

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B29C 33/38

(45) 공고일자 1991년07월23일  
(11) 공고번호 특1991-0005174

(21) 출원번호	특1985-0008280	(65) 공개번호	특1986-0003890
(22) 출원일자	1985년11월06일	(43) 공개일자	1986년06월13일
(30) 우선권 주장	84-16929 1984년11월07일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	롱블랑 스페샬리뜨 쉬미끄 레제 리우프레이		
	프랑스공화국 꾸르브브와 92400 아브뉴 달싸스 18 레미르와르		
(72) 발명자	로베르 귀이으몽		
	프랑스공화국 크라뵈느 69290 뤼 아르뮈르 랭보		
	엘리 마냥		
	프랑스공화국 뽀와띠에 86000 뤼 마장따 레지당스. 베-27 비스		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

**심사관 : 정낙승 (특허공보 제2381호)**

**(54) 충전된 실리콘 엘라스토머의 패턴상에 고용점금속의 스프레이에 의한 고용점금속 몰드의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

충전된 실리콘 엘라스토머의 패턴상에 고용점금속의 스프레이에 의한 고용점금속 몰드의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1~8도는 본 발명에 따른 패턴 제조의 각 단계를 보여주는 개략도.

제9~10도는 본 발명에 따른 금속몰드의 절반-셀 제조를 보여주는 개략도.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- |                     |                   |
|---------------------|-------------------|
| 1 : 마스터 모델          | 2 : 엘라스토머실리콘 조성물층 |
| 3 : 내화 분말층          | 4 : 엘라스토머실리콘 조성물  |
| 5 : 석고 또는 에폭시수지콘크리트 | 6 : 파이프           |
| 7 : 패턴 상단부          | 10 : 셀            |
| 11 : 강화제            | 12 : 액체 순환통로      |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 충전된(filled) 실리콘 엘라스토머로 만들어진 패턴(pattern) 위에 금속을 스프레이(spray)하여 고용점을 가진 금속으로 만들어진 몰드(mould)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 명세서에 있어서 "마스터 모델"은 원래의 모델을 나타내고, "패턴"은 마스터 모델의 복사 또는 복제물을 나타내고, "몰드" 또는 "셀"은 패턴으로부터 제조된 몰드 또는 몰드의 일부를 나타낸다.

중력주조, 압축성형, 사출성형, 열성형등과 같은 종래의 방법을 사용한 플라스틱 물품의 대량 생산에 사용되는 금속 몰드는 여러시간의 기계 가공을 필요로 하는 기계적인 수단에 의하여 제조되는 결과로서 장시간 소요되며 비용이 많이 든다(대개 품목당 수만프랑).

종래의 기계적 방법으로 생산된 몰드는 철로 만들 수 있으며 수  $\mu$ m 이하의 허용 오차를 갖는 고도의 정밀성을 보인다. 그러나, 많은 제조업 및 산업부문, 특히 신발류 및 장신구 산업, 자동차 산업의 특정 부문 등에는 허용 오차가 덜 엄격하고, 생산해야 할 서로 다른 몰드의 숫자가 매우 많다.

따라서 고가의 공작기계를 필요로 하지 않고 쉽사리 그리고 재빨리 사용 될 수 있으며, 종래의 방법 보다 훨씬 염가로 몰드를 제작하는 것을 가능하게 하는, 예를 들면 철과 같은 고용점 금속으로 되어 있는 몰드의 제조방법의 필요성이 존재한다.

몰드의 초기 비용을 줄일 목적으로, 실리콘의 고유 물리화학적 성질 특히 양호한 열적특성 때문에 실리콘을 패턴 또는 몰드의 성분 물질로서 몰드 제조방법에 있어서 이미 사용해 왔다.

프랑스공화국 특허 제2,098,629호에는 700°C 이하의 온도에서 녹는 금속과 비철합금의 성형을 가능케 하며 100회 이상 사용 가능한 실리콘 몰드에 대하여 설명하고 있다. 따라서 이러한 몰드로는 저용점을 갖는 금속으로된 성형품만을 제조할 수 있다.

미합중국 특허 제3,638,299 및 3,784,152호에는 유사한 설명이 있는데, 패턴상에 금속의 스프레이에 의하여 몰드를 제작한다. 패턴은 매우 다양한 물질로 만들 수 있고, 미합중국 특허 제3,784,152호의 제1열 제49행에 더이상의 상세한 설명없이 패턴은 실리콘 고무로 만들 수 있다고 밝히고, 더 나아가 제1열 제65행 내지 제2열 제14행에는 스프레이될 금속은 어느 금속이나 가능하다고 밝히고 있다. 그러나 바람직한 금속은 용점이 비교적 낮은 아연 또는 알루미늄이라고 명백히 기술하고 있다.

일본국 특허원 공개 제54/27,394호에는 알루미늄 시트로된 마스터 모델상에 가열하지 않고 교차 결합한 실리콘 엘라스토머로된 패턴을 만드는 것으로된 금속몰드의 제조방법을 설명하고 있다.

그리고 당해 출원의 유일한 실시예에 따르면 이 패턴으로부터 역시 아연인 금속을 스프레이하여 금속 몰드를 만든다.

이러한 몰드 제작방법은 여러 가지 공지의 주조 및 성형방법에 의하여 열경화성, 열가소성 및 엘라스토머성 물질로 만들어진 제품의 생산에 사용할 수 있는 금속몰드를 신속하게 그리고 값싸게 제작할 수 있기 때문에 매우 흥미롭다.

그러나, 이들 몰드는 알루미늄, 아연, 주석, 또는 그들의 합금과 같은 저용점 금속으로 만들어지기 때문에 비록 이들을 강화 처리했음지라도, 주조 및 성형방법에 내재하는 스트레스 및 힘을 여러 차례 받기에 적당한 기계적 특성을 갖고 있지 않다.

알루미늄, 아연 또는 주석 이외의 금속 또는 합금을 선택하여야 양호한 기계적 특성을 얻을 수 있다. 그러나, 강철과 같이 양호한 기계적 특성을 가진 기타 금속 또는 합금은 일반적으로 1200°C 이상, 스테인레스강의 경우 대부분 1400°C 이상으로 고용점을 갖는다.

종전의 기술에 따른 실리콘 패턴상에 용융된 철을 스프레이 하는 방법은 적합하지 않은데, 그 이유는 용융된 철 소적(droplet)이 패턴상에 튀기며, 더우기 이 소적의 온도가 매우 높으므로 패턴에 손상을 주고 심한 변형을 초래하기 때문이다.

따라서 본 발명은 패턴상에 용융된 금속을 스프레이하여 고용점을 가진 금속으로 만들어진 몰드를 신속, 용이하게 값싸게 제작하기에 적합한 실리콘 패턴을 제공하여 상기의 문제를 해결하는데 그 목적이 있다.

차후에 %와 부는 다른 규정이 없으면 중량%와 중량부를 나타낸다.

전술한 목적은 실리콘 엘라스토머로 된 패턴상에 용융된 금속을 스프레이하여 금속 몰드를 제조하는 방법에서 실리콘 엘라스토머는 하나 이상의 내화 충전제로된 미세입자를 20~90중량% 바람직하기로는 40~70중량% 함유하고, 해당금속은 고용점의 금속임을 특징으로 하는 방법과 관련된 본 발명에 의하여 달성되었다.

본 발명에 따른 실리콘 엘라스토머는 종래 나무, 플라스틱, 석고, 왁스, 성형용 반죽등으로 만들어진 마스터 모델상에 고정하기 전에 미리 용착된 오르가노 폴리실옥산 조성물로 되고 가열 또는 주위 온도에서 고정하여 만들어진 실리콘 엘라스토머를 의미한다.

마스터 모델의 표면을 더 단단하게 밀착하기 위하여, 실리콘 엘라스토머와 교차 결합하기 전에, 오르가노 폴리실옥산 조성물은 마스터 혼합물의 표면을 도포하는 흐름성 제품의 형태를 갖는 것이 바람직하다.

그러나 틱소트로피(thixotropic) 오르가노 폴리실옥산 조성물은 이들이 마스터 혼합물의 표면에 자신을 잘 적응시키는 한 사용 가능하다.

오르가노 폴리실옥산 조성물은 충전제 함량을 20~90% 유지하고 마스터 모델의 표면에 균일하게 용착되어 전술한 표면의 형상에 잘 조화될 수 있는 한 하나 이상의 짝으로(단일 또는 복합 성분) 촉매 존재 또는 부재하에 상온 또는 가열 교차 결합으로 실리콘 엘라스토머에 도입될 수 있다.

이러한 조성물은 문헌에 널리 설명되어 있고, 특히 월터 놀의 저서에 기술되어 있다(Walter Noll, Chemistry and Technology of silicones, Academic Press, 1968, 2nd Ed., pp 386~409).

이러한 오르가노 폴리실옥산 조성물은 유체(몰당 7이상의 실옥산 분자체)로부터 비유동성 검(gum)에 이르기까지 기본 오르가노 폴리실옥산 중합체를 함유한다. 전술한 바와 같이, 어떤 교차 결합제도 실옥산에 사용될 수 있다.

고온 경화제(HVE, 고온 경화 엘라스토머)에 사용되는 경화제는 1몰당 하나 이상의 방향족 아릴라디칼을 함유하는 유기 과산화물이다.

이러한 HNE 들은 예를 들면 미합중국 특허 제3,142,655, 3,821,140, 3,836,489 및 3,839,266호에 설

명되어 있다.

HVE 엘라스토머 군과 함께 하위군도 본 발명에 사용될 수 있다. 이들은 구체적으로 미합중국 특허 제3,791,988 및 4,173,560호, 영국 특허 2,091,281 및 2,091,282호에 기술된 펌프성 엘라스토머(PSE)이다.

상온에서 교차 결합되는 계의 경우에(CVE, 상온 경화 엘라스토머), 금속촉매 및 필요에 따라 아민과 가수분해할 수 있는 기를 함유한 실란과 같은 교차 결합제 존재하에 중부가반응 또는 중축합반응에 의하여 교차 결합하는 다양한 단일 성분 또는 2성분 조성물을 사용하는 것이 가능하다.

일반적으로 백금 촉매의 존재하에 기본적으로 실옥산의 실리콘원자에 결합하는 알켄 불포화를 함유한 탄화수소와 실란 또는 폴리오르가노실옥산의 SiH(=)기의 반응에 의하여 중부가반응에 의하여 교차 결합하는 단일성분 또는 2성분 CVE는 예를 들면 미합중국 제3,220,972호, 3,284,406호, 3,436,366호, 3,679,473 및 4,340,709호에 기재된 조성물이 있다.

금속촉매 및/또는 아민 존재하에 3이상의 가수분해 가능한 기를 함유한 실란 또는 그 실란의 부분 가수분해에 의해 얻는 폴리실옥산으로 된 교차 결합제와 알파 오메가-디히드록시 폴리오르가노실옥산 오일을 대개 함유하는, 중축합반응에 의하여 교차 결합한 2성분 CVE의 예를 들면 미합중국 특허 제3,378,002호, 3,888,815호 3,933,729호, 4,064,096호 및 영국 특허 제2,032,936호에 기재된 조성물이 있다.

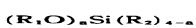
이러한 엘라스토머 조성물중에서 교차 결합제가 실리케이트, 알킬트리알콕시실란 또는 폴리실리케이트이고 금속 촉매가 주석염이고 조성물이 다음과 같은 것으로 된 것이 특히 적합하다.

1. 25℃에서 점도 500~1,000,000mPa인 하나 이상의 알파, 오메가-디히드록시디오르가노 폴리실옥산 중합체로서 유기라디칼이 1가 탄화수소 라디칼인 것 ;

2. 하나 이상의 내화 충전제 20~90중량% ;

3. 다음에서 선택된 하나 이상의 교차 결합제 ;

-하기 일반식의 폴리알콕시실란 :



(I a)

(상기식에서 a는 3 또는 4이고, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 동일하거나 서로 다르며 최대 8 탄소원자를 함유하는 1가 탄화수소로부터 선택되고, R<sub>1</sub>은 추가적으로 라디칼 R<sub>3</sub>OR<sub>1</sub>을 나타낼 수 있는데 여기서 R<sub>3</sub>는 최대 6탄소 원자를 함유한 2가 탄화수소 라디칼이고, R<sub>1</sub>은 상기의 의미를 가짐) ;

-1분자당 실리콘원자에 결합된 2이상의 알콕시 라디칼을 함유하며, 실리콘원자가 Si-O-Si의 형태로 결합되어 있고 실리콘원자의 다른 원자가가 전술한 의미를 가진 R<sub>1</sub>O또는 R<sub>2</sub>·R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 의하여 충족되는 폴리알콕시실옥산 ;

4. 촉매 유효량의 하나 이상의 촉매 주석화합물.

사용량은 일반적으로 주석의 중량으로 계산하여 (1) 100부에 대하여, 총 중량의 20~90중량%를 나타낼 수 있는 정도로 충분한 양의 (2), 0.5~15부의 (3), 그리고 0.005~1부, 바람직하기로는 0.01~0.5부의 (4)만큼 사용한다.

본 발명의 조성물에 사용되는 알파, 오메가-디히드록시디오르가노폴리실옥산 중합체(1)는 25℃에서 점도가 500~1,000,000mPm 바람직하기로는 800~500,000mPa이다 ; 이는 주로 디오르가노실옥산 분자체로 되어 있지만 수량 기준으로 최대 2%의 비율만큼 모노오르가노실옥산과 같은 다른 분자도 존재한다.

이런 중합체들의 실리콘원자에 결합하는 유기 라디칼로서 다음과 같은 유형을 들 수 있다.

-메틸, 에틸 또는 프로필라디칼과 같은 1~4 탄소원자를 함유한 알킬 ;

-3, 3, 3-트리플루오로프로필 또는 4,4,4-트리플루오로부틸 라디칼과 같은 3~4 탄소원자를 함유한 할로알킬 ;

-페닐, 톨릴 또는 크실릴라디칼과 같은 6~8 탄소원자를 함유한 아릴 ;

-클로로페닐, 디클로로페닐, 트리클로로페닐, 테트라클로로페닐 및 트리플루오로메틸페닐 라디칼과 같은 6~7 탄소원자를 함유한 할로아릴 ;

-베타-시아노에틸 또는 감마-시아노프로필 라디칼과 같은 3~4 탄소원자를 함유한 시아노알킬.

상기의 전체 유기 라디칼중에서 메틸 라디칼이 60%인 이상, 바람직하기로는 75%를 나타낸다.

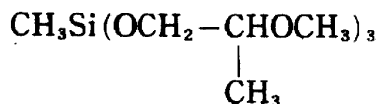
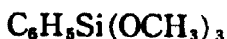
이러한 폴리머들(1)을 제조하는 방법은 여러 가지가 있으나, 일반적으로 공업적으로 정립된 방법, 예를 들면 촉매량의 알칼리 또는 산성 조제의 도움으로 디오르가노시클로 폴리실옥산을 중합 반응시키고, 중합 반응물을 적당한 양의 물로 처리하는 것이다(프랑스공화국 특허 제1,134,005호, 1,198,749호) ; 더우기 이들은 실리콘 제조업자로부터 입수 가능하다.

전술한 바와 같이 중합체(1) 100부당 최대 15부, 바람직하기로는 최대 7부의 비율로 사용되는 교차 결합제(3)는 주로 조성물을 교차 결합하기 위하여 사용된다.

교차 결합제(3)는 공지의 생성물이며, 참고 사항으로 언급한다면 특히 프랑스 특허 제1,330,625호 2,121,289호, 2,121,631 및 2,458,572호에 기재되어 있다.

1가 탄화수소 라디칼  $R_1$  및  $R_2$  는 더욱 구체적으로 할로겐원자에 의해 임의적으로 치환된 알킬, 알케닐, 알콕시알킬, 페닐, 알킬페닐 및 페닐알킬 라디칼을 의미한다.

예를 들면 다음 일반식을 갖는 실란들을 사용할 수 있다 ;



교차 결합제(3)로서 특히 바람직한 것은 1~4 탄소원자를 함유한 알킬라디칼로 되어 있는 유기라디칼을 함유한 알킬트리알콕시실란, 알킬실리케이트 및 알킬폴리실리케이트이다.

알킬실리케이트들은 메틸실리케이트, 에틸실리케이트, 이소프로필실리케이트, n-프로필실리케이트 및 이들 실리케이트의 부분 가수분해 생성물로부터 선택된 폴리실리케이트로 구성된 군에서 선택된 것이다 ; 이들은 대부분 일반식  $(R^4O)_2SiO$ 의 분자체와 소량의  $(R^4O)_3SiO_{0.5}$ ,  $R^4OSiO_{1.5}$  및  $SiO_2$  분자체로 되어 있는 중합체이다.

여기서  $R^4$  는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 n-프로필라디칼을 의미한다. 이들의 특성은 대개 시료의 완전 가수분해 생성물을 측정하여 결정되는 실리카 함량에 기초한다.

이들의 제조방법은 공지인 것이며 특히 월터 놀의 저서에 설명되어 있다(W. Noll Chemistry and Technology of Silicones. pp 648~659).

본 발명의 조성물을 만드는데 사용되는 기타 성분과 조화 및/또는 반응하기 위하여, 이 중합체들은 톨루엔, 크실렌 또는 메틸 시클로헥산과 같은 보통 탄화수소 용매에, 용매 100부당 중합체 50부 이상의 비율로 용해할 수 있어야 한다.

폴리실리케이트로서 특히 유니온 카바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corporation)에 의하여 상표명 [Ethyl Silicate-40]으로 판매되는 부분 가수분해된 에틸실리케이트나 부분 가수분해된 프로필실리케이트를 사용할 수 있다.

화합물(4)은 본 유형의 조성물을 촉매작용 하는데 사용되는 주석을 함유한 촉매화합물 특히 모노-또는 디카르복실산의 주석염이다. 이런 주석 카르복실레이트는 놀의 저서에 상세히 설명되어 있다(W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, page 337, Academic Press, 1968, 2nd Ed.) 구체적인 예를 들면 디부틸틴 나프테네이트, 옥타노에이트, 올레에이트, 부티레이트 및 디라우에이트, 그리고 디부틸틴디아세테이트가 있다.

또한 프랑스공화국 특허 제2,066,159호에 기재된 바와 같이, 특히 디부틸틴 디베리사테이트와 같은 카르복실기와 관계에서 알파 위치의 지방족 탄소원자상에 측쇄를 갖고 분자당 8이상의 탄소원자를 갖는 모노 카르복실산도 사용할 수 있다.

또한 미합중국 특허 제3,186,963호에 설명한 바와 같이 주석염 특히 주석 디카르복실레이트와 에틸 폴리실리케이트와의 반응 생성물을 함유하는 촉매 화합물을 사용할 수 있다.

또한 미합중국 특허 제3,862,919호에 기재된 것과 같이 디알킬 디알콕시실란과 주석 카르복실레이트와의 반응 생성물도 사용할 수 있다.

또한 벨기에 공화국 특허 제842,305호에 설명한 바와 같이 알킬실리케이트 또는 알킬트리알콕시 실란과 디부틸틴 디아세테이트의 반응 생성물도 사용할 수 있다.

임의로 금속촉매의 존재하에(Ti, Sn) 공기중 수분으로 중축합 반응에 의하여 교차 결합하는 단일 성분 CVE는 일반적으로 알콕시 또는 아실옥시기와 같은 2이상의 가부분해될 수 있는 유기기에 의하여 각 말단에 블록(block)화된 폴리오르가노실옥산 오일 또는 알파, 오메가-디히드록시 폴리오르가노실옥산오일 및 3이상의 가수분해될 수 있는 유기기를 갖는 실란을 함유한다 ; 만일 블록화된 오일을

사용한다면 실란의 사용이 필수적인 것은 아니다.

이러한 기의 종류에 따라서 단일성분 CVE들은 산성, 중성 또는 염기성으로 불린다.

산성 CVE는 예를 들면 미합중국 특허 제3,035,016호, 3,077,465호, 3,133,891호, 3,409,573호, 3,438,930, 3,647,917 및 3,886,118호에 기재된 조성물이 있다.

중성 CVE는 예를 들면 미합중국 특허 제3,065,194호, 3,542,901호, 3,689,454호, 3,799,986호, 영국 특허 제2,052,540호, 미합중국 특허 제4,417,042호 및 유럽 특허 제69,256호에 기재된 조성물이 있다.

염기성 CVE는 예를 들면 미합중국 특허 제3,378,520호, 3,364,160호, 3,417,047호, 3,464,951호, 3,742,004 및 3,758,441호에 기재된 조성물이 있다.

적절한 대체적인 형태로는 미합중국 특허 제3,922,246호, 3,965,280 및 4,143,088호에 기술된 것과 같은 단일성분 유동성 조성물과 유럽 특허출원 제118,325호 및 유럽 특허출원 제117,772호에 기술된 자동가속형 유동성 조성물을 사용함도 가능하다.

내화 충전제의 미세입자는 평균 크기가 일반적으로 300 $\mu$ m 이하, 바람직하기로는 1~100 $\mu$ m이고 자신이 도입된 물질에 양호한 내열성과 기계적 강도를 부여하는 것으로 알려진 입자를 말한다. 본 발명의 방법에 사용 가능한 내화입자의 구체적인 예로는 산화제 2철, 코런덤형 결정화 알루미늄, 황산바륨, 황화아연과 황산바륨의 혼합물인 리도폰, 활석, 하소(calcined) 활석, 회토류산화 물, 특히 세륨 및 란타넘산화물, 알루미늄산화물 및 셀라이트형 규조토, 화열(pyrogenic) 실리카, 소듐실리코지르코네이트와 같은 알칼리금속 실리코지르코네이트, 시클로옥타메틸 테트라실록산, 헥사메틸디실라잔 및 클로로실란과 같은 실란으로 처리된 화열실리카, 지르코니아, 및 크롬 및 티타늄 산화물이 있다. 이들 내화 충전제는 사용전에 단독으로 또는 이들의 가능한 여러 조합으로 예를 들면 2-롤 밀(roll mill), 교반기 및 토련기(pug mill)와 같은 적절한 방법에 의하여 엘라스토머 조성물에 도입된다.

본 발명 방법의 대체안적인 형태로서 내화 충전제의 최대 약 30% 바람직하기로는 최대 약 20%를 금속분말로부터 선택된 전열성 물질 또는 금속 또는 메탈라이징 처리된 무기성유에 의하여 대체함으로써 실리콘 패턴으로부터 발산하는 열의 제거를 개선할 수 있다.

적절한 금속 또는 합금의 구체적인 예로는 알루미늄, 철, 강, 지르코늄, 티타늄, 청동, 구리 및 황동이 있다. 분말을 형성하는 입자는 용점이 약 700°C 이상이어야 한다. 이들의 입자크기 분포는 내화 충전제의 그것과 유사하다. 전열성 성유의 크기는 후술하는 내화성유의 그것과 유사하다.

본 방법의 다른 대체안적인 형태로서 내화 충전제의 최대 30%를 직경수십  $\mu$ m이고 길이 수 mm인 내화물질의 성유로 대체할 수 있다. 이 성유들도 패턴의 기계적 및 열적성질을 개선한다.

성유로서 종래 사용해오고 특히 효소를 제기한 탄소성유, 석면성유 및 유리성유를 사용할 수 있다.

본 발명 방법의 다른 대체안적인 형태로서 내화 충전제의 최대 20% 바람직하기로는 최대 10%를 고온에서 세라믹용 파우더 건(powder gun) 또는 플라스마 건(plasma gun)으로 바람직하기로는 용융상태에서 스프레이에 의하여 실리콘 엘라스토머에 혼입할 수 있다.

이러한 작업은 실리콘 엘라스토머가 완전히 교차 결합하기 전에 그리고 엘라스토머가 아직 마스터 모델상에 있을 때 진행함이 바람직하다 ; 그리고 스프레이는 패턴의 후면에 용융금속을 받을 전면의 반대편에서 진행한다. 그러나, 실리콘 패턴이 충분히 단단할 때에는, 마스터 모델로부터 분리한 후에 전면에 스프레이한다.

시중의 엘라스토머 조성물은 이미 필요한 내화 충전제를 일부 함유하기도 한다. 이것을 본 발명 방법에 사용하기 위하여 전술한 방법으로 필요한 함량을 채우도록 했다.

오르가노폴리실록산 조성물은 수 mm 두께의 층으로, 예를 들면 2~20mm 두께로 마스터 모델의 표면에 용착한다. 교차 결합후에 패턴을 마스터 모델로부터 떼어낸다. 마스터 모델과 접촉하였던 패턴의 전면은 후에 용융금속의 스프레이를 받게 된다.

대체 가능한 형태로서 실리콘 패턴의 후면을 통상의 실리콘 엘라스토머, 금속 또는 저융점금속 합금, 또는 폴리에스터, 페놀 또는 에폭시수지와 같은 열경화성 수지의 구조에 의하여 강화할 수 있다 ; 이 강화물질에 냉각 유체(물, 공기, 질소, 액체 등)가 순환하는 통로를 묻을 수 있다.

그러한 냉각 통로는 동일패턴에서 계속하여 여러 몰드를 생산하고자 할때 특히 유용하다.

용융금속을 받을 패턴 전면은 예를 들면 압축공기 건(gun)으로 모래분사(sand-blasting)에 의하여 약간 거칠게한 것이 좋다.

실리콘 패턴은 쇼어 A 경도 50~90인 것이 바람직하다.

구체적인 구현예로서, 제조될 셸(Shell)에 해당하는 패턴의 중앙부는 쇼어 경도 50이상이고, 반면에 패턴의 상(上)외면부는 쇼어 경도 30미만이다. 이렇게 함으로써 사출된 금속입자는 단지 패턴의 중앙부에 고착하고 상외면부에서 반발하여, 셸·디플래시(deflash) 작업을 피할 수 있도록 한다.

사출된 금속의 두께는 매우 얇거나(수 마이크로미터) 또는 수 센티미터에 달한다. 표면적이 예를 들면 1m<sup>2</sup>를 초과하는 대형 물품의 생산도 가능하다. 이들 셸을 몰드로서 사용하는 것외에도 예를 들면 동체 부품 특히 자동차 부품, 스파이크 침식용 전국 제조용의 금속시이트와 같은 금속판을 찍기 위한 프레스에 맞춘 공동 및 천공을 생산하는데 사용할 수 있다.

이들 공동 및 천공은 셸의 강화에 의하여, 다시 말해서 저융점 또는 고용점 용융금속을 스프레이하거나, 주조하여, 또는 페놀 에폭시수지와 같은 열경화성 수지에 매설된 유리, 탄소 또는 붕소성유와 같은 공지의 혼성 또는 적층물에 의하여 셸의 후면부에 충전하는 것으로 되어 있는 셸 강화에 의한

여 제조된다.

본 발명의 방법을 사용한 바람직한 구현으로서 패턴의 전면에서 바람직하기로는 거칠게된 미세한 금속필름(두께가 수  $\mu\text{m}$  10분지수mm)을 얻는다. 이 미세한 금속필름은 완전히 매끄러운 상면을 가능케 하여 결과적으로 셀의 표면 품질을 개선한다. 더우기, 이 층은 높은 용점을 가진 용융금속의 부착력을 개선한다. 이러한 용착은 여러 가지 방법으로 시행된다. 첫번째 방법은 통상의 욕(bath), 예를 들면 니켈-도금, 구리-도금 및 은-도금욕의 방법으로 패턴상에 전해 용착하는 것으로 되어 있다. 또 다른 방법은 바람직하기로는 사전에 모래 분사된 패턴의 전면상에 비스무스, 납, 주석, 아연, 알루미늄 또는 이들의 합금으로부터 선택된 하나 이상의 저용점 용융금속의 얇은 필름(두께 수  $\mu\text{m}$  10분지수mm, 일반적으로  $5\mu\text{m} \sim 5/10\text{mm}$ )을 스프레이하는 것으로 되어 있다.

구체적으로 85/15 Zn/Al 합금(아연 85중량% 및 알루미늄 15중량%)이 바람직하다. 이 얇은 필름은 후에 있을 수 있는 셀의 전해 크롬 도금을 용이하게 한다.

패턴상에 스프레이할 고용점 금속은 용점이 일반적으로  $1000^{\circ}\text{C}$  이상, 대개  $1200^{\circ}\text{C}$  이상인 예를 들면 보통 강, 약  $1400^{\circ}\text{C}$  이상에서 녹는 스테인레스강 티타늄, 바나듐 등을 함유한 특수강과 같은 금속 또는 합금을 의미한다.

본 발명의 다른 장점과 특징은 다음 구현예를 읽음으로써 명백해지는데, 본 발명은 어떤 경우라도 이에 제한되는 것은 아니다 ; 첨부된 도면에 있어서 : 제1~8도는 본 발명에 따른 패턴의 제조에 있어서 각 단계를 보여준다.

제9~10도는 본 발명에 방법에 따른 금속 몰드의 절반 - 셀 제조를 보여준다.

목재, 플라스틱, 석고, 왁스, 모델용 반죽등으로 만들어지고 그 중심부 1a에 제조될 몰드의 형태를 갖고 있는 마스터 모델 1에 적절한 종류의 엘라스토머 실리콘 조성물을 실온에서 1-2밀리미터 두께로 층 2의 형태로 주조하고(제1도) 층 2가 완전히 굳기전에 마스터 모델의 전면에서 실리콘 엘라스토머의 일부를 형성하는 것과 같은 내화분말을 고온에서 수초간 제트 P.M.R.® 건(Jet P.M.R.® gun,

프랑스공화국 SNMI **Société Nouvelle de Métallisation Industries** 제품) 또는 세라믹용 메트코 N® 건(Metco N® gun)으로써 스프레이한다.

스프레이된 입자의 일부는 층 2내부로 침투하는 한편 입자의 나머지 두께 수 10디크로미터의 얇은 층 3을 형성한다(제2도). 이 짧은 스프레이는 필수적인 것은 아니다, 층 2로부터 거품을 제거하고 이 층의 경화를 촉진하며 더우기 패턴의 열 특성을 개선하는 장점이 있다.

스프레이중에 건(gun)을 층 2에 너무 가까이 접근시켜서는 안 된다. 거리 60cm의 정도와 스프레이 각도  $90 \sim 45^{\circ}$  가 적당함을 발견하였다. 전술한 스프레이후에 잔여 공동을 적절한 충전물질로써 메웠다. 여러 가지 대체안도 가능하다. 첫째는, 층 2를 주조하는데 사용된 것과 동일한 조성물의 충전된 엘라스토머 실리콘 조성물 4로써 공동을 충전하는 것이다(제3도). 둘째는 조성물 4에 강화섬유 또는 섬유상 강화분말의 층 4a를 혼입한 점에서 첫째 방법과 다르다(제4도). 셋째는 석고 또는 에폭시수지 콘크리트 또는 수축함임이 없고 고착할 수 있는 기타의 물질로써 잔여 공동을 충전하는 것이다(제5도).

원한다면 패턴의 물질내에 냉각용 통로 및 이젝터 공(ejector bore)을 설치할 수 있다. 이를 위하여 패턴의 잔여 공동에 공동의 양측면상에 연장된 관 6을 설치한 후에 충전재료를 주조하는 것으로 충분하다.

후자의 고정 또는 경화후에 필요에 따라 관을 뽑아내거나 그대로 둔다(제6도). 이렇게 하여 생성된 통로에 냉각용 유체를 연결할 수 있다. 이유체는 공기, 물, 기름등이다. 대개 물이 적합하다.

경화된 패턴을 마스터 모델로부터 분리하고(제7도) 이대로 사용할 수도 있다. 그러나, 사출된 금속 입자가 상단에서 반발하여 그곳에 달라 붙지 않으므로 해서 몰드디플래시 작업을 피할 수 있도록 하기 위하여 패턴의 상단을 낮은 쇼어 A 경도(30미만)의 실리콘 엘라스토머로써 만드는 것이 유리함을 발견했다. 한편, 패턴의 나머지 부분을 형성하는 충전된 실리콘 엘라스토머의 높은 쇼어 A 경도는 이 입자들의 부착을 촉진한다. 따라서 전단계의 말미에 생산된 패턴의 상단부 7을 제7도에서와 같이 엇베어낸 후에, 낮은 쇼어 A 경도의 실리콘 조성물로 재건한다. 이러한 목적으로 예를 들면 비 충전 또는 부분 충전된 실리콘 조성물을 사용 할 수 있다. 마지막으로 제8도에 설명한 패턴을 얻었다.

제8도에 보인 패턴 내부와 실리콘 층 2의 표면에 저용점 합금(예 : 85/15 Zn/Al)의 얇은층을 스프레이건으로써 스프레이할 수도 있다.

본 발명에 따라 제조된 실리콘 엘라스토머 패턴은 예를 들어 Metco 12E® 또는 Top-Jet/2® 및 Z-Jet/2® 건(후자 2은 SNMI사 제품임)과 같은 철금속의 부식 방지용으로 사용되는 종래의 용사건(metallizing gun)으로써 고용점금속 또는 합금을 플레임-스프레이(flame-spray)하여 몰드를 제조하는데 사용된다.

제9도는 플레임-스프레이법을 설명하고 있다. 이 방법은 매우 간단하며 몰드상에 고용점금속 또는 합금의 용융된 소적(droplet)을 스프레이하는 것으로 되어 있다. 스프레이 시간은 금속체에 필요한 두께의 함수이다.

셀 10은 실리콘 엘라스토머 패턴으로부터 손상을 줌이 없이 쉽사리 떨어지며 일반적으로 디플래시 작업은 필요치 않다.

셀 10을 그대로 사용하거나 추가적인 제조작업을 필요로 하기도 한다. 셀 자신을 플라스틱 성형용 몰드로서 또는 스탬핑대(stamping die)로서 사용코자 할 때에는, 셀 10의 후면부를 고정할 수 있는

강화재 11로써 충전할 수 있다(제10도). 이 강화재는 예를 들면 에폭시수지 콘크리트, 에폭시수지와 알루미늄 쇼트(shot)와의 혼합물 또는 약 720℃에서 용융된 상태에서 중력 주조 또는 플레임-스프레이된 Al-Si 합금(94/6)이 있다.

예를 들어 플라스틱용 몰드의 경우에 강화용 충전재내에 가열 또는 냉각 액체를 순환시키기 위하여 통로 12를 설치할 수 있다.

#### [실시에 1~16]

패턴을 제조하기 위하여 다음 성분으로 되어 있는 주석-촉매 작용에 의한 CVE 2성분을 사용한다 :

-성분A : 25℃에서 점도 3500mPa를 갖는 알파, 오메가-디히드록시 폴리디메틸실옥산 오일 100부 ; 프로필 실리케이트 6부 ; 내화 충전제 X부

-성분B : 디부틸 틴 디라우레이트 1부; 양 말단에 각각 트리메틸실옥기로 블록화된 폴리디메틸실옥산 오일 7부

조성물을 만들기 위하여 표 1에 보인 합계에 도달하도록 충전제 X부를 혼입하고, 사용시에 A 100부와 B 5부를 혼합한다.

다음에, 제1도에 상술한 바와 같이 두께 2~3mm의 층 2를 용착하고, 제3도와 같이 패턴(2)과 동일한 엘라스토머로 패턴의 후면을 충전하고, 제7도와 같이 패턴 전면의 쇼어 A 경도를 측정한 후에 이 전면을 거칠게 한 다음에 경우에 따라 85/15 Zn/Al 합금의 얇은 층(두께 2/10mm)을 용착하거나 하지 않고, 제9도와 같이 스테인레스 강선(상품명 Met Clooy 2®, Metco사 제품)을 다음 조성물(중량%)로 스프레이하여 :

니켈	0.5
망간	0.35
실리콘	0.50
인	0.02
황	0.02
크롬	13.5
철	나머지

두께 약 5mm인 셀 10(제9및 10도)을 만들었다.

내화 충전제의 종류 및/또는 비율을 바꾸면서 상기의 작업을 반복한다. 그 결과를 아래 표 1에 보였다.

스프레이 결과를 다음 부호로 평가하였다 :

+양호 : 금속에 대한 부착이 양호하고 셀을 떼어낼때 실리콘이 찢어지지 않음.

-불량 : 금속에 대한 부착 불량 및/또는 셀을 떼어낼때 실리콘이 찢어짐.

표에 나타난 충전제의 퍼센트는 물론 충전제를 포함한 오르가노실옥산 조성물의 총 중량에 대하여 계산된 것이다.

#### [실시에 17]

실리콘 엘라스토머를 만들기 위하여, 중부가 반응에 의하여 교차 결합하고 사용시에 성분 B 1부당 성분 A 10부를 혼합하여 만드는 2성분 CVE를 사용한다.

-성분 A

25℃에서 점도 100,000mPa인 알파, 오메가-비스(디메틸비닐실옥시)-폴리디메틸실옥산 오일 37.5부 ; 25℃에서 점도 3500mPa인 알파, 오메가-비스(디메틸비닐실옥시)-폴리디메틸실옥산 오일 45부 ; 기본적으로 분자체  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  (40%) 및  $SiO_{4/2}$  (53%)로 되어있고 분자체  $(CH_3)(CH_2=CH)SiO$  (6%)에 의하여 변형되고 건조 수지 중량에 대하여 비닐 함량이 2.2중량%이상인, 크실렌중에 50% 용액으로서 수지 MQ 고형물 17.5부.

이 성분 A에 내화 충전제 X부를 가하여 A 10부와 B 1부를 혼합하여 얻는 최종 조성물이 전술한 미합중국 특허 3,220,972에 설명된 바와 같이 양자 공히 급게 분쇄한 수정 19.0% 및 코런덤 39.4%, 그리고 클로로플라틴산과 이소프로판올의 복합체 형태인 백금 100mg(충전된 엘라스토머 1600g 당)을 함유하도록 한다.

-성분 B

성분 A에 사용한 것과 동일한, 크실렌중에 50% 용액으로서 변형된 MQ 수지 고형물 50부 ; 실리콘원자에 결합된 수소의 무게함량 0.9%로 분자체  $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$  2몰당 분자체  $SiO_{4/2}$  1몰을 함유하는, 크실렌중에 50% 용액으로서 M'Q 수지 고형물 15부 ; 25℃에서 3500mPa인 알파, 오메가-비스(디메틸비닐실옥시) 폴리디메틸실옥산 오일 35부.

계속하여 B 1부당 A 10부를 혼합하여 엘라스토머 조성물을 만든다.

2/10mm 두께의 85/15 Zn/Al 합금의 얇은 층을 용착하여 실시예 1과 동일한 작업을 진행하는데, 패턴

전면의 쇼어 A 경도는 50이고 스프레이 결과는 양호하다.

[실시에 18]

다음 성분으로 되어 있는 유동성이 좋은 단일성분 CVE를 사용하여 실리콘 엘라스토머를 만든다 :

-25℃에서 점도 3500mPa인 알파, 오메가-디히드록시 폴리디메틸실옥산 오일 100부 ;

-25℃에서 점도 350mPa인 알파, 오메가-디히드록시 폴리메틸페닐실옥산 오일 7부 ;

-메틸트리아세톡시실란 3부 및 티탈리타네이트  $2 \times 10^{-3}$  부.

이 조성물에 충전제 X부를 가하여 이 조성물이 셀라이트 12.7%, 화열 실리카 10.7%, 코런덤 16.6% 및 티타늄옥사이드 18.4%를 함유하도록 한다.

85/15 Zn/Al 합금의 얇은 층(두께 1/10mm)으로 용착하여 실시에 1과 동일한 작업을 진행하는데, 패턴 전면의 쇼어 A 경도는 50이고, 스프레이 결과는 양호하다.

실 시 예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
셀라이트	12.4	12.4	8.7	14.8	20.9	10.4	9.8	8.2	8.6	12.6	14.4	13.1	12.2	8.4	12.2	
화열실리카				6.1					2.0							
산화제 2철	27.3	27.3	19.8	32.7	32.7	22.9	21.5	18.0	20.0	27.8	31.6	28.8	26.8	18.4	26.8	28.9
코런덤			45.2			34.2	36.2	48.2	40.0					47.1		
산화지르코늄										20.0						
하소활석											9.1					
소듐실리코지르코네이트												17.4	25.1			
BaSO <sub>4</sub>	28.5															
리토본		21.5														
TiO <sub>2</sub>																18.4
충전제 합계(중량%)	68.2	61.2	73.7	53.6	53.6	67.5	67.5	74.4	70.6	60.4	55.1	59.3	64.1	73.9	39.0	47.3
쇼어 A 경도	61	60	71	61	70	71	74	79	55	60	64	55	60	70	61	60
Zn/Al 필름	no	no	no	no	no	no	no	no	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
스프레이 결과	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

실리콘 엘라스토머로 만든 패턴상에 용융금속을 스프레이하여 금속몰드를 제조하는 방법에 있어서, 실리콘 엘라스토머가 하나 이상의 내화 충전제의 미세한 입자들을 20 내지 90중량% 함유하고 금속은 고용점의 금속임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 엘라스토머가 하나 이상의 내화 충전제의 미세한 입자들을 40 내지 70중량% 함유함을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1 또는 제2항에 있어서, 충전제가 산화 제2철, 결정화된 알루미늄, 알루미늄 수화물, 규조토, 화열 실리카, 실란으로 처리된 화열실리카, 지르코니아, 크롬 및 티타늄산화물, 황산바륨, 활석, 하소활석, 및 회도류산화물과 이들의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 내화 충전제의 최대 20%가 실리콘 엘라스토머상에 이 충전제를 스프레이하여 실리콘 엘라스토머에 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 내화 충전제의 최대 30%가 금속분말, 금속섬유 또는 용사된 무기섬유로부터 선택된 전열성 물질에 의하여 대체됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 내화 충전제의 최대 30%가 내화물질의 섬유에 의하여 대체됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 패턴이 마스터 모델상에 미리 용착된 오르가노실옥산 조성물의 고정에 의하여 제조되며, 고정후에 모델로부터 패턴을 분리함을 특징으로 하는 방법.



#### 청구항 8

제7항에 있어서, 오르가노폴리실옥산 조성물이 알파, 오메가-디하이드록시폴리오르가노실옥산 오일, 알킬실리케이트, 알킬트리알콕시실란 및 알킬폴리실리케이트로부터 선택된 교차 결합제 및 주석염을 함유한 2성분 CVE임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 오르가노폴리실옥산 조성물이 백금 촉매 존재하에 실란 또는 폴리오르가노실옥산에 함유된 SiH기와 실옥산의 실리콘원자에 결합된 알켄 불포화를 함유하는 탄화수소기와 중부가반응에 의하여 교차 결합한 CVE임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 오르가노폴리실옥산 조성물이 20이상의 가수분해 가능한 유기기에 의하여 각 말단에 블록화된 알파, 오메가-디하이드록시 폴리오르가노실옥산 오일 또는 폴리오르가노실옥산 오일 및 3이상의 가수분해 가능한 유기기를 함유한 실란을 함유하는, 대기 습도로 증축합반응에 의하여 결합한 단일성분 CVE임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제7항에 있어서, 오르가노폴리실옥산 조성물이 교차 결합전에 유동성 물질의 형태를 가짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 고용점의 용융금속을 스프레이하기 전에 패턴의 전면을 거칠게 함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 고용점의 용융금속을 스프레이하기 전에 패턴의 전면상에 금속의 미세한 필름의 용착을 생성함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 전착(electrodeposition)에 의하여 용착을 생성함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 패턴의 전면에 비스무스, 납, 주석, 아연, 알루미늄과 이들의 합금으로부터 선택된 하나 이상의 저융점의 용융금속으로 스프레이하여 용착을 생성함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 저융점의 용융금속이 85/15 아연/알루미늄 합금임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 패턴의 전면상에 고용점의 용융금속을 스프레이 하기전에, 패턴의 후면을 강화 물질로써 강화함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

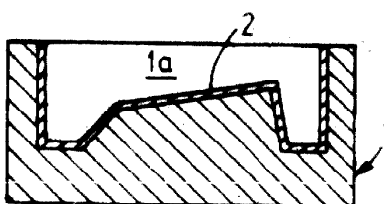
제1항에 있어서, 고용점의 금속이 보통강, 스테인레스강 및 특수강으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

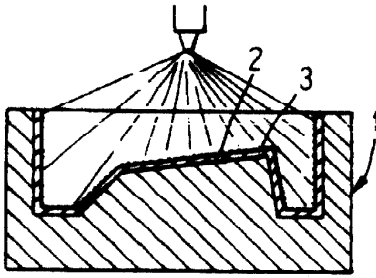
제1항에 있어서, 셀의 후면부를 복합 물질로써 강화함을 특징으로 하는 방법.

### 도면

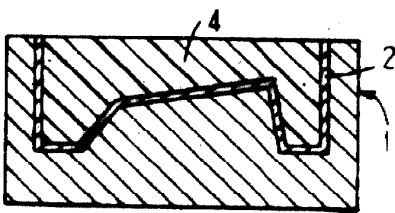
도면1



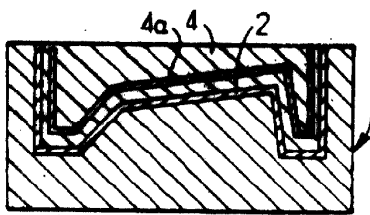
도면2



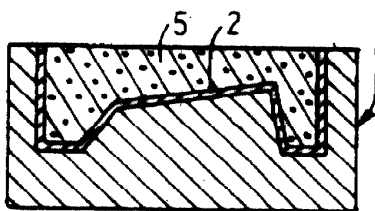
도면3



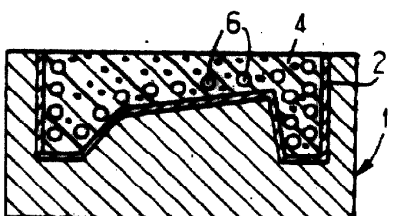
도면4



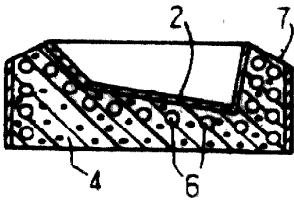
도면5



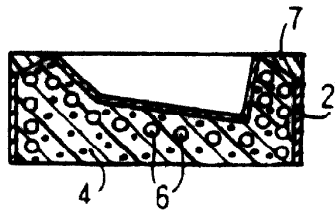
도면6



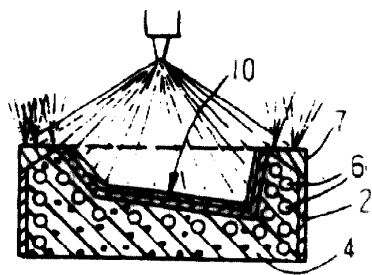
도면7



도면8



도면9



도면10

