(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09J 183/00

(45) 공고일자 2005년01월31일
(11) 등록번호 10-0344475
(24) 등록일자 2002년07월04일

(21) 출원번호 10-1996-0000479
(22) 출원일자 1996년01월12일

(65) 공개번호 10-1996-0029428
(43) 공개일자 1996년08월17일

(30) 우선권주장 08/371910 1995년01월12일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드

(72) 발명자 테레사 아일린 젠틀
미합중국 펜실바니아 요오크 킴즈 로오드 1953

마이클 앤드류 루츠
미합중국 미시간 미들랜드 와일리즈 스트리트 1815

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김성수

(54) 오가노실록산화합물

요약

본 발명의 신규 오가노실록산 화합물은 2개 이상의 알콕시 또는 기타 가수분해가능한 그룹 및 그룹 -OR [1] Si≡로 (여기서, R [1] 은 탄소, 수소 및, 임의로는 산소를 포함하는 2가 유기 그룹을 나타낸다)를 함유하는 규소원자(1) 및 규소 결합된 수소원자 또는 알케닐 라디칼(2)을 포함함을 특징으로 한다. 당해 화합물의 바람직한 제조방법은 규소 결합된 알케닐옥시 그룹 및 2개 이상의 규소 결합된 가수분해가능한 그룹 또는 이의 전구체를 함유하는 실란(A) 및 오가노하이드로겐 실록산(B)의 반응에 의한 방법이다. 이 반응은 하이드로실화 촉매의 존재하에 수행된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하이드로실화 반응(hydrosilation reaction)에 의해 경화되는 오가노실록산 조성물로부터 제조된 겔 및 탄성중합체에 우수한 접착력을 제공하는 신규한 오가노실록산 화합물에 관한 것이다. 이들 접착 촉진제는 비교적 낮은 경화 온도, 특히 주위 온도 내지 70℃에서 특히 유효하다.
각종 실란 및 오가노실록산 화합물은 하이드로실화 반응에서 하도제(primer) 또는 접착 촉진제로서의 용도가 제안되어 왔다. 이들 하도제와 접착 촉진제는 전형적으로 두 가지 유형의 반응성 그룹을 함유하는데, 이 중 하나는 가수분해성 그룹이며 나머지 하나는 기재 또는 오가노실록산 조성물과 반응할 수 있는 그룹이다. 예를 들어, 규소 결합된 가수

분해성 그룹을 사용하는 당해 분야의 선행 기술은 문헌[참조: 미국 특허 제3,772,026호; 제3,873,334호; 제4,196,273호; 제4,329,273호; 제4,087,585호; 제4,732,932호; 제4,658,851호; 제4,719,262호 및 제4,906,686호]에 제시되어 있다.

아래 특허에는 규소 결합된 가수분해성 그룹 이외에 규소 결합된 알케닐 라디칼 또는 규소 결합된 수소 원자를 함유하는 실란 또는 오가노실록산 화합물이 기 재되어 있다. 하이드로실화 반응에 의해 경화되는 오가노실록산 조성물용의 접착 촉진제로서의 이들 화합물의 용도는 문헌[참조: 미국 특허원 제4,786,701호; 유럽 특허원 제0,449,181호; 일본 공개특허공보 제(평)4-311,766호; 미국 특허원 제4,721,764호; 유럽 특허원 제0,458,355호 및 유럽 특허원 제0,469,890호]에 제시되어 있다.

상기한 접착 촉진제의 단점은 기재에 대한 조성물의 점착 결합이 100℃ 미만의 경화 온도에서 성취되기에는 부족하다는 것이다.

미국 특허 제3,887,602호에는 규소 결합된 수소원자를 함유하는 알콕시실란과 중합된 알데히드의 알릴 에테르와의 반응 생성물에 대해 추가로 기재되어 있다. 이들 반응 생성물은 포름알데히드 또는 트리옥산을 기본으로 하는 중합체에 대한 유리 섬유결합용 커플링제로서 유용하다. 반응 생성물은 일반식 $(RO)_3Si(CH_2)_3(OCH_2OR')_nOCH_2O(CH_2)_3Si(OR)_3$ (여기서, R은 메틸 또는 에틸이고, R'는 에틸렌 또는 n-부틸렌이며, n은 8 내지 56이다)이다.

본 발명의 목적은 오가노실록산 조성물을 25℃ 정도의 저온에서 백금족 금속 촉매화된 하이드로실화 반응에 의해 조성물이 경화되는 동안 각종 기재에 점착적으로 결합시키는 신규한 종류의 오가노실록산을 제공하는 것이다.

본 발명의 오가노실록산 화합물은 두 개 이상의 알콕시 그룹 또는 기타 가수분해성 그룹을 함유하는 규소 원자 및 -ORSi≡ 그룹(여기서, R은 알킬렌 라디칼이다)(1) 및 규소 결합된 수소원자 또는 알케닐 라디칼(2)을 포함함을 특징으로 한 다.

본 발명은 하기 일반식(1)의 오가노실록산 화합물을 제공한다.

$$X_mR^2_{(3-m)}SiOR^1[Si(R^3)_3]_n \quad (1)$$

상기식에서,

R^1은 탄소수가 3 이상이고, 이의 원자가는 n+1(여기서, n은 1 또는 2이다)이며, 여기서 n이 1인 경우, R^1은 $-R^4-$, $-R^4OR^5-$, $-R^4OC(O)R^6-$ 및 $-R^7C(O)OR^5-$로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, n이 2인 경우, R^1은 $-(R^4O)_2R^8-$[여기서, R^5, R^6 및 R^8은 상기식의 산소원자에 결합되고, R^4 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소수가 3 이상인 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌 라디칼(여기서, 치환체는 하이드록실 또는 알콕시이다)을 나타내고, R^5는 탄소수가 2 내지 12이고, 하이드로카빌렌 라디칼 또는 알릴옥시 치환된 하이드로카빌렌 라디칼로부터 선택되고, R^7은 R^6 및 단일 결합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, R8은 3가 탄화수소 라디칼이다]이고;

R^2는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고;

R^3은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, 규소 결합된 수소원자, X 및 일반식 $O[SiR^9_pO_{(3-p)/2}]_q$의 실록산 단위[여기서, p는 0, 1, 2 또는 3이고, q는 1 이상이고, R^9는 각각 독립적으로 X, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, $XmR^2_{3-m}SiOR^1-$ 및 $-R^{11}[R^{10}_sSiO_{(3-s)/2}]_r$ {여기서, r은 1 이상이고, s는 0, 1, 2 또는 3이고, 일반식 $R^{10}_sSiO_{(3-s)/2}$의 실록산 단위는 r이 1보다 큰 경우에 연속적이며, 단 R^3으로 표시되는 한 개 이상의 치환체는 규소 결합된 수소원자 또는 알케닐 라디칼을 함유하고, R^{10}은 각각 독립적으로 1가 탄화수소 라디칼, 수소원자 및 X로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R^{11}은 탄소수가 2 이상인 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌 라디칼(여기서, 치환체는 하이드록실 또는 알콕시이다)이다}로부터 선택되며, 실록산 단위는 q가 1보다 큰 경우에 연속적이다]로부터 선택되고;

X는 가수분해성 그룹이고;

m은 2 또는 3이며;

n은 1 또는 2이며;

R^2, R^3, R^9, R^{10} 및 R^{11}로 표시된 치환된 탄화수소 라디칼에 존재하는 치환체는 할로겐, 에폭시, 아미노, 머캅토 및 3-메타크릴옥시프로필로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

또한, 본 발명은 경화성 폴리오가노실록산(A), 경화성 폴리오가노실록산 조성물을 경화시키기에 충분한 양의 경화제(B), 경화성 폴리오가노실록산 조성물의 경화를 촉진시키기에 충분한 양의 촉매(C) 및 본 발명의 접착 촉진 첨가제(D)를 포함하며, 백금족 금속 및 이들의 화합물에 의해 촉매화된 하이드로실화 반응, 규소 결합된 수소원자와 실란을 그룹과의 반응, 산소 및 촉매 존재하의 머캅토 그룹 상호간의 반응, 촉매 존재하의 머캅토 그룹과 알케닐 라디칼과의 반응, 자외선에 의한 감광성 화합물의 조사(irradiation)에 의해 개시된 유리 라디칼 및 양이온계 반응, 열적으로 유도된 유리 라디칼 전구체의 분해에 의해 개시된 유리 라디칼 반응 및 고에너지 방사선에 의해 개시된 반응으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 반응에 의해 경화되는 경화성 오가노실록산 조성물을 제공한다.

본 발명의 오가노실록산 화합물은 하기 일반식(1)로 표시된다.

$$X_mR^2_{(3-m)}SiOR^1[Si(R^3)_3]_n \quad (1)$$

상기식에서, 치환체 R^1은 산소 원자를 통해 가수분해성 그룹을 함유하는 규소원자에 결합된다. R^1은 세 개 이상의 탄소원자, 수소 및 임의로 산소와 함께 탄소 원자상에 존재할 수 있는 할로겐 및 질소와 같은 치환체를 함유한다. R^1은 바람직하게는 탄소수가 3 내지 10이며, 원자가가 2 또는 3이다. R^1에 대한 각종 다른 양태는 아래에서 논의된다.

R^2는 1가 탄화수소 라디칼이다. 이러한 라디칼은 치환되지 않거나, 치환체가 본 발명의 접착 촉진제를 함유하는 본 발명의 오가노실록산 조성물의 경화 또는 저장 안정성에 악영향을 미치지 않거나, 조성물 경화 도중 진행되는 접착에

악영향을 미치지 않는 한, 할로겐 원자와 같은 치환체를 함유할 수 있다. R^2에 존재하는 기타 치환체는 본 발명의 화합물을 접착 촉진제로서 함유하는 조성물에 의해 개선된 접착력을 제공할 수 있다. 이들 치환체로는 에폭시, 3-메타크릴옥시프로필, 머캅토 및 아미노(이후에 접착 촉진 치환체로 언급함)를 포함한다.

본 발명의 화합물이 산소 원자를 통해 규소에 결합된 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 실란(1)과 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 유기 규소 화합물(2)과의 반응을 포함하는 바람직한 방법에 의해 제조되는 경우, R^2로 표시된 탄화수소 라디칼은 에틸렌계 불포화도가 없어야 한다. 이러한 제한의 이유는 목적하는 에틸렌계 불포화 그룹이 아닌, R^2에 존재하는 불포화 그룹과 규소 결합된 수소 원자와의 경쟁 반응에 의해 생성된 바람직하지 않은 생성물 형성을 배제하기 위함이다.

본 발명의 조성물에 존재하는 알케닐이 아닌 1가 규소 결합된 탄화수소 라디칼은 탄소수가 1 내지 20 또는 20 이상이며, 알킬(예: 메틸, 에틸 또는 프로필); 사이클로알킬(예: 사이클로헥실); 아릴(예: 페닐); 알크아릴(예: 틀릴 또는 크실릴) 및 아르알킬(예: 벤질)일 수 있다. 이들 탄화수소 라디칼상에 존재할 수 있는 치환체는 할로겐(예: 불소 및 염소) 또는 위에서 정의한 접착 촉진 치환체 중의 일부이다. 다양한 규소 원자에 존재하는 탄화수소 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 이들 탄화수소 라디칼은 바람직하게는 메틸, 에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 페닐이며, 이는 본 발명의 유기 규소 화합물을 제조하기 위해 사용된 출발 물 질, 전형적으로는 상응하는 클로로실란을 기본으로 하는 것이 바람직하다. 규소 원자에 존재하는 한 개 이상의 라디칼은 메틸인 것이 바람직하다.

R^3으로 표시된 치환체 각각은 독립적으로 X로 표시된, 치환되지 않거나 치환된 규소 결합된 가수분해성 그룹인 1가 탄화수소 라디칼 및 그룹 $O[SiR^9_pO_{(3-p)/2}]_q$의 그룹(여기서, p는 0, 1, 2 또는 3이며, q는 1 이상이다)으로부터 선택된다.

R^3으로 표시된 세 개의 치환체 각각이 동일하다는 것은 당해 조성물 제조에 사용된 반응물에 의존할 것임은 명백하다. 바람직한 방법에 있어서, 일반식 $X_mSiR^2_{3-m}OR^{1'}$에 상응하는 실란은 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐실록산과 반응시킨다. 이러한 일반식에서, $R^{1'}$는 R^1로 표시된 그룹의 에틸렌계 불포화 전구체이다. 예를 들면, R^1이 n-프로필렌이면, $R^{1'}$는 알릴이다.

일반식(1)에서 그룹 $[Si(R^3)_3]$은 실란과의 반응에 관련된 규소 결합된 수소원자를 제거한 후의 오가노하이드로겐실록산의 잔기이다. R^3으로 표시된 그룹 각각은 치환되지 않거나 치환된 1가 탄화수소 라디칼, 수소원자 또는 한 개 이상의 일반식 $SiR^9_pO_{(3-p)/2}$의 실록산 단위일 수 있다.

바람직한 제조방법을 사용하면, R^3으로 표시된 한 개 이상의 그룹은 $O[SiR^9_pO_{(3-p)/2}]_q$이고, 하나의 실록산 단위 중 한 개 이상의 R^9 치환체는 규소 결합된 수소원자이다.

알케닐옥시 치환된 실란(반응물 D1)과 오가노하이드로겐 실록산(반응물 D2)과의 반응 생성물을 추가로 반응시키지 않는 경우, R^9로 표시된 치환체 각각은 독립적으로 수소원자 및 치환되지 않거나 치환된 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택된다. R^9가 탄화수소 라디칼인 경우, 이는 바람직하게는 탄소수가 1 내지 4인 알킬 라디칼, 페닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필이다. 규소 원자상의 한 개 이상의 R^9 라디칼이 탄화수소 라디칼인 경우, 이들 탄화수소 라디칼 중의 한 개 이상은 메틸이다.

특허 청구된 본 발명의 화합물 중의 한가지 양태는 반응물(D1 및 D2)의 반응 생성물을 두 개의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 디엔(예: 부타디엔) 유형의 탄화수소와 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 양태에 있어서, 한 단위에서 한 개 이상의 R^9 치환체는 알케닐 라디칼이다. 이러한 알케닐 라디칼은 바람직하게는 탄소수가 2 내지 6이며, 말단 불포화된다.

일반식(1)에서 X는 규소 결합된 가수분해성 그룹이다. 이러한 유형의 그룹으로는 알콕시, 카복시, 케톡시모, 아미노, 아미도 및 아미녹시를 포함한다. 접착 촉진 첨가제가 하이드로실화 반응에 의해 경화되는 조성물내로 혼입되는 경우, 알콕 시 및 케톡시모 그룹은, 전형적으로 이들 반응에 촉매로서 사용되는 백금족 금속 함유 촉매를 억제하는 질소 화합물의 경향을 기본으로 하는 것이 바람직하다. X는 바람직하게는 이들 화합물의 제조 동안 부산물로서 형성되는 상응하는 알콜의 휘발성을 기본으로 하는 탄소수가 1 내지 4인 알콕시 그룹이다.

일반식(1)에서, m은 2 또는 3이며, 바람직하게는 3이다.

바람직한 방법에 있어서, 일반식(1)에 나타낸 R^1과 인접한 규소원자 사이의 결합은 한 개 또는 두 개의 에틸렌계 불포화 치환체 및 두 개 또는 세 개의 가수분해성 그룹을 함유하는 실란(1)과 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 유기 규소 화합물(2)과의 반응에 의해 형성된다.

당해 조성물의 성분(D)를 수득하기 위해 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 화합물과 반응할 수 있는 실란 계열은 미국 특허 제4,719,262호에 기재되어 있다. 이 특허에 기재되어 있는 말단 불포화 유기 규소 화합물은 다섯 가지 종류의 유기 화합물 중의 하나를 세 개 이상의 규소 결합된 가수분해성 그룹을 함유하는 실란과 반응시켜 제조할 수 있다.

화합물(D1)을 형성하기 위해 세 개 이상의 가수분해성 그룹을 함유하는 실란과 반응할 수 있는 다섯 가지 종류의 유기 화합물은 말단 불포화 알콜(1), 이러한 유형의 알콜과 포화 다가 알콜 또는 다가 페놀과의 반응으로부터 유도된 에테르(2), 말단 불포화 알콜과 포화 하이드록실 치환된 카복실산과의 반응으로부터 유도된 에스테르(3), 에틸렌계 불포화 카복실산과 두 개 이상의 하이드록실 그 룹을 함유하는 포화 알콜로부터 유도된 에스테르(4) 및 에틸렌계 불포화 1가 알콜과 세 개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 알콜로부터 유도된 에테르(5)이다.

전형적으로, 반응물(D1)을 제조하는 데 사용된 에틸렌계 불포화 하이드록실 치환된 유기 화합물 1몰은 분자당 세 개 이상의 가수분해성 그룹을 함유하며 일반식 $X_{m+1}R^2_{3-m}Si$(여기서, m은 2 또는 3이다)의 실란 각각의 몰과 반응시킨다.

R^1이 R^4로 표시되는 알킬렌 라디칼인 성분(D)의 양태에서, 반응물(D1)은 일반식 $CH_2=C(R^{12})R^{4'}OSiX_mR^2_{(3-m)}$이고, $R^{4'}$는 알킬렌 라디칼이며, 그룹 $-CH_2CH(R^{12})R^{4'}-$는 R4를 구성한다. I로 언급된 이러한 양태에

있어서, $CH_2=C(R^{12})R^{4'}O-$는 말단 불포화 알콜의 하이드록실 그룹으로부터 수소원자를 제거한 후 남아있는 잔기를 나타내며, R^{12}는 수소원자 또는 1가 탄화수소 라디칼이다. 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 '말단 불포화'는 $CH_2=C(R^{12})-$ 그룹을 포함하는 탄화수소 라디칼이 존재함을 의미한다.

반응물(D1)의 양태 I을 제조하는 데 유용한 말단 불포화 1가 알콜은 탄소수가 3 내지 20이며, 3-부텐-1-올, 3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 5-헥센-1-올, 9-데실렌-1-올, 10-운데실렌-1-올, 17-옥타데실렌-1-올 및 이성체성 알릴 치환된 사이클로헥산올을 포함된다. 바람직한 알콜은 탄소수가 3 내지 12이다.

말단 불포화 다가 알콜 또는 이의 부분 에테르는 1가 알콜을 대체할 수도 있다.

이후 II로 언급될 반응물(D1)의 제2 양태는 반응물(D1)에 존재하는 에틸렌계 불포화 그룹이 일반식 $CH_2=C(R^{12})R^{4'}OR^{5}O-$이고, R^{1}로 표시된 그룹을 일반식 $-CH_2CH(R^{12})R^{4'}OR^{5}-$이다. $R^{4'}$ 및 R^{12}의 라디칼은 위에서 정의한 바와 같고, R^{5}는 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌 라디칼이다.

양태 II에서, 에틸렌계 불포화 그룹은 알콜과 한 개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 말단 불포화 알콜로부터 유도된 에테르의 포화된 다가 알콜 부분의 유리 하이드록실 그룹으로부터 수소를 제거한 후 남아있는 잔기를 나타낸다. 불포화 알콜은 바람직하게는 1가이다.

포화 다가 알콜은 바람직하게는 2가이며, 일반식 $HOR^{5}OH$로 표시된다. 바람직하게는, R^{5}는 치환되지 않은 알킬렌, 하이드록시알킬렌, 사이클로알킬렌 또는 페닐렌이며, 이는 상응하는 알콜의 이용가능성을 기본으로 하는 것이 유리하다. 적합한 포화 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 이성체성 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸롤프로필, 1,4-사이클로헥산디올 및 분자당 하이드록실 그룹이 두개 이상이며 탄소수가 20개 이하인 기타 알콜이다. R^{5}는 탄소수가 2 내지 12인 것이 바람직하다.

세 개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하며, 이들 중 두 개 이상이 반응하지 않는 부분 에테르화 다가 알콜은 양태 II에 상응하는 화합물의 알콜 부분에 대해서도 적합한 전구체이다.

적합한 말단 불포화 알콜로는 알릴 알콜 이외에 반응물(D1)의 양태 I과 관련하여 논의된 알콜을 포함한다.

반응물(D1)의 제3 양태에 있어서, 에틸렌계 불포화 그룹은 일반식 $CH_2=C(R^{12})R^{4'}OC(O)R^{6}O-$이고 성분 D의 R^{1} 그룹은 일반식이 $-CH_2C(H)(R^{12})R^{4'}OC(O)R^{6}-$이다. $R^{4'}$ 및 R^{12}는 이미 정의된 바와 같고, R^{6}은 R^{4}와 동일한 그룹으로부터 선택되고, $-CH_2C(H)(R^{12})R^{4'}-$ 2가 그룹은 R^{4}를 구성한다. 이러한 2가 그룹은 불포화 1가 알콜과 포화 하이드록시카복실산의 에스테르로부터 유도된다. R^{4} 및 R^{6}은 탄소수가 3 내지 12인 것이 바람직하다.

반응물(D1)의 제4 양태(IV)에 있어서, 에틸렌계 불포화 그룹은 일반식이 $CH_2=C(R^{12})R^{7'}C(O)OR^{5}O-$이고, 성분 D에서 R^{1} 그룹은 일반식이 $-R^{7}C(O)OR^{5}-$[여기서, R^{7}은 $CH_2=C(R^{12})R^{7'}$이다]이다. R^{7}은 R^{4}와 동일한 그룹으로부터 선택되며, $R^{7'}$는 $R^{4'}$와 동일한 라디칼 그룹으로부터 선택되거나 단일 결합을 나타낼 수 있다.

양태 IV의 화합물에 있어서, 에틸렌계 불포화 그룹은 말단 불포화 카복실산 과 두 개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 포화 지방족 또는 포화 지환족 알콜과의 반응으로부터 유도된 에스테르의 알콜 부분의 하나의 하이드록실 그룹으로부터 수소원자를 제거한 후 남아있는 잔기이다. 적합한 포화 알콜은 양태 II와 관련하여 논의된다.

양태 IV 제조에 사용된 말단 불포화 카복실산은 탄소수가 3 내지 20이다. 이러한 계열의 전형적인 구성원으로는 아크릴산, 3-부테노산, 9-데세노산 및 4-알릴벤조산을 포함된다.

반응물(D1)의 바람직한 양태의 규소 원자에 결합될 수 있는 에틸렌계 불포화 그룹의 제5 유형은 포화 다가 알콜과 에틸렌계 불포화 1가 알콜의 에테르로부터 유도된다. 이러한 그룹은 일반식이 $[CH_2=C(R^{12})R^{4'}O]_2R^{8}-$이고 성분 D에서 R^{1} 그룹은 일반식이 $[CH_2C(H)(R^{12})R^{4'}O]_2R^{8}-$이다. $R^{4'}$ 및 R^{12}는 이미 정의한 바와 같고, R^{8}은 바람직하거는 탄소수가 3 내지 6인 3가 탄화수소 라디칼이다.

이러한 유형의 에테르 제조에 적합한 반응물은 반응물(D1)의 기타 양태와 관련하여 위에서 언급되었다. 반응물(D1)의 다섯 가지 양태에 대한 일반식에 있어서, R^{5}, R^{6} 및 R^{8}의 라디칼은 일반식(1')의 산소 원자에 결합된다.

반응물(D1)의 전술한 다섯 가지 양태 중의 일부에 상응하는 유기 규소 화합물은 일반식 $X_{m+1}R^{2}{}_{3-m}Si$의 실란을 본 명세서의 선행 단락의 양태 I 내지 V에 대한 전 구체로서 언급한 하나의 말단 불포화 하이드록실화 유기 화합물과 반응시켜 제조한다. R^{4} 내지 R^{7}의 치환체들은 치환되지 않은 알킬렌 라디칼이 바람직하다.

반응물(D1)을 제조하는 데 사용된 유기 화합물과 유기 규소 화합물과의 반응은 가수분해성 그룹을 함유하는 실란과 하이드록실화 유기 화합물과의 축합 반응에 전형적인 조건하에서 수행한다. 이들 반응은 전형적으로는 주위 온도 내지 200℃의 온도에서 질소와 같은 불활성 무수 대기하에서 수행하며, 촉매를 사용할 수도 있다. 유용한 촉매는 본 명세서에서 이후에 언급될 티탄 화합물이다. 가수분해성 그룹은 알콕시 또는 에놀옥시가 바람직하다.

촉매의 중량은 전형적으로는 모든 반응물을 합한 중량의 0.1 내지 5%로 이루어진다.

바람직한 규소 결합된 알콕시 및 에놀옥시 그룹의 교환을 포함하는 반응은 전형적으로는 부산물로서 원래의 규소 결합된 알콕시 또는 에놀옥시 그룹에 상응하는 알콜 또는 케톤을 생성시킨다. 이들 반응은 종종 비가역적이기 때문에, 통상적으로 반응이 진행됨에 따라 이들 부산물은 증류시켜 제거하는 것이 바람직하다.

알콜 또는 기타 부산물의 생성 및 제거를 포함하는 교환 반응 과정 후에, 수집된 부산물의 양을 용이하게 측정한다.

메탄올과 에탄올은 최저 비점의 알콜이기 때문에 반응물(D1)의 가수분해성 그룹이 메톡시 또는 에톡시인 것이 바람직하다. 동일한 이유로 인해, 가수분해성 그룹이 에놀옥시인 경우, 이는 바람직하게는 이소프로페닐옥시이다.

반응물(D1)을 제조하는 데 사용된 반응물과 촉매는 수집된 알콜 또는 기타 부산물의 양에 의해 지시된 바와 같이 반응을 거의 완결시키기에 충분한 시간 동안 가열시킨다. 이러한 기간은 전형적으로는 1 내지 5시간이며, 반응 혼합물은 바람직하게는 50 내지 200℃로 가열시킨다.

반응 혼합물에 반응물용 용매로서 작용할 수 있는 액체 희석제를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 희석제로 주위 온도에서는 액체이며 50 내지 250℃에서는 비등하는 지방족 및 방향족 탄화수소를 포함한다. 전형적인 희석제로 헥산, 헵탄 및 액체 방향족 탄화수소(예: 톨루엔 및 크실렌)를 포함한다.

반응물(D1)을 제조하기 위해 사용된 몇몇 에틸렌계 불포화 유기 반응물은 이들을 유기 규소 화합물과 반응시키기 위해 사용한 온도에서 중합시킨다. 따라서, 당해 화합물 제조 도중 유기 반응물이 중합되는 경향을 완전히 억제하거나 적어도 방해하기 위해 반응 혼합물에 유효량의 유리 라디칼 스캐빈저(scavenger)(예: 하이드로퀴논)를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다.

주위 압력 또는 감압하에서 200℃ 미만의 온도에서 비등하는 반응물(D1)의 양태는 반응 혼합물로부터 생성물을 증류시켜 분리시킨다. 고비점 생성물은 담체로서 기체 또는 액체를 사용하여 공지된 크로마토그래피 기술로 분리시킨다.

몇몇 경우에는, 화합물을 제조하는 반응 혼합물을 분리 또는 정제없이 반응물(D1)로서 직접 사용할 수 있다.

$X_mR^2_{(3-m)}Si$ 그룹 대신에, 반응물(D1)은 또한 오가노하이드로겐실록산(반응물 D2)과 반응한 후 이러한 그룹으로 전환할 수 있는 전구체를 함유할 수 있다. 이러한 전구체 그룹의 바람직한 예는 실란 $(CH_3)_3SiOCH_2CH=CH_2$에 존재하는 트리메틸실록시 그룹이다. 이러한 실란과 반응물(D2)와의 반응 후에, 트리메틸실록시 그룹은 가수분해되어 하이드록실 그룹을 형성한다. 이어서, 하이드록실 그룹을 세 개 또는 네 개의 알콕시 그룹 또는 기타 가수분해성 그룹(예: 케톡시모)을 함유하는 실란과 반응시켜 성분(D)에 존재하는 목적하는 $X_mR^2_{(3-m)}SiO-$ 그룹(여기서, X는 가수분해성 그룹이다)을 수득한다.

일반식(I)의 R^3 치환체 중의 하나가 알케닐 라디칼인 화합물은 R^3이 규소 결합된 수소원자인 화합물과 화학량론적으로 과량인 디엔 유형의 탄화수소(예: 부타디엔)와 반응시켜 제조한다.

반응물(D2)는 분자당 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노실록산 화합물이다. 이러한 반응물은 분자당 규소 원자를 2 내지 20개 함유하며 규소 결합된 수소원자는 말단 또는 비말단 규소 원자에 위치할 수 있다. 이러한 반응물은 일반식(1)에서 $[Si(R^3)_3]_n$으로 나타낸 분자의 일부를 제공한다.

반응물(D2)로서 사용하기에 적합한 화합물은 심(sym)-테트라메틸디실록산, 심-디메틸디페닐디실록산, 디메틸하이드로겐실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 디메틸하이드로겐실록시-말단 디메틸실록산/페닐메틸실록산 공중합체, 디메틸하이드로겐실록시-말단 디메틸실록산/디페닐실록산 공중합체, 디메틸하이드로겐실록시-말단 디메틸실록산/메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산 공중합체, 트리메틸실록시-말단폴리메틸하이드로겐실록산, 트리메틸실록시-말단 디메틸실록산/메틸하이드로겐실록산 공중합체 및 디메틸하이드로겐실록시 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 함유하는 공중합체이다.

반응물(D2)의 바람직한 양태는 두 개의 말단 규소 원자에 수소원자를 함유하는 직쇄 폴리디오가노실록산이며 일반식 $H[(R^9)_2SiO]_qSiR^9_2H$(여기서, q는 1 이상이고, R^9로 표시된 치환체는 모두 1가 탄화수소 라디칼이다)로 나타낸다. R9는 바람직하게는 메틸, 에틸, 페닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필이며, 이는 반응물(D2)를 제조하는데 사용된 중간체의 이용가능성으로 인해 바람직하며, q는 바람직하게는 1 내지 20이다.

반응물(D2)의 수평균분자량에 대한 유일한 제한은 이 반응물의 액체 또는 용해된 형태가 반응물(D1)과 혼화성이어야 한다는 점이다.

반응물(D1)과 반응물(D2)의 반응은 하이드로실화 반응이며, 전형적으로는 주기율표의 백금족 금속 또는 이들 금속 중의 하나의 화합물인 촉매의 존재하에 수행한다.

다수의 하이드로실화 반응의 발열성과 반응물(D2)상 규소 결합된 수소원자 부분만을 반응시켜야 하는 필요 조건으로 인해, 에틸렌계 불포화 실란(반응물 D1)을 화학량론적으로 과량인 오가노하이드로겐실록산(반응물 D2)에 점진적으로 가하 는 것이 일반적으로 바람직하다. D2에 대한 D1의 몰 비는 0.1-1 내지 0.9-1, 바람직하게는 0.5-1 내지 0.8-1이다. 이러한 성분이 분자당 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 경우, 성분(D2)의 상대 몰 비가 높은 것이 바람직하다.

과도한 과열과 바람직하지 않은 부산물의 형성을 피하기 위해, 반응 혼합물의 온도는 100℃ 미만, 바람직하게는 70℃에서 유지시켜야 한다.

본 발명의 화합물을 제조하기 위한 바람직한 방법에서, 분자당 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐 실록산은 일반식 ZOR^{13}의 유기 규소 화합물(여기서, Z는 그룹 $X_mR^2_{3-m}Si-$ 또는 이러한 그룹의 전구체이며, X는 가수분해성 그룹이고, R^{13}은 불포화 탄소 원자가 말단 부위에 위치하는 알케닐 라디칼이다)과 반응시킨다.

성분(D)를 형성하기 위한, 반응물(D1) 전구체와 반응물(D2)의 바람직한 양태 간의 반응을 아래 도식으로 나타낸다:

$(CH_3)_3SiOCH_2CH=CH_2 + H[(R^9)_2SiO]_nSiR^9_2H \rightarrow$

전구체(D1) 성분(D2)

$(CH_3)_3SiO(CH_2)_3[(R^9)^2SiO]_nSiR^9_2H$

성분(D')

$D' + H_2O \rightarrow HO(CH_2)_3[(R^9)_2SiO]_nSiR^9_2H + (CH_3)_3SiOH$

성분(D")

$D' + X_4Si \rightarrow X_3SiO(CH_2)_3[(R^9)_2SiO]_nSiR^9_2H + XH$

성분(D)

상기식에서, X는 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알콕시 그룹이며, 가장 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시이다. 또는, X는 케톡시모 그룹(예: 메틸에틸케톡시모) 또는 접착 촉진 첨가제로서 성분(D)를 함유하는 오가노실록산 조성물의 경화를 방해하지 않는 기타 가수분해성 그룹일 수 있다.

성분(D)를 제조하기 위한 다른 방법은 카비놀 관능성 실란 또는 오가노실록산을 카비놀 그룹과 반응성인 그룹 및 규소 결합된 수소원자 또는 알케닐 라디칼을 함유하는 실란과 반응시키는 방법이다. 이러한 방법은 아래 도식으로 나타낸다:

$CH_3Si(OC_2H_5)_3 + HOC_2H_4(CH_3)_2SiO[Si(CH_3)_2O]_3SiO(CH_3)_2CH=CH_2 \rightarrow$

$CH_3(OC_2H_5)_2SiOC_2H_4Si(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_3SiO(CH_3)_2CH=CH_2 + C_2H_5OH$

카비놀 관능성 유기 규소 화합물을 제조하기 위한 방법은 문헌[참조예: 미국 특허 제5,290,901호]에 기재되어 있다.

실란과 오가노하이드로겐 실록산과의 반응 생성물이 본원에서 반응물(D3)으로 언급되는, 두 개 이상의 에틸렌계 불포화 그룹을 함유하는 실란 또는 실록산과 후속적으로 반응하는 경우, 한 개 이상의 $[SiR^9_pO_{(3-p)/2}]$ 단위에서 R^9 치환체 중의 하나가 일반식 $-R^{11}[R^{10}_sSiO_{(3-p)/2}]_r$로서 표시된다. 이러한 식에 있어서, R^{11}은 에틸렌계 불포화 그룹과 규소 결합된 수소원자와의 반응으로부터 생성된 알킬렌 라디칼을 나타내며, R^{10}은 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 1가 탄화수소 라디칼 및 X로 표시된 가수분해성 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고 r은 1 이상이며, s의 값은 각각의 단위에서 독립적으로 0, 1, 2 및 3으로부터 선택된다.

포화 1가 탄화수소 라디칼은 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이며, 한 개 이상의 실록산 단위에서 R^{10} 라디칼 중의 하나는 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼 또는 에틸렌계 불포화 그룹(예: 아크릴옥시프로필 또는 메타크릴옥시프로필)이다. R^{11}은 바람직하게는 R^{10}으로 표시된 불포화 그룹과 동일한 수와 동일한 배열의 탄소원자를 함유한다. 불포화 탄화수소 라디칼은 바람직하게는 비닐 또는 알릴이고, R^{11}은 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌이다.

반응물(D3)의 바람직한 양태에 있어서, 불포화 그룹은 비닐, 알릴, 5-헥세닐 또는 3-메타크릴옥시프로필이다. 반응물(D3)은 심-테트라메틸디비닐디실록산이 바람직하다.

반응물(D1 및 D2)의 반응 생성물(1)과 반응물(D3)(2)과의 반응은 반응물(D1 및 D2)의 반응에 사용된 유사한 조건하에서 수행된다. 이러한 경우, 반응 생성물(1)을 화학량론적으로 과량인 반응물(D3)에 점진적으로 가한다.

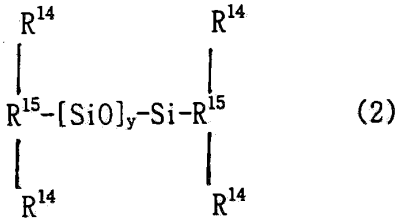
반응 생성물의 순도는 촉매의 선택과 오가노하이드로겐 실록산에 대한 알콕시실란의 화학량론비에 따라 증가한다.

접착 촉진제로서 당해 접착 촉진 오가노실록산 조성물과 함께 사용하기에 적합한 경화성 조성물은 수분의 존재하에 발생하는 실란을 그룹과 규소 결합된 가수분해성 그룹과의 반응을 제외한 오가노실록산 조성물 경화용으로 공지된 반응에 의해 경화될 수 있다. 본 발명의 접착 촉진 조성물의 존재하에 사용할 수 있는 경화 반응은 백금족 금속 및 이의 화합물에 의해 촉매화된 하이드로실화 반응, 규소 결합된 수소원자와 실란올 그룹과의 반응, 산소와 촉매의 존재하의 머캅토 그룹 상호간의 반응, 촉매의 존재하의 머캅토 그룹과 알케닐 라디칼과의 반응, 자외선에 의한 감광성 화합물의 조사에 의해 개시되는 유리 라디칼 및 양이온계 반응, 열적으로 유도된 유리 라디칼 전구체의 분해에 의해 개시되는 유리 라디칼 반응 및 고에너지 방사선에 의해 개시되는 반응을 포함한다.

본 발명에서 사용한 바와 같이 용어 '경화'는, 경화제에 의해, 당해 조성물의 성분(A)로서 언급되는 폴리오가노실록산에 존재하는 그룹의 반응에 의한 액체 또는 반고체 조성물이 가교 결합된 탄성중합체성 또는 수지계 물질로 전환되는 것 을 의미한다.

본 발명의 발명자들은, 본 발명의 화합물이 경화성 조성물에 존재하는 경우, 백금 촉매화된 하이드로실화 반응에 의해 경화되는 오가노실록산 조성물과 함께 사용하기에 특히 적합함을 밝혀내었다.

오가노실록산 조성물로 공지된 다수의 접착 촉진제와는 달리, 본 발명의 오가노실록산 화합물은 주위온도 내지 70℃의 경화 온도에서 효과적이다.
본 발명의 조성물의 경화 도중 다양한 기재에 대한 점착 결합을 개선시키기 위해, 성분(D)의 농도는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.5중량%가 되어야 한다.
본 발명의 접착 촉진제와 함께 사용하기에 적합한 바람직한 대안적 경화성 오가노실록산 조성물의 임의의 필요 성분은 다음에 상세히 설명하였다.
하이드로실화 반응에 의해 경화되는 오가노실록산 조성물에 존재하는 알케닐 함유 폴리오가노실록산(이후, 성분 A로 약칭함)은 본원에서 특허 청구한 접착 촉진제와 함께 사용하기에 적합한 바람직한 경화성 조성물의 주요 성분이다.
이러한 조성물의 경화를 성취하기 위해, 성분(A)의 바람직한 양태는 각각의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 알케닐 라디칼을 함유한다.
적합한 알케닐 라디칼은 탄소수가 1 내지 10이며, 예를 들면, 비닐, 알릴 및 5-헥세닐이다. 성분(A)에 존재하는 알케닐 라디칼 이외의 규소 결합된 유기 그룹은 전형적으로 1가 탄화수소 및 할로겐화 1가 탄화수소 라디칼이며, 예를 들면, 메틸, 에틸 및 프로필과 같은 알킬 라디칼; 페닐과 같은 아릴 라디칼 및 3,3,3-트리플루 오로프로필과 같은 할로겐화 알킬 라디칼이다.
성분(A)의 분자 구조는 본 발명에서 중요하지 않으며 경화 조성물에 요구되는 물리적 특성에 의해 결정될 것이다. 본 발명의 조성물의 경화에 의해 제조되는 탄성중합체와 기타 생성물의 유용한 수준의 인장 특성을 수득하기 위해서는, 이러한 성분의 수평균분자량은 25℃에서 0.1Pa · s 이상의 점도를 수득하기에 충분하여야 한다.
성분(A)의 수평균분자량에 대한 상한은 특정하게 한정되지 않으며 통상적으로 경화성 오가노실록산 조성물의 가공적성에 의해서만 제한된다. 사용된 전형적인 폴리오가노실록산은 유동성 액체 내지는 검 유형의 중합체이며, 이들은 통상적으로 윌리암스 소성치(Williams plasticity value)로 정의된다.
성분(A)의 바람직한 양태는 다음 일반식(2)로 나타낸 플리디오가노실록산이다.



(2)

상기식에서,
R^{14} 은 각각 독립적으로 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고,
R^{15} 는 비닐 또는 다른 알케닐 라디칼을 나타내며,
y는 100센티포이즈(0.1Pa · s) 이상, 바람직하게는 0.1 내지 10Pa · s의 점도에 상응하는 중합도를 나타낸다.
본원에서 사용한 바와 같이 1가 탄화수소 라디칼은 탄소수가 1 내지 20인 알킬(예: 메틸, 에틸, n-헥실 및 n-도데실); 알케닐(예: 비닐 또는 알릴); 사이클로알킬(예: 사이클로헥실); 아릴 라디칼(예: 페닐 또는 나프틸); 아르알킬(예: 벤질) 또는 알크아릴(예: 톨릴 및 크실릴)을 포함한다.
R^{14} 로 나타낸 탄화수소 라디칼은 치환되지 않거나 청구한 조성물의 저장 안정성 및 경화 또는 이들 조성물로부터 제조 전 경화 제품의 특성에 역효과를 나타내지 않는 치환체(예: 할로겐 원자)를 함유한다.
일반식(2)에서 규소 원자 각각에 대한 두 개의 R^{14} 치환체는 동일하거나 상이할 수 있으며 탄소수는 1 내지 20이다. 탄소수 범위가 1 내지 10인 경우가 상응하는 단량체의 이용성면에서 바람직하다. 가장 바람직하게는, 각각의 규소 원자에 하나 이상의 탄화수소 라디칼이 메틸이고, 나머지는 비닐, 페닐 및/또는 3,3,3-트리플루오로프로필이다. 이는 폴리디오가노실록산을 제조하는데 통상적으로 사용된 반응물의 이용가능성과 이러한 폴리디오가노실록산으로부터 제조한 경화 탄성중합체의 특성면에서 바람직하다. 동일한 이유로, R^{15} 는 비닐 또는 5-헥세닐이 바람직하다.
말단 부위에서만 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 포함하는 성분 A의 대표적인 양태는 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실록시 말단 폴리메틸-3,3,3-트리플루오로실록산, 디메틸비닐실록시 말단 디메틸실록산/3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산 공중합체 및 디메틸 비닐실록시 말단 디메틸실록산/메틸페닐실록산 공중합체이다.
상응하는 할로실란의 가수분해 및 축합, 또는 환형 폴리디오가노실록산의 축합에 의해 당해 조성물의 성분(A)를 제조하는 방법은 특히 및 다른 문헌에 충분히 기재되어 있으므로 본 발명에서 상세한 설명을 필요로 하지 않는다.
고수준의 물리적 특성(예: 인열 강도)을 필요로 하는 적용을 위해, 경화성 오가노실록산 조성물에 말단과 비말단 규소 원자에 둘 다 결합된 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 제2 폴리디오가노실록산을 포함시키는 것이 바람직할 수 있다.
본 발명의 바람직한 경화성 오가노실록산 조성물은 성분(A)에 대해 경화제로서 작용하는 한 개 이상의 오가노하이드로겐실록산을 함유한다. 성분(C)인 하이드로실화 촉매의 존재하에 성분(B) 중의 규소 결합된 수소원자는 성분(A) 중의 규소 결합된 알케닐 그룹과 함께 하이드로실화로서 지칭되는 부가 반응에 적용되어 조성물을 가교결합 및 경화시킨다.
성분(B)는 각각의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유해야 한다. 성분(A)가 분자당 두 개의 알케닐 라디칼만을 함유하는 경우, 성분(B)는 최종 경화 제품에서 가교결합된 구조를 수득하기 위해 평균 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유해야 한다.

성분(B)에 존재하는 규소 결합된 유기 그룹은 성분(A)의 유기 그룹과 동일한 1가 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소 라디칼 그룹으로부터 선택된다. 성분(B)의 유기 그룹은 에틸렌계 또는 아세틸렌계 불포화도가 거의 없는 것이 바람직하다. 성분(B)의 분자 구조는 직쇄형, 측쇄형을 갖는 직쇄형, 환형 또는 망상 구조일 수 있다.
성분(B)의 수평균분자량은 특정하게 한정되지 않는 한, 점도의 범위는 25℃에서 3 내지 10,000센티포이즈(0.003 내지 10Pa · s)가 바람직하다.
성분(B)의 농도는 규소 결합된 수소원자:경화성 조성물 중의 알케닐 라디칼의 몰 비를 0.5:20으로 제공하기에 충분하다. 0.5:2의 범위가 바람직하다.
경화성 조성물이 알케닐 라디칼 1몰당 규소 결합된 수소원자를 0.5몰 미만으로 함유하는 경우, 경화 후에는 필요한 물리적 특성을 수득할 수 없다. 경화 제품의 물리적 특성은, 알케닐 라디칼 1몰당 규소 결합된 수소의 비가 20몰을 초과하는 경우, 시간이 경과함에 따라 변할 수 있다.
당해 조성물의 경화는 주기율표의 백금족의 금속 또는 이러한 금속의 화합물인 하이드로실화 촉매에 의해 촉매화된다. 이러한 금속은 백금, 팔라듐 및 로듐을 포함한다. 백금 및 백금 화합물은 하이드로실화 반응에서 이들 촉매의 고활성도를 기준으로 하여 바람직하다.
바람직한 경화 촉매의 예는 백금 블랙, 각종 고체 지지체상의 백금 금속, 클로로백금산, 클로로백금산의 알콜 용액 및 규소에 결합된 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 오가노실록산 및 올레핀과 같은 액체 에틸렌계 불포화 화합물과 클로로백금산의 착체이다. 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 상기 한 오가노실록산과 클로로백금산과의 착체는 바람직한 촉매를 교시하고 있는 미국 특허 제3,419,593호에 기재되어 있다.
본 발명의 조성물 중의 성분(C)의 농도는 성분(A) 및 (B)를 합한 중량을 기준으로 하여, 백금 금속 ppm당 0.1 내지 500중량부, 바람직하게는 1 내지 50중량부의 백금 농도와 동일하다.
경화는 백금이 0.1ppm 미만인 경우에는 충분히 진행되지 않으며, 백금을 500ppm 이상 사용하면 경화 속도가 증가하지 않으므로 경제적이지 못하다.
상기한 성분(A), (B) 및 (C)의 혼합물은 주위 온도에서 경화를 개시할 수 있다. 장시간 동안의 작업 시간 또는 '가사 시간(pot life)'을 수득하기 위해, 주위 조건하에서 촉매의 활성은 적합한 억제제를 가함으로써 지연시키거나 억제시킨다.
공지된 백금 촉매 억제제는 미국 특허 제3,445,420호에 기재되어 있는 아세틸렌계 화합물을 포함한다. 아세틸렌계 알콜(예: 2-메틸-3-부틴-2-올)은 바람직한 종류의 억제제를 구성하며, 이는 25℃에서 백금 함유 촉매의 활성을 억제한다. 이러한 촉매 억제제를 함유하는 조성물은 전형적으로는 실용적 속도로 경화시키기 위해 70℃ 이상의 온도에서 가열할 필요가 있다.
주위 조건하에서 경화성 조성물의 가사 시간을 증가시킬 것이 요구되는 경우, 이는 미국 특허 제3,989,667호에 기재된 형태의 알케닐 치환된 실록산을 사용하여 성취한다. 환형 메틸비닐실록산이 바람직하다.
몇몇 경우에 백금 1몰당 억제제의 1몰 정도로 낮은 억제제 농도가 만족스러운 저장 안정성 및 경화 속도를 부여한다. 다른 경우, 억제제 농도는 백금 1몰당 500몰 이상이 요구된다. 주어진 조성물 중의 주어진 억제제에 대한 최적 농도는 통상의 실험으로 쉽게 결정되며 본 발명의 부분을 구성하지는 않는다.
본 발명의 조성물을 사용하여 제조한 경화된 탄성중합체의 몇몇 유형을 특징화하는 높은 수준의 인열 강도 및 기타 물리적인 특성을 성취하기 위해, 강화 충전제(예: 미분 실리카)를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 실리카와 기타 강화 충전제는 종종 경화성 조성물의 공정 도중 '크레핑(creping)' 또는 '크레이프 경화(crepe hardening)'로서 지칭되는 현상을 방지하기 위해 하나 이상의 공지된 충전제로 처리한다.
미분 형태의 실리카는 바람직한 강화 충전제이다. 표면적이 전형적으로, 1g당 50㎡ 이상으로 비교적 높기 때문에, 열분해법 실리카(fumed silica)가 특히 바람직하다. 표면적이 1g당 200㎡ 이상인 충전제를 본 발명의 방법에 사용하는 것이 바람직하다.
당해 조성물에 사용된 미분 실리카 또는 다른 강화 충전제의 양은 적어도 경화된 탄성중합체에서 요구되는 물리적 특성에 의해 부분적으로 결정된다. 액체 또는 펌핑가능한 폴리오가노실록산 조성물은 전형적으로 폴리디오가노실록산의 중량을 기준으로 하여, 실리카를 10 내지 60중량% 함유한다. 실리카의 수치가 30 내지 50중량%인 것이 바람직하다.
충전제 처리제는 가공하는 동안 오가노실록산 조성물의 크레핑을 방지하는데 적합한, 당해 분야에 기재된 임의의 저분자량의 오가노실록산 화합물이다. 처리제는 전형적으로 분자당 반복 단위가 평균 2 내지 20개인 액체 하이드록실 말단 폴리 디오가노실록산과 충전제를 처리하기 위해 사용되는 조건하에서 가수분해되고 축합되는 유기 규소 화합물(예: 헥사오가노디실록산 및 헥사오가노디실라잔)이다. 바람직하게는, 처리제에 존재하는 규소 결합된 탄화수소 라디칼 중의 적어도 일부는 성분(A) 및 (B)에 존재하는 다수의 탄화수소 라디칼과 동일하다. 소량의 물을 가공 조제로서 실리카 처리제(들)와 함께 가할 수도 있다.
처리제는 실리카 또는 다른 충전제 입자의 표면에 존재하는 규소 결합된 하이드록실 그룹과 반응하여 이들 입자와 경화성 조성물에 존재하는 폴리오가노실록산 사이의 상호작용을 감소시키는 작용을 하는 것으로 여겨진다.
실리카 충전제가 사용되는 경우, 충전제가 완전히 처리되고 균일하게 분산될 때까지 이들 성분들을 함께 혼합시켜 균일한 물질이 형성되도록 본 발명의 조성물의 다른 성분들 중 적어도 일부의 존재하에 처리하는 것이 바람직하다.
충전제를 처리하는 동안 존재하는 성분들은 전형적으로 실리카 처리제와 성분 A로서 언급되는 적어도 소량의 폴리디오가노실록산(들)을 포함한다.
또한, 본 발명의 오가노실록산 조성물은 경화 조성물의 접착성 이외의 특정한 물리적 특성을 부여하거나 향상시키기 위해서나 경화 조성물의 가공을 촉진시키기 위해 상기 종류의 경화 조성물에 통상적으로 존재하는 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다.

전형적인 첨가제는 비강화 충전제(예: 석영, 알루미나, 운모 및 탄산칼슘), 안료(예: 카본 블랙 및 이산화티탄), 염료, 방염제 및 열 및/또는 자외선 안정화제를 함유한다. 또한, 수지계 오가노실록산 공중합체는 경화된 오가노실록산 조성물 의 물리적 특성을 향상시키기 위해 하나 이상의 강화 충전제 대신에 사용하거나 하나 이상의 강화 충전제와의 배합물로 사용할 수 있다.

바람직한 종류의 수지계 공중합체는 일반식 $R^{16}{}_3SiO_{1/2}$ 의 트리오가노실록시 단위와 일반식 $CH_2=CH(R^{17})_2SiO_{1/2}$ 의 디오가노비닐실록시 단위 이외에 일반식 $SiO_{4/2}$ 의 반복 단위를 함유한다. 상기 일반식에서, R^{16} 및 R^{17} 은 각각 성분(A)에서의 라디칼 R^{15} 에 대해 이미 정의한 바와 같은 1가 탄화수소 또는 치환된 1가 탄화수소 라디칼이다.

수지계 공중합체에 존재하는 트리오가노실록시 단위와 디오가노비닐실록시 단위의 배합물: $SiO_{4/2}$ 단위의 몰 비는 약 0.7: 1.2이다. 비닐 함유 단위는 바람직하게는 분자당 두 개 이상의 비닐 라디칼을 함유하는 공중합체를 2 내지 8중량% 구성한다. 바람직한 양태의 공중합체에 있어서, 디오가노비닐실록시: 트리오가노실록시: $SiO_{4/2}$ 단위의 몰 비의 범위는 0.08 내지 0.1: 0.06 내지 1:1이다.

수지계 공중합체는 미국 특허 제2,676,182호에 기재되어 있는 바와 같이 제조할 수 있는데, 당해 문헌에는 이들 수지를 제조하는 방법과 당해 수지의 범주가 교시되어 있다. 당해 특허에 기재된 공중합체는 하이드록실 그룹을 2 내지 23중량% 함유하는데, 이는 당해 공중합체의 전구체에 대해 바람직한 최대 수준인 0.8중량%를 상당히 초과한다. 전구체 중의 하이드록실 함량은 편리하게는 트리오가노실록시 단위의 농도를 상기 특허에 교시된 농도보다 더 높게 사용함으로써 목적하는 수준으로 저하시킨다.

성분(A), (B) 및 (C)로서 상기한 폴리오가노실록산, 경화제 및 촉매 대신에, 본원에서 특허 청구한 접착 촉진제를 다른 종류의 반응에 의해 경화되는 오가노실록산 조성물과 함께 사용한다. 이들 반응은 규소 결합된 수소원자와 실란올 그룹의 반응, 산소와 촉매의 존재하에 머캅토 그룹 상호간의 반응, 촉매의 존재하에 머캅토 그룹과 알케닐 라디칼과의 반응, 감광성 화합물에 자외선을 조사함으로써 개시되는 유리 라디칼 및 양이온계 반응, 열적으로 유도된 유리 라디칼 전구체의 분해에 의해 개시되는 유리 라디칼 반응 및 고에너지 방사선에 의해 개시되는 반응을 포함한다.

본 발명의 조성물은 주위 온도에서 모든 성분들을 배합함으로써 제조한다. 당해 목적을 위해 선행 기술에 기재된 혼합 기술 및 장치를 모두 사용할 수 있다. 사용되는 특정 장치는 성분과 최종 경화 조성물의 점도에 따라 결정될 것이다. 적합한 혼합기는 패들형 혼합기, 혼련기형 혼합기, 및 2롤 및 3롤 고무 밀(mill)을 포함한다.

혼합하는 동안 성분들을 냉각시키는 것이 조성물의 조기 경화를 방지하는 데 바람직하다.

하이드로실화 반응에 의해 경화되는 바람직한 경화성 오가노실록산 조성물의 저장 안정성을 최대로 하기 위해, 이들 조성물은 사용할 때까지 밀폐된 용기 속에 보관하는 것이 바람직하다. 보다 큰 저장 안정성이 바람직한 경우, 조성물은 두개 이상의 용기에 저장하는데, 오가노하이드로겐실록산(성분 B)과 백금족 금속 촉매(성분 C)는 별도의 용기에 저장한다.

성분(A) 및 (B)의 종류와 농도에 따라, 본 발명의 조성물을 사용하여 제조한 경화된 오가노실록산 물질은 특성이 취성의 수지로부터 탄성중합체로 변화되어 겔화되고 피복물로서 또는 성형되거나 압출된 제품으로서의 다양한 최종 사용 분야에 유용하다. 충전되지 않은 물질은, 특히 접착제, 보호 피복물, 캡슐제, 및 습기에 의한 손상으로부터 민감한 전자 장치(예: 트랜지스터 및 집적회로) 및 장치의 작동에 악영향을 끼칠 수 있는 환경에 존재하는 다른 재료를 보호하기 위한 포팅 조성물(potting composition)로서 유용하다. 당해 조성물을 사용하여 개개의 장치나 다른 전자 부품과 함께 다수의 이들 장치로 구성되는 회로판을 피복시킬 수 있다.

당해 조성물은 분무, 침지, 유출, 압출에 의해 또는 브러쉬, 롤러 또는 피복바를 사용하여 기재에 피복시킨다. 특정한 적용 방법은 적어도 부분적으로는 경화 조성물의 점도에 따라 선택된다. 조성물의 점도는 당해 기술 분야에 공지된 바와 같은 적합한 용매 또는 반응성 희석제를 사용하여 저하시킬 수 있다.

본 발명의 접착 첨가제를 함유하는 오가노실록산 조성물은 25℃ 정도로 낮은 온도에서 경화되는 동안 각종 유기 및 무기 기재에 결합된다. 본 발명의 조성물은 이러한 비교적 저온인 온도에서 경화시킬 때 접착성을 나타내는 능력으로 인해 일부가 백금족 금속 촉매를 억제시킬 수 있는 선행 기술의 접착 첨가제를 함유하는 오가노실록산 조성물을 경화시키는데 필요한 100℃ 이상의 승온에 견딜 수 없는 기재에 도포하는 데 적합하게 된다.

바람직한 조성물은 주위 조건하에 수시간에 걸쳐 경화된다. 백금 촉매화된 하이드로실화 반응에 의해 경화되는 다른 조성물에서처럼, 가열함으로써 경화를 촉진시킬 수 있다. 경화 온도는 25 내지 80℃가 바람직하다.

아래 실시예는 본 발명의 바람직한 경화성 조성물을 기술한다. 달리 언급하지 않는 한, 실시예에서 모든 부와 %는 중량 기준이고, 점도는 25℃에서 측정한다.

실시예 1

$(C_2H_5O)_3SiO(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2H$의 제조

알릴옥시트리메틸실란은 알릴 알콜 100.1g과 헥사메틸디실라잔(HMDZ) 140.1g을 유리 반응기에 충전시킴으로써 제조한다. 반응기에는 수-냉각 응축기와 질소 유입구가 장착되어 있다. 반응기의 내용물을 질소 대기하에 4시간 동안 비점으로 가열하며, 이때 HMDZ 20.0g을 추가로 첨가한다. 반응 혼합물을 비점에서 3시간 동안 계속해서 추가로 가열한다. 반응 혼합물을 분석하면, 미반응 알릴 알콜은 실제로 존재하지 않으며 미반응 HMDZ는 소량으로 존재하는 것으로 나타난다.

반응기에 심-테트라메틸디실록산 259.1g과 이소프로필알콜 중의 헥사클로로백금산 0.02몰 용액 30㎕를 충전시킨다. 반응기에는 수냉각 응축기, 교반 장치 및 앞서 제조한 알릴옥시트리메틸실란 100.1g을 함유하는 첨가 깔때기가 장착되어 있다. 반응기의 내용물을 70℃로 가열하고, 이때 실란을 첨가하기 시작한다. 실란을 첨가하는 동안 반응 혼합물의 온도를 70℃로 유지시킨다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을 77 내지 110℃에서 한시간 동안 가열한다. 이러한 가열 시간 동안 미반응 테트라메틸디실록산을 제거한다.

반응 혼합물을 증류하여 95%의 순도의 $Me_3SiO(CH_2)_3SiMe_2OSiMe_2H$(I)(여기서, Me는 메틸 라디칼이다) 69g을 수득한다. 이러한 생성물의 트리메틸실록시 그룹의 가수분해는 주위 조건하에 18시간 동안 생성물 35g을 메탄올 35g과 진한 염산(37 중량%) 한 방울과 반응시켜서 수행한다. 이어서, 휘발성 물질을 감압하에 38℃에서 제거시키고, $HO(CH_2)_3SiMe_2OSiMe_2H$(II)를 수득한다.

반응기에 테트라에틸 오르토실리케이트 16.5g과 테트라부틸티타네이트 0.25g을 충전시켜 최종 생성물(성분 D)을 제조한다. 반응기에는 증류 헤드, 수냉각 응축기, 드라이아이스를 사용하여 냉각시킨 수용기 및 15.23g의 화합물(II)를 담고 있는 첨가 깔때기가 장착되어 있다. 반응기의 내용물을 질소 대기하에 75℃로 가열하고, 이때 화합물(II)를 첨가하기 시작한다. 첨가하는데 23분이 소요된다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물의 온도를 반응하지 않은 테트라에틸 오르토실리케이트와 함께 반응의 부산물로서 형성된 에탄올을 제거하기에 충분한 온도로 상승시킨다. 액체 4.75g을 수집한다. 생성물, 즉 일반식이 $(C_2H_5O)_xSi[O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2H]_{4-x}$ 인 화합물과 소량의 반응하지 않은 테트라에틸 오르토실리케이트의 혼합물이 반응기 속에 잔류물로 남아 있다. 주요 반응 생성물은 일반식에서 x가 3인 화합물이다.

실시예 2

$(C_2H_5O)_3SiO(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2H=CH$의 제조

수냉각 응축기와 첨가 깔때기가 장착된 반응기에 심-테트라메틸디비닐디실록산 176.2g과 이소프로필 알콜 중의 헥사클로로백금산 0.02몰 용액 460㎕를 충전시킨다. 실시예 1의 중간 생성물(I로 표시됨) 24.7g을 첨가 깔때기에 넣는다. 반응기의 내용물을 80℃로 가열하고, 이때 첨가 깔때기의 내용물을 1시간에 걸쳐 첨가하고, 그 동안 반응 혼합물의 온도를 82 내지 89℃로 유지시킨다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물의 온도를 138℃로 증가시키고, 8시간 동안 이 온도에서 유지시키며, 이때 화합물(I)은 기체-액체 크로마토그래피로 검출할 수 없다. 이어서, 미반응 디실록산을 증류시킴으로써 제거하여, $Me_3SiO(CH_2)_3SiMe_2OSiMe_2(CH_2)_2SiMe_2OSiMe_2CH=CH_2$(III)를 수득한다. 이러한 생성물 24.77g을 메탄올 30.95g과 진한 염산(37중량%) 한 방울과 함께 반응기에 넣고 주위 조건하에 16시간 동안 교반시키고, 이때 휘발성 생성물은 감압 및 주위 온도에서 제거된다. 반응기 속의 잔류물을 물질(IV)로 언급하며, 이는 $HO(CH_2)_3SiMe_2OSiMe_2(CH_2)_2SiMe_2OSiMe_2CH=CH_2$로 여겨진다.

반응기에 테트라에틸 오르토실리케이트 8.12g과 테트라부틸 티타네이트 0.2g을 충전시켜 목적하는 최종 생성물을 제조한다. 반응기에는 증류 헤드 및 물질(IV) 17.21g을 담은 첨가 깔때기가 장착되어 있다. 첨가 깔때기의 내용물을 45분에 걸쳐 첨가하는 동안 반응기의 내용물을 75℃까지 가열한다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을 충분히 가열하여 증류에 의해 휘발성 물질 1.02g을 제거시킨다. 기체-액체 크로마토그래피를 이용한 분석으로 반응기 속의 잔류물이 주요 생성물로서의 본 발 명의 하나 이상의 화합물을 포함하여 반응하지 않은 테트라에틸 오르토실리케이트와 다수의 상이한 반응 부가물을 함유한다는 것을 알 수 있다.

실시예 3

본 실시예는 본 발명의 화합물을 접착 촉진제로 사용하여 성취된 여러 기재에 대한 접착시험을 설명한다.

접착 촉진제를 평가하는 데 사용되는 두 분획의 경화성 오가노실록산 조성물은 다음 성분을 함유한다:

분획 A:

25℃에서 점도가 0.4Pa · s인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산 46부;

평균 입자 크기가 5㎛인 석영 46부;

25℃에서 점도가 0.4Pa · s인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산 80중량%, 산화아연 13중량% 및 램프블랙(lampblack) 7중량%를 함유하는 분산액 7부; 및

백금 함량이 0.7중량%가 되도록 하기에 충분한 양의 액체 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산으로 희석한 심-테트라메틸디비닐디실록산 및 헥사클로로백금산의 반응 생성물 0.2부.

분획 B:

25℃에서 점도가 0.4Pa · s인 디메틸비닐실록시 말단 폴리디메틸실록산 47부(성분 A);

평균 입자 크기가 5㎛인 석영 47부;

분자당 평균 다섯 개의 메틸하이드로겐실록산 단위 및 세 개의 디메틸실록산 단위를 함유하며 규소 결합된 수소원자 함량이 0.7 내지 0.8중량%인 트리메틸실록시 말단 폴리디오가노실록산 6부(성분 B); 및

환형 메틸비닐실록산 0.1부.

조성물 중 몇몇은 추가량의 오가노하이드로겐실록산을 함유한다.

평가된 조성물을 각각 제조하는데 사용되는 경화성 조성물의 분획 A 및 B의 양과 접착 촉진제의 형태와 양은 표 1에 요약되어 있다. 모든 조성물은 테트라부틸 티타네이트를 0.01부 함유한다. 조성물 중 두 개는 경화성 조성물의 분획 A에 존재하는 동일한 오가노하이드로겐실록산(성분 B)을 추가로 함유한다.

표 1

성분	조성물			
(부)	1	2	3	4
분획 A	4.90	4.75	4.88	4.69
분획 B	4.90	4.75	4.90	4.70
접착 첨가제				
실시예	1	1	2	2
부	0.25	0.52	0.28	0.51
성분 B	0	0	0.07	0.12

네 개의 조성물의 각 분획을 드로-다운 바(draw-down bar)를 사용하여 다음 기재 위에 두께가 0.008in(0.2mm)인 막(film)으로 피복시킨다: 유리 현미경 슬라이 드; 합금 피막을 함유하는 밀 가공(mill finish) 알루미늄 판넬[큐-판넬 캄파니(Q-Panel Company)사 제조, 3003 H14 Q 판넬로 시판)]; 가공하지 않은 알루미늄 판넬[Q-판넬 컴퍼니 제조, 2024 가공하지 않은 알루미늄 Q로 시판]; 에폭시-섬유 유리 적층물[케프로 서킷 시스템즈(Kepro Circuit Systems)사 제조, FR4 판으로 시판]; 및 구리 판넬.

평가한 각 조성물을 각각의 기재 위에서 실온에서 경화시키고 그리고 70°C에서 30분 동안 경화시킨다. 실온에서 경화시킨 피막을 피복한지 1일, 3일, 7일 후에 평가하고, 70°C에서 30분 동안 경화시킨 피막을 오븐에서 꺼내어 냉각시킨 후 즉시 평가하며, 후자를 실온에서 추가로 1일, 3일, 7일 경화시킨 후 평가한다.

접착 시험을 금속 수저의 날을 사용하여 경화된 피막을 긁어서 피막이 표면위에 잔류물을 남기지 않고 제거되는지 여부(접착 실패) 또는 피막층 내에 결함이 발생하여 시험 영역의 피복 물질의 적어도 일부가 기재에 접착하는지 여부(점착 실패)를 측정하는 것으로 이루어진다.

점착이 실패한 피막은 기재 위의 잔류물과 인접한 피복 물질이 손으로 문질러서 제거할 수 있는지를 추가로 시험하여 측정한다. 피막이 이런 식으로 제거된다면, 피막을 제거하는데 필요한 압력을 약(WE), 중(WM) 또는 강(WD)이라는 주관적 등급으로 평가한다.

접착 시험의 결과는 표 2에 요약되어 있다.

표 2

조성물	경화온도	시간	유리	가공	밀링한	구리	에폭시
			하지않은	알루미늄			
			알루미늄				
1	실온	1일	CF	AF	CF	CF	CF
		3일	CF	CF	CF	CF	CF
		7일	CF	CF	CF	CF	CF
1	70℃	30분	AF	AF	AF	AF	AF
		1일	WM	WD	AF	WD	AF
		3일	CF	CF	CF	CF	WE
		7일	CF	CF	CF	CF	CF
2	실온	1일	CF	CF	CF	CF	CF
		3일	CF	CF	CF	CF	CF
		7일	CF	CF	CF	CF	CF
2	70℃	30분	AF	AF	AF	AF	AF
		1일	AF	AF	AF	WD	AF
		3일	WM	WE	CF	AF	AF
		7일	CF	CF	CF	CF	AF

3	실온	1일	CF	AF	CF	AF	AF
		3일	CF	WD	CF	AF	AF
		7일	CF	CF	CF	CF	AF
3	70℃	30분	CF	AF	AF	AF	AF
		1일	CF	AF	CF	AF	AF
		3일	CF	AF	CF	AF	AF
		7일	CF	CF	CF	CF	WE
4	실온	1일	CF	CF	CF	CF	CF
		3일	CF	CF	CF	CF	CF
		7일	CF	CF	CF	CF	CF
4	70℃	30분	CF	AF	WE	AF	AF
		1일	CF	WE	CF	AF	CF
		3일	CF	CF	CF	CF	CF
		7일	CF	CF	CF	CF	CF

*= 피복물 도포 후 시간 간격

표 2의 자료는 실온에서 조성물을 경화시키는 동안 각종 기재에 대한 접착성을 향상시키는 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물의 능력을 입증한다. 본 발명의 접착 촉진제를 5중량% 함유하는 조성물은 하루 동안 경화시킨 후 평가한 다섯가지 기재 모두에서 점착이 실패하였다. 더 낮은 농도의 접착 촉진제를 함유하는 조성물은 7일내에 점착이 실패하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식(1)의 오가노실록산 화합물.

$$X_mR^2_{(3-m)}SiOR^1[Si(R^3)_3]_n \qquad (1)$$

상기식에서,

R^1은 탄소수가 3 이상이고, 이의 원자가는 n+1(여기서, n은 1 또는 2이다)이며, 여기서 n이 1인 경우, R^1은 $-R^4-$, $-R^4OR^5-$, $-R^4OC(O)R^6-$ 및 $-R^7C(O)OR^5-$로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, n이 2인 경우, R^1은 $-(R^4O)_2R^8-$[여기서, R^5, R^6 및 R^8은 상기식의 산소원자에 결합되고, R^4, R^6 및 R^7은 탄소수가 3 이상인 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌 라디칼(여기서, 치환체는 하이드록실 또는 알콕시이다)을 나타내고, R^5는 탄소수가 2 내지 12이며, 하이드로카빌렌 라디칼 또는 알릴옥시 치환된 하이드로카빌렌 라디칼로부터 선택되며, R^8은 3가 탄화수소 라디칼이다]이고;

R^2는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고;

R^3은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, 규소 결합된 수소원자, X 및 일반식 $O[SiR^9_pO_{(3-p)/2}]_q$의 실록산 단위[여기서, p는 0, 1, 2 또는 3이고, q는 1 이상이고, R^9는 각각 독립적으로 X, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼, $X_mR^2_{3-m}SiOR^1-$ 및 $-R^{11}[R^{10}_3SiO_{(3-s)/2}]_r${여기서, r은 1 이상이고, s는 0, 1, 2 또는 3이고, 일반식 $R^{10}_sSiO_{(3-s)/2}$의 실록산 단위는 r이 1보다 큰 경우에 연속적이며, 단 R^3으로 표시되는 한 개 이상의 치환체는 규소 결합된 수소원자 또는 알케닐 라디칼을 함유하고, R^{10}

은 각각 독립적으로 1가 탄화수소 라디칼, 수소원자 및 X로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R^{11} 은 탄소수가 2 이상인 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌 라디칼(여기서, 치환체는 하이드록실 또는 알콕시이다)이다}로부터 선택되며, 실록산 단위는 q가 1보다 큰 경우에 연속적이다]로부터 선택되고;
X는 가수분해성 그룹이고;
m은 2 또는 3이고;
n은 1 또는 2이며;
R^{2}, R^{3}, R^{9}, R^{10} 및 R^{11} 로 표시된 치환된 탄화수소 라디칼에 존재하는 치환체는 할로겐, 에폭시, 아미노, 머캅토 및 3-메타크릴옥시프로필로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.