- <46> (B) 성분의 배합량은 (A) 성분 100 중량부에 대하여 1 내지 100 중량부가 바람직하고, 5 내지 50 중량부가 보다 바람직하고, 10 내지 40 중량부가 더욱 바람직하다. (B) 성분의 배합량이 지나치게 적으면 기계적 강도가 약해지고, 지나치게 많을 경우에는 (B) 성분의 충전이 곤란해지고, 작업성, 가공성이 나빠진다.
- <47> 또한, (A) 성분과 (B) 성분의 혼합 공정에서, 상기 소수화 처리한 실리카 미분말을 더 소수화 처리하면 보다 효과적이다. 이를 위해서는 소수성을 제공하는 (E) 표면 처리제를 (A) 성분과 (B) 성분의 혼합시에 첨가할 수 있다.
- <48> 상기 혼합 공정에서 사용하는 (E) 표면 처리제로서는 유기 규소 화합물인 실란계 커플링제 및 그의 부분 가수 분해물, 오르가노실라잔류, 티타네이트계 커플링제, 오르가노폴리실록산 오일 (특히 디메틸폴리실록산 오일), 오르가노하이드로젠폴리실록산 오일 등을 들 수 있다.
- <49> 실란계 커플링제로서는 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸아미노실란, 글리시독시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필메틸디에톡시실란, (에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디비닐디메톡시실란 및 클로로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있지만, 실란계이면 특별히 한정없이 사용할 수 있고, 또한 상기 실란의 부분 가수 분해물도 사용할 수 있다. 오르가노실라잔류로서는 헥사메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실라잔, 디페닐테트라메틸디실라잔 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 오르가노실라잔류가 바람직하다. 이 배합량은 (A) 성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부, 특히 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- <50> 또한, 표면 처리제의 처리 효과를 촉진하기 위해서 (F) 물을 배합하는 것이 바람직하다. 물의 배합량은 (A) 성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 특히 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다.
- <51> [(C) 성분]
- <52> (C) 성분의 촉매로서는 주석 옥토에이트, 주석 카프릴레이트, 주석 올레에이트와 같은 카르복실산 금속염, 또는 디메틸주석디버사테이트, 디부틸주석디버사테이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디올레에이트, 디페닐주석디아세테이트, 산화디부틸주석, 디부틸주석디메톡시드, 디부틸비스(트리에톡시)주석, 디옥틸주석디라우레이트와 같은 유기 주석 화합물 등을 들 수 있다. 1 내지 50 중

량%의 금속 주석을 포함하는 주석 화합물이 경화 촉매로서 사용된다.

<53> (C) 성분의 배합량은 (A) 성분의 실라놀기 함유 오르가노폴리실록산 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.2 내지 4 중량부이다. (C) 성분의 배합량이 지나치게 적으면 경화성이 불충분해지고 이형성도 저하되기 때문에 우레탄 성형 내구성이 나빠지고, 지나치게 많은 경우에는 조성물의 경화물에 크랙킹이 발생하여 경화물의 보존 안정성이 나빠지며 또한 경화물의 내열성 등의 특성이 저하되는 경향이 있다.

<54> [(D) 성분]

<55> 본 발명의 실은 경화성 실리콘 고무 조성물에는 원하는 경우 경화물의 가교 밀도를 높이기 위해 (C) 성분의 경화 촉매와 함께 (D) 가교제를 병용할 수 있다.

<56> 상기 가교제로서는 예를 들면 하기 식으로 표시되는 화합물 또는 그의 부분 가수분해물이 사용된다.

화학식 8



<58> 식 중, R^2 는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기를 나타내고, X는 가수분해성기를 나타내고, a는 0 또는 1이다.

<59> R^2 로서는, 구체적으로는 상기 R^1 과 동일한 것이 예시되고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기가 바람직하다. X의 가수분해성기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 메틸에틸케톡심기 등의 케톡심기, 이소프로페녹시기 등의 알케닐옥시기, 아세톡시기 등의 아실옥시기, 디메틸아미녹시기 등의 아미녹시기 등이 예시되고, 알콕시기가 바람직하다.

<60> 구체적으로는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리스(메톡시에톡시)실란 등의 3관능성 알콕시실란; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란 등의 4관능성 알콕시실란; 메틸트리프로페녹시실란, 메틸트리아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 메틸트리(부타녹심)실란, 비닐트리(부타녹심)실란, 페닐트리(부타녹심)실란, 프로필트리(부타녹심)실란, 테트라(부타녹심)실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리(부타녹심)실란, 3-클로로프로필트리(부타녹심)실란, 메틸트리(프로파녹심)실란, 메틸트리(펜타녹심)실란, 메틸트리(이소펜타녹심)실란, 비닐트리(시클로펜타녹심)실란, 메틸트리(시클로헥사녹심)실란 및 이들의 부분 가수 분해물 등이 예시되고, 그 중에서도 알콕시실란류가 바람직하다.

<61> [그 밖의 배합제 등]

<62> 본 발명에 있어서는 상술한 성분 (A) 내지 (C) 이외에도 본 발명의 목적을 손상시키지 않은 범위에서, 조성물의 특성을 향상시키기 위해서 여러가지 첨가제를 배합할 수 있다. 예를 들면, 점도 제조 등의 희석제로서 양말단 트리메틸실릴기 봉쇄 디메틸폴리실록산 등을 배합할 수 있다. 보강성 충전제, 침강 방지제로서, 또는 전기 전도성을 부여하기 위해서 상기 (B) 성분 이외의 열분해법 실리카, 침전 실리카, 및 이들의 소수화물, 카본 블랙 등을 배합할 수 있다. 또한, 충전제, 증량제, 열전도성 충전제로서 석영 가루, 용융 석영, 구형 실리카, 규조토, 제올라이트, 탄산칼슘, 이산화 티탄, 산화철, 알루미늄, 구형 알루미늄, 수산화알루미늄, 질화알루미늄, 황산마그네슘 등을 배합할 수 있다. 또한, 탄산염, 수산화염 등의 납 화합물을 방사선 차폐를 위해 배합할 수 있고, 그 밖의 무기 안료, 유기 염료 등의 착색제, 산화셀룰, 탄산아연, 탄산망간, 벤조트리아졸, 백금 화합물 등의 내열성 또는 난연성 향상제를 배합할 수 있다. 또한, 경화를 촉진시키거나 심부에서의 경화를 양호하게 행하기 위해서 물 또는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 메틸셀로솔브 등의 알코올류를 첨가할 수도 있다.

<63> 본 발명의 조성물은 (A) 내지 (C) 성분을 공지의 혼합기를 사용하여 혼합할 수 있지만, (A) 및 (B) 성분을 혼합한 후, (C) 성분을 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 (E), (F) 성분을 이용할 경우는 (A) 및 (B) 성분의 혼합시에 첨가하는 것이 바람직하고, (D) 성분을 사용할 경우는 (A) 및 (B) 성분을 혼합한 후에 혼합하는 것이 바람직하다.

<64> <실시예>

<65> 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한, 각 예에서의 부는 중량부를, 점도는 25 °C에 있어서의 점도를 나타낸다.

- <66> <표면 처리 보강성 실리카의 조정>
- <67> [제조예 1-1]
- <68> 유동층에 미처리된 열분해법 실리카와 헥사메틸디실라잔을 넣고, 질소 가스 기류하에서 실온으로 표면 처리를 행하고, 그 후 열 처리에 의해 미반응물 등을 제거하여, BET법에 의한 비표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 탭 밀도가 0.27 g/ml 이고, 헥사메틸디실라잔에 의해 표면 처리된 표면의 카본량이 2.8 중량%인 표면 처리된 열분해법 실리카 (1)을 제조하였다.
- <69> [제조예 1-2] (비교용)
- <70> 제조예 1-1과 동일하게 하여, BET법에 의한 비표면적이 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 탭 밀도가 0.27 g/ml 이고, 헥사메틸디실라잔에 의해 표면 처리된 표면의 카본량이 2.8 중량%인 표면 처리된 열분해법 실리카 (2)를 제조하였다.
- <71> [제조예 1-3] (비교용)
- <72> 제조예 1-1과 동일하게 하여, BET법에 의한 비표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 탭 밀도가 0.45 g/ml 이고, 헥사메틸디실라잔에 의해 표면 처리된 표면의 카본량이 2.8 중량%인 표면 처리된 열분해법 실리카 (3)을 제조하였다.
- <73> [제조예 1-4] (비교용)
- <74> 제조예 1-1과 동일하게 하여, BET법에 의한 비표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 탭 밀도가 0.27 g/ml 이고, 헥사메틸디실라잔에 의해 표면 처리된 표면의 카본량이 2.0 중량%인 표면 처리된 열분해법 실리카 (4)를 제조하였다.
- <75> <실리콘 컴파운드의 제조>
- <76> [제조예 2-1]
- <77> 양말단이 실라놀기로 봉쇄된 디메틸폴리실록산 (점도: 5,000 cSt) 100 부, 상기 제조예 1에서 얻어진 열분해법 실리카 (1) 40 부, 헥사메틸디실라잔 5 부 및 물 2.5 부를 니이더 내에서 1 시간 혼합하고, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 시간 가열 처리하여 실리콘 컴파운드 (1)을 얻었다.
- <78> [제조예 2-2] (비교용)
- <79> 열분해법 실리카 (1)을 열분해법 실리카 (2)로 변경하는 것 이외에는 제조예 2-1과 동일하게 하여 실리콘 컴파운드 (2)를 얻었다.
- <80> [제조예 2-3] (비교용)
- <81> 열분해법 실리카 (1)을 열분해법 실리카 (3)으로 변경하는 것 이외에는 제조예 2-1과 동일하게 하여 실리콘 컴파운드 (3)을 얻었다.
- <82> [제조예 2-4] (비교용)
- <83> 열분해법 실리카 (1)을 열분해법 실리카 (4)로 변경하는 것 이외에는 제조예 2-1과 동일하게 하여 실리콘 컴파운드 (4)를 얻었다.
- <84> <경화제의 제조>
- <85> [제조예 3-1]
- <86> 경화 촉매로서 디옥틸주석디라우레이트 1.0 부, 가교제로서 페닐트리메톡시실란 2.2 부 및 양말단 트리메틸실릴기 봉쇄의 디메틸폴리실록산 1.8 부를 혼합하여 경화제 (1)을 제조하였다.
- <87> [제조예 3-2]
- <88> 경화 촉매로서 디옥틸주석디라우레이트 대신에 디옥틸주석디버사테이트를 사용한 것 이외에는 제조예 3-1과 동일하게 하여 경화제 (2)를 제조하였다.
- <89> [제조예 3-3] (비교용)
- <90> 경화 촉매로서 디옥틸주석디라우레이트 0.005 부, 가교제로서 페닐트리메톡시실란 2.2 부 및 양말단 트리메틸실릴기 봉쇄의 디메틸폴리실록산 2.795 부를 혼합하여 경화제 (3)을 제조하였다.

- <91> [제조예 3-4] (비교용)
- <92> 경화 촉매로서 디옥틸주석디페닐페녹시드 10.5 부, 가교제로서 페닐트리메톡시실란 0.45 부를 혼합하여 경화제 (4)를 제조하였다.
- <93> -실시에 · 비교예-
- <94> <실시에 1>
- <95> 상기 실리콘 컴파운드 (1)을 실온에서 보온한 후, 그의 점도 변화를 측정하였다.
- <96> 또한, 마찬가지로 실온에서 보온한 실리콘 컴파운드 (1)에 상기 경화제 (1)을 100:5 (중량비)의 비율로 혼합하여 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 그 실리콘 고무 조성물에 대해서 포트 라이프를 측정하였다.
- <97> 또한, 상기 실리콘 고무 조성물을 사용하여 경화물인 실리콘 고무형을 제조하고, 우레탄 수지의 성형 내구 횟수 (우레탄 수지의 주형 · 경화 · 탈형을 반복하여 실리콘 고무형 (성형용 모형)과 폴리우레탄 성형물이 접촉해서 실리콘 고무형이 파단하여 사용할 수 없게 되기까지의 횟수)를 측정하였다.
- <98> <실시에 2>
- <99> 상기 경화제 (1)을 상기 경화제 (2)로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 각 측정을 행하였다.
- <100> <비교예 1>
- <101> 상기 실리콘 컴파운드 (1)을 상기 실리콘 컴파운드 (2)로 변경하는 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 각 측정을 행하였다.
- <102> <비교예 2>
- <103> 상기 실리콘 컴파운드 (1)을 상기 실리콘 컴파운드 (3)으로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 측정을 행하였다.
- <104> <비교예 3>
- <105> 상기 실리콘 컴파운드 (1)을 상기 실리콘 컴파운드 (4)로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 측정을 행하였다.
- <106> <비교예 4>
- <107> 상기 경화제 (1)을 상기 경화제 (3)으로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 각 측정을 행하였다.
- <108> <비교예 5>
- <109> 상기 경화제 (1)을 상기 경화제 (4)로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 측정을 행하였다.
- <110> 상기 각 실시예 · 비교예에 있어서의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

| 보존기간 | | 실시에1 | 실시에2 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 | 비교예4 | 비교예5 |
|-----------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 초기 | 점도 [Pa·s] | 40 | 40 | 35 | 40 | 50 | 40 | 40 |
| | 포트 라이프 [min] | 90 | 90 | 100 | 60 | 50 | 120 | 120 |
| 1개월 | 점도 [Pa·s] | 40 | 40 | 50 | 60 | 75 | 40 | 40 |
| | 포트 라이프 [min] | 90 | 90 | 60 | 50 | 30 | 120 | 120 |
| 3개월 | 점도 [Pa·s] | 40 | 40 | 95 | 80 | 120 | 40 | 40 |
| | 포트 라이프 [min] | 90 | 90 | 40 | 30 | 20 | 120 | 120 |
| 6개월 | 점도 [Pa·s] | 40 | 40 | 150 | 120 | 160 | 40 | 40 |
| | 포트 라이프 [min] | 90 | 90 | 35 | 20 | 10 | 120 | 120 |
| 크랙킹의 유무 | | 없음 | 없음 | 없음 | 없음 | 없음 | 없음 | 있음 |
| 우레탄 성형 횡수 | | 130 | 130 | 100 | 100 | 90 | 20 | 80 |

<111>

발명의 효과

<112>

본 발명의 실은 경화성 실리콘 고무 조성물은 실리콘 베이스 (주성분)의 경시적 점도의 상승이 억제되고, 우수하고 충분한 포트 라이프와 함께 우수한 이형성을 가지며, 우레탄 성형 내구성을 대폭으로 향상시킬 수 있기 때문에 특히 2액형의 축합 경화형 성형용 모형 재료 등으로 적합하다.