



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월12일
(11) 등록번호 10-1896898
(24) 등록일자 2018년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) C08K 7/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08K 3/016 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2017-0096763
(22) 출원일자 2017년07월31일
심사청구일자 2017년07월31일
(56) 선행기술조사문헌
JP08127716 A*
KR1020050039838 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
그레이스 컨티넨탈 코리아 주식회사
경기도 부천시 오정구 삼작로 22, 101동 306호 (삼정동, 부천테크노파크)
(72) 발명자
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 105동 903호(송도동, 송도더샵그린스퀘어)
류현준
경기도 군포시 수리산로 40, 822동 2003호(산본동, 한양수리아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 14 항

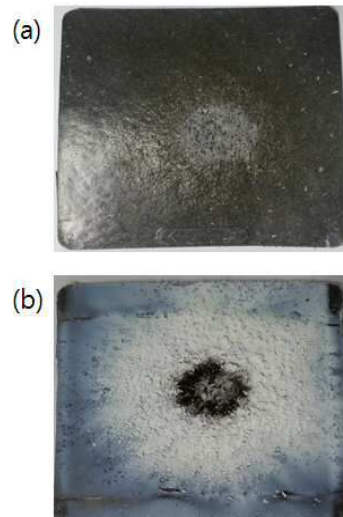
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **내화 실리콘 고무 조성물**

(57) 요약

본 발명은 내화 실리콘 고무 조성물에 관한 것으로서, 본 발명인 내화 실리콘 고무 조성물을 이용하여 제조된 내화 실리콘 고무는 준불연성 재료의 내화 제품을 대체하여 생산성, 제품 가공 용이성 등을 증대시킬 수 있으며, 이는 열가소성 폴리우레탄(Thermoplastic Poly Urethane; 이하 'TPU'), 에틸렌프로필렌다이엔모노머(ethylene propylene diene monomer; 이하 'EPDM')와 같은 합성 고무, 플라스틱 및 열가소성 가황물질(Thermoplastic vulcanisate; 이하 'TPV') 분야 등에 적용될 경우 자동차, 공업, 철강, 건축 및 전기 전자 등으로 다양한 분야에 확대될 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/017 (2018.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)
C08K 7/04 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)

(72) 발명자

황소산

인천광역시 남구 한나루로463번길 56, 1층(용현동)

진성훈

경기도 김포시 김포한강11로255번길 149, 106동
 1001호(운양동, 풍경마을 한강 한라비발디)

박병천

경기도 부천시 중동로 64, 104동 1802호(송내동,
 중동역푸르지오아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048189

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥협회

연구사업명 산학협력활성화지원(한국산업기술진흥협회)

연구과제명 친환경 내화 실리콘 고무 융합 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

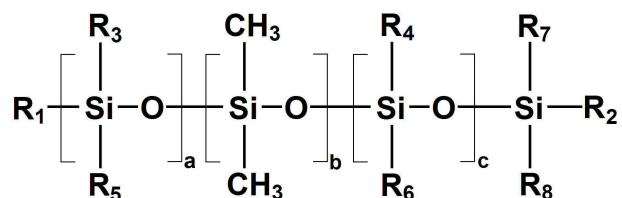
실리콘 고무 100 중량부에 대하여, 경화제 0.5 내지 1.5 중량부; 내화제 30 내지 50 중량부; 난연제 2 내지 10 중량부; 및 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부;를 포함하며,

상기 실리콘 고무는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대하여 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것이고,

상기 내화제는 천연광물과 불연재가 1 : (2.5 ~ 3.5)의 중량비의 조합으로 이루어진 것이고

상기 천연광물은 운모, 규회석, 납석, 제올라이트, 및 규조토로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 불연재는 세라믹섬유, 무기섬유 및 유리장섬유로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 내화 실리콘 고무 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 아미노알킬기, C1 내지 C10의 히드록시알킬기, C1 내지 C20의 할로알킬기, C3 내지 C15의 시클로알킬기, C6 내지 C12의 아릴기, C7 내지 C20의 아랄킬기, 및 C2 내지 C20의 알케닐기 중에서 선택되고, 상기 a, b와 c는 각각 1 내지 100의 정수이고, 상기 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기임.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 내화 실리콘 고무 조성물은,

실리콘 고무 조성물 100 중량부에 대해 팽창제 3 내지 7 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 팽창제는,

팽창흑연 또는 팽창질석 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 팽창흑연은,

200 내지 250℃의 팽창 개시온도 및 20 내지 350 cm³/g의 팽창율을 가지는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 경화제는,

3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디부틸퍼옥시헥신-3, 디틸트부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디틸트부틸퍼옥시헥산 및 디틸트부틸큐밀퍼옥사이드, 디틸트부틸퍼옥시아이소프로필벤젠, 부틸 4,4-디틸트부틸퍼옥시발레이트, 및 티트부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 알킬계 경화제; 또는 디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 파라클로로벤조일 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 아실계 경화제; 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 운모는,

700 내지 1000℃의 용융온도를 가지는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 운모는,

1 내지 8 중량%의 물(H₂O)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 규회석은,

1500 내지 1600℃의 용융온도를 가지는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 규회석은,

3:1 ~ 15:1의 침상도를 가지는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 불연재는,

1300 내지 1500℃의 사용가능온도를 가지는 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 난연제는,

붕산아연($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$), 붕산아연 · 1수화물($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 붕산아연 · 3수화물($2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 붕산아연 · 3.5수화물($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), 및 붕산아연 · 7수화물($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 17

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 내화 보조제는,

헥사클로로플라티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 포타슘 테트라클로로플라티네이트(II)(K_2PtCl_4), 디아미노디니트로플라티늄(II)($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$), 헥사아미노플라티늄(IV) 클로라이드($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4]$), 테트라아민 플라티늄(II) 클로라이드, 하이드로젠 헥사하이드록소플라티네이트(IV)($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$), 및 소듐 테트라클로로 플라티네이트(II)($\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 백금 복합체; 상기 백금 복합체를 포함하는 알코올 용액; 백금/올레핀 착물, 백금/알케닐실록산 착물, 백금/베타-디케톤 착물, 및 백금/포스핀 착물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 백금 착물류; 비스(1,5-사이클로옥타디엔)로듐(I)테트라플루오보레이트($\text{Bis}(1,5\text{-cyclooctadiene})\text{rhodium(I) tetrafluoroborate}$), 바이사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔-로듐(I)클로라이드 다이머($\text{Bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-diene-rhodium(I) chloride dimer}$), 및 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I)클로라이드($\text{Tris}(\text{triphenylphosphine})\text{rhodium(I) chloride}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 로듐 복합체; 벤젠루테늄(II) 클로라이드 다이머($\text{Benzeneruthenium(II) chloride dimer}$) 또는 펜타메틸사이클로펜타디엔일트리스(아세토니트릴)루테늄(II)헥사플루오로포스페이트($\text{Pentamethylcyclopentadienyltris}(\text{acetonitrile})\text{ruthenium(II) hexafluorophosphate}$) 중 어느 하나인 루테늄 복합체; [플라티늄(0)-2,4,6,8-테트라메틸]-2,4,6,8-테트라비닐사이클로테트라실록세인($[\text{Platinum(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane}]$), 디코발트옥타카보닐($\text{Dicobalt Octacarbonyl}$), 아이언(0)펜타카보닐($\text{Iron(0) pentacarbonyl}$), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{palladium(II) dichloride}$), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디아세테이트($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{palladium(II) diacetate}$), 비스(트리페닐포스핀)니켈(II)디클로라이드($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{nickel(II) dichloride}$), 및 플라티늄(II)아세틸아세토네이트($\text{Platinum(II) acetylacetonate}$)로 이루어진 군에서 선택된 전이금속 복합체; 상기 전이금속 복합체를 포함하는 알코올 용액; 및 올레핀 착물, 알케닐실록산 착물, 베타-데케톤 착물, 및 포스핀 착물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 착물류;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 18

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 내화 실리콘 고무 조성물은,

방화문 가스켓용인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

청구항 19

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 내화 실리콘 고무 조성물은,

내화 내·외장재, 내화 코팅제, 내화 뿔칠재, 내화 도료, 방화 실란트, 내화 케이블, 또는 터널 내화재용인 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상용성 및 내화성을 향상시킬 수 있는 내화 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 난연 및 내화성을 갖는 실리콘 고무 복합체는 무정형실리카와 백색 다공질체인 펄라이트를 적용하여 난연 및 내화성을 부여하는 조성물이 제안되어 있다.

[0003] 그러나, 펄라이트 실리콘 복합체를 1200℃에서 80분 동안 내화로에서 테스트시에 펄라이트의 함량이 15 ~ 20% 증가할수록 실리콘 고무와 펄라이트 결합력이 약화되어 실리콘 매트릭스가 붕괴되는 현상이 나타났다.

[0004] 이는 펄라이트가 우수한 난연성과 내화성을 갖는 소재라 하더라도 소량의 펄라이트로는 우수한 성능을 기대하기 어렵다. 실리콘 고무와 펄라이트간의 상용성을 도울 수 있는 매개체가 빠져 있기 때문에 나타난 것이다.

[0005] 상용성의 문제를 과량의 펄라이트를 첨가해서 발생되는 문제점으로 인식해서 펄라이트 적용량을 줄여 콘크리트의 난연 및 내화성을 살펴보았다.

[0006] 그 결과 제한적인 난연 및 내화 성능이 나타났을 뿐만 아니라 상용성이 맞지 않는 콘크리트 구조물이 연소시 균열을 발생시켜 붕괴되면서 인명 피해를 초래할 수 있다는 것이 간접적으로 표현되어 있다.

[0007] 따라서, 내화 실리콘 고무의 문제점인 연소시 실리콘 고무와 난연 및 내화 소재의 상용성을 향상시키면서도 열분해 억제, 자기소화성 부여를 위한 난연 성능, 세라믹화 특성 및 열 분해 방지 특성인 내화 성능을 향상시킬 수 있는 내화 실리콘 고무에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2016-0015212호

발명의 내용

해결하려는 과제

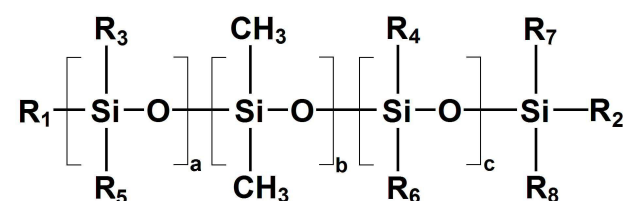
[0009] 본 발명의 목적은 난연제 첨가로 인하여 열분해 억제, 자기 소화성의 난연성을 나타낼 수 있고, 내화제 및 내화 보조제 첨가로 단열성, 준불연성 등 내화성을 부여함으로써 주요 건축, 선박 등 자재로 적용시 우수한 내화 효과를 향상시킬 수 있는 내화 실리콘 고무 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리콘 고무 100 중량부에 대하여, 경화제 0.5 내지 1.5 중량부; 내화제 30 내지 50 중량부; 난연제 2 내지 10 중량부; 및 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부;를 포함하는 내화 실리콘 고무 조성물을 제공한다.

[0011] 상기 실리콘 고무는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대하여 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것임.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 아미노알킬기, C1 내지 C10의 히드록시알킬기, C1 내지 C20의 할로알킬기, C3 내지 C15의 시클로알킬기, C6 내지 C12의 아릴기, C7 내지 C20의 아랄킬기, 및 C2 내지 C20의 알케닐기 중에서 선택되고, 상기 a, b와 c는 각각 1 내지 100의 정수이고, 상기 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기임.

[0015] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대해, 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 혼합하고 제1혼련하여 실리콘 고무를 얻는 단계; 상기 실리콘 고무 100 중량부에 대해 내화제 30 내지 50 중량부와 난연제 2 내지 10 중량부를 혼합하고 제2혼련하여 제1혼합물을 얻는 단계; 상기 제1혼합물에, 실리콘 고무 100 중량부에 대해 경화제 0.5 내지 1.5 중량부와 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부를 혼합하여 제2혼합물을 얻는 단계; 및 상기 제2혼합물을 압축 경화하는 단계;를 포함하는, 내화 실리콘 고무 성형물 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명인 내화 실리콘 고무 조성물을 이용하여 제조된 내화 실리콘 고무는 준불연성 재료의 내화 제품을 대체하여 생산성, 제품 가공 용이성 등을 증대시킬 수 있으며, 이는 열가소성 폴리우레탄(Thermoplastic Poly Urethane; 이하 'TPU'), 에틸렌프로필렌다이엔모노머(ethylene propylene diene monomer; 이하 'EPDM')와 같은 합성 고무, 플라스틱 및 열가소성 가황물질(Thermoplastic vulcanisate; 이하 'TPV') 분야 등에 적용될 경우 자동차, 공업, 철강, 건축 및 전기 전자 등으로 다양한 분야에 확대될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 18에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 성형물을 시편으로 하여 1200℃에서 2시간 동안 화염을 가하여 내화 테스트 결과를 나타낸 것으로서, 상부(화염 비접촉면, a) 및 하부(화염 접촉면, b)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

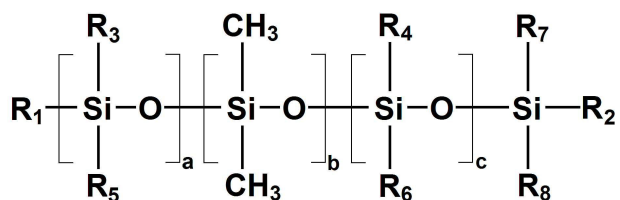
[0018] 이하, 본 발명인 내화 실리콘 고무 조성물을 보다 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명의 발명자들은 내화 실리콘 조성물에 대해 연구 개발 하던 중, 환경 친화적인 내화제를 포함함으로써 열 분해 억제, 자기소화성 부여를 위한 난연 성능, 세라믹화 특성 및 열 분해 방지 특성인 내화 성능을 향상시킬 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0020] 본 발명은 실리콘 고무 100 중량부에 대하여, 경화제 0.5 내지 1.5 중량부; 내화제 30 내지 50 중량부; 난연제 2 내지 10 중량부; 및 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부;를 포함하는 내화 실리콘 고무 조성물을 제공한다.

[0021] 상기 실리콘 고무는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대하여 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것이다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 아미노알킬기, C1 내지 C10의 히드록시알킬기, C1 내지 C20의 할로알킬기, C3 내지 C15의 시클로알킬기, C6 내지 C12의 아릴기, C7 내지 C20의 아랄킬기, 및 C2 내지 C20의 알케닐기 중에서 선택되고, 상기 a, b와 c는 각각 1 내지 100의 정수이고, 상기 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기임.

[0025] 실리콘 고무는 열경화성 실리콘 폴리오가노실록산 베이스 폴리머에 추가적으로 충전제, 경화제 등의 각종 첨가제로 구성된다. 폴리오가노실록산 베이스 폴리머는 실리콘 고무 형성재의 베이스 중합체가 되는 성분이며, 구조는 선형이거나 분지형일 수도 있다.

- [0026] 경화 후, 폴리오가노실록산과 첨가제 간의 기계적 특성과 유동성을 향상시켜, 복잡한 형상을 구현하기 위해서는 선형 폴리오가노실록산과 분지형 폴리오가노실록산을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 선형 또는 분지형의 C1 내지 C10의 알킬기로는 메틸, 에틸, 노말프로필, 이소프로필, 노말부틸, 이소부틸, 터셔리부틸, 노말펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 특히, 합성이 용이하며, 기계적 강도 및 경화 전의 유동성 등의 실리콘 고무의 특성이 우수한 메틸기를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 또한, 상기 화학식 1에서 C1 내지 C10의 아미노알킬기로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디프로필아미노기, 및 디부틸아미노기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 또한, 상기 화학식 1에서 C1 내지 C10의 할로알킬기로는 클로로메틸, 클로로에틸, 클로로프로필, 및 클로로부틸로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 폴리오가노실록산의 비닐기 함량은 0.01 몰% ~ 2.00 몰% 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.10 몰% ~ 0.80 몰% 범위가 적합하다.
- [0031] 상기 폴리오가노실록산의 중량평균분자량(M_w)은 400,000 ~ 1,000,000 g/mol 범위일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 구체적으로, 상기 R₁ 내지 R₈의 상기 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기인 폴리비닐실록산의 분자량은 500,000 ~ 700,000 g/mol인 것이 바람직하며, 선형의 것이 특히 바람직하게 사용되지만, 이것들에 한정되지 않고, 양 말단 작용기에 적어도 하나 이상의 비닐기를 포함한 분지상 또는 환상의 폴리오가노실록산 형태를 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 실리카 보강제는 기계적 강도의 향상 및 난연성과 내화성을 향상시킬 목적으로 사용된다. 상기 실리카 보강제는 무정형 또는 결정형을 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 실리카 보강제는 건식 실리카(Fumed Silica) 또는 습식 실리카(Precipitated Silica) 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 실리카 보강제는 Brunauer-Emmett-Teller법에 의하여 측정된 비표면적(Surface Area BET)이 100 m²/g 내지 400 m²/g 범위일 수 있으며, 보다 상세하게는 200 m²/g 내지 300 m²/g 범위의 비표면적을 갖는 실리카 보강제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 실리카 보강제는 평균 직경이 5 nm 내지 9 μm인 입자 크기를 가질 수 있으며, 바람직하게는 5 nm 내지 20 nm 범위이다.
- [0037] 상기 실리카 보강제는 친수성계, 소수성계로 구분될 수 있으며, 실란계(Silane) 또는 실라잔계(Silazane) 표면처리제로 표면처리된 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 구체적으로, 상기 실란계 표면처리제로는 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 헥사메틸디실록산, 트리메틸메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란 및 디메틸디에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 실라잔계 표면처리제로는 디비닐테트라메틸디실라잔, 옥타메틸사이클로테트라실라잔 및 헥사메틸디실라잔으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 실란계 또는 실라잔계 표면처리제로 표면처리시 실리콘 고무의 투명성 및 황변 방지를 유지하면서 상기 실리카 보강제가 공기 중의 수분과 반응하여 수소결합이 형성되어 가소도 상승을 억제할 수 있으며, 또한 연소 시 탈수되면서 주변의 열을 감소시키고 세라믹 형성을 유발하여 난연성 및 내화성을 부여할 수 있다.
- [0041] 상기 실리카 보강제는 상기 폴리오가노실록산 100 중량부에 대해 5 중량부 내지 100 중량부가 포함할 수 있으

며, 상기 실리카 충전제가 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 5 중량부 미만으로 포함되는 경우, 기계적 물성이 취약하며 난연 및 내화성을 기대할 수 없으며, 또한 상기 실리카 충전제가 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 100 중량부를 초과하여 포함되는 경우 생산성, 작업성, 난연 및 내화 성분과 혼합성이 저하될 수 있는바, 실리카 보강제는 상기 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 5 중량부 내지 100 중량부가 포함하는 것이 바람직하다.

- [0042] 상기 가소제는 실리카, 난연 및 내화 성분과의 상용성과 분산성을 향상시키며, 실리콘 고무의 저장 안정성을 향상시킬 수 있으며, 또한 가소제는 실리콘 고무의 가소도를 조절하여 압축 몰딩/ 압출 제품 등 제품의 생산성과 가공성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 상기 가소제로는 양말단에 실라놀기를 포함하는 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane) 가소제일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 폴리디메틸실록산 가소제는 25℃에서 측정된 점도가 5 cps 내지 500 cps 일 수 있으며, 구체적으로 10 cps 내지 50 cps의 점도인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] 상기 가소제는 실라놀기 함량이 1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0046] 상기 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 20 중량부 포함될 수 있으며, 구체적으로 2 중량부 내지 10 중량부를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 상기 내화 실리콘 고무 조성물은 실리콘 고무 조성물 100 중량부에 대해 팽창제 3 내지 7 중량부를 더 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 구체적으로, 내화 실리콘 고무에 열분해 고분자의 흡착과 단열 특성을 부여하기 위하여 팽창제(Expandable Filler)를 실리콘 고무에 적용함으로써, 내화 성능 향상을 기대할 수 있다.
- [0049] 팽창제가 함유된 내화 실리콘 고무가 팽창 개시 온도에 노출될 경우, 실리콘 고무의 표면에서부터 팽창제가 팽창되기 시작한다. 팽창제가 팽창된 내화 실리콘 고무 표면에 차르(Char) 층이 형성되면서 빈 공간이 생겨 외부 열과 공기를 차단시키며, 열전도의 확산을 막거나, 또는 내부로 열 전달을 제한함으로써 내화 특성을 부여할 수 있다.
- [0050] 상기 팽창제는 팽창흑연(Expandable Graphite) 또는 팽창질석(Expanded Vermiculite) 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 팽창질석은 산출되는 광물 중에서 유일하게 흡수수와 층간수 및 결정수의 3가지 수분을 함유하고 있는 특유의 광물이다. 열에 의해 팽창된 것은 비중이 매우 낮고 우수한 단열성, 불연성, 소음차단효과, 수분 흡수효과, 물리충격 흡수효과, 증량제 및 충전제의 효과가 있으며, 또한 양이온 치환능력(Cation exchange capacity)이 우수하여 오염 정화제 또는 유기물 흡착제로도 사용될 수 있다.
- [0052] 상기 팽창질석은 평균 직경이 0.3 ~ 4 mm인 입자 크기를 가질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 팽창질석의 평균 직경이 4 mm를 초과할 경우 실리콘 고무와 상용성이 떨어지며, 팽창질석의 평균 직경이 0.3 mm 미만일 경우 재료비 상승이 유발되는 바, 팽창질석은 평균 직경이 0.3 ~ 4 mm인 입자 크기를 가지는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 평균 직경이 0.3 ~ 0.7 mm인 입자 크기가 적절하다.
- [0054] 상기 팽창흑연은 200 내지 250℃의 팽창 개시온도 및 20 내지 350 cm³/g의 팽창율을 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 구체적으로, 팽창흑연은 흑연 층간 사이에 산소가 고열을 받을 시에 수분이 기화되면서 팽창되며, 이 때 팽창율의 범위는 20 내지 350 cm³/g일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 200 내지 350 cm³/g이다.
- [0056] 구체적으로, 팽창흑연의 팽창율이 200 cm³/g 미만일 경우 연소시 실리콘 고무 표면에 팽창이 충분히 이루어지지 않아 열 확산 방지 및 외부 열과 공기를 차단시킬 수 없어 내화성능이 구현되지 않으며, 또한 팽창흑연의 팽창율이 350 cm³/g을 초과할 경우 재료비 상승을 유발시킬 수 있는 문제점이 있다.
- [0057] 상기 경화제는 미경화된 실리콘 고무(Polydimethylsiloxane; 이하 'PDMS')의 비닐기와 화학적 결합인 라디칼 반응을 하여 실리콘 고분자 사슬끼리 가교를 형성할 수 있도록 75℃ ~ 220℃ 범위에서 적용될 수 있고, 또한, 열분해에 의하여 사용되는 경화제는 알킬계 경화제 또는 아실계 경화제를 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0058] 상기 경화제는 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디부틸퍼옥시헥산-3, 디틸트부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디틸트부틸퍼옥시헥산 및 디틸트부틸큐밀퍼옥사이드, 디틸트부틸퍼옥시 아이소프로필벤젠, 부틸 4,4-디틸트부틸퍼옥시발레이트, 및 터트부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 알킬계 경화제; 또는 디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 파라 클로로벤조일 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 아실계 경화제; 중에서 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 압출, 사출, 압축 등의 성형방법에 경화제의 종류를 변경할 수 있다. 그러나, 경화제와 실리콘 고무 조성물의 혼합성과 상용성을 고려하여 액상 혹은 오일 상으로 되어 있는 경화제를 실리콘 고무와 혼합하여 적용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 압축 성형방법에 따른 본 발명의 일실시예로 디쿠밀퍼옥사이드(실리콘 고무 순도 40 %이상)는 145℃ 내지 185℃, 보다 바람직하게는 155℃ 내지 175℃ 조건에서 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 0.9 중량부 내지 3.0 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 구체적으로 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 1.0 중량부 내지 2.0 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 압출 성형방법에 따른 본 발명의 일실시예로 디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드(실리콘 고무 순도 50%)는 75℃ 내지 140℃, 보다 바람직하게는 75℃ 내지 120℃ 조건에서 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 1.0 중량부 내지 1.6 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 구체적으로 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 1.0 중량부 내지 1.2 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 사출 성형방법에 따른 본 발명의 일실시예로 디쿠밀퍼옥사이드는 140℃ 내지 180℃, 보다 바람직하게는 150℃ 내지 170℃ 조건에서 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 0.3 중량부 내지 1.0 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 구체적으로 폴리오르가노실록산 100 중량부에 대해 0.5 중량부 내지 0.7 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 상기 내화제는 천연광물, 불연재, 또는 이들의 조합으로 이루어진 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 내화제는 용융점이 높은 원료를 실리콘 고무에 혼합하여 내화성을 향상시키는 목적으로 포함될 수 있다.
- [0065] 상기 내화제는 천연광물과 불연재가 1 : (2.5 ~ 3.5)의 중량비의 조합으로 이루어진 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 천연광물은 운모, 규회석, 납석, 제올라이트, 및 규조토로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 천연광물의 구성비는 SiO₂ 35 내지 60 중량%, Al₂O₃ 0 내지 45 중량%, CaO 0 내지 60 중량%, MgO 1 내지 30 내지%, K₂O 0 내지 15 중량%, H₂O 0 내지 10 중량%, Fe₂O₃ 0.1 내지 5 중량%, Na₂O 0 내지 5 중량%, TiO₂ 0 내지 5 중량%, 및 BaO 0 내지 5 중량%를 가지는 광물을 의미한다.
- [0068] 상기 운모는 백운모(KAl₂(Al,Si)₄O₁₀(OH,F)₂) 또는 금운모(KMg₃(Al,Si)₄O₁₀(OH,F)₂)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 백운모는 SiO₂ 40 내지 60 중량%, Al₂O₃ 25 내지 40 중량%, MgO 1 내지 5 중량%, K₂O 5 내지 10 중량%, H₂O 3 내지 8 중량%, Fe₂O₃ 1 내지 4 중량%, Na₂O 1 내지 3 중량%, 및 TiO₂ 0.5 내지 2 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미하며, 상기 금운모는 SiO₂ 35 내지 50 중량%, Al₂O₃ 10 내지 25 중량%, MgO 20 내지 30 중량%, K₂O 5 내지 15 중량%, H₂O 1 내지 4 중량%, Fe₂O₃ 0.1 내지 1 중량%, Na₂O 0.5 내지 1 중량%, TiO₂ 0.1 내지 1 중량%, 및 BaO 0.1 내지 1 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0070] 상기 운모 입자는 평균 직경이 10 내지 40 μm인 입자일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 평균 직경이 15 내지 30 μm인 입자일 수 있다.
- [0071] 상기 범위에서 실리콘 고무와 상용성이 높아지며, 상기 범위를 벗어나는 경우 실리콘 고무와의 상용성을 기대할 수 없으며, 상기 범위보다 낮을 경우에는 제조 가격 상승으로 인하여 가격 경쟁력 확보에 어려움이 있다.

- [0072] 상기 운모는 700 내지 1000℃의 용융온도를 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 구체적으로, 백운모는 용융온도가 700 내지 800℃이고, 금운모는 900 내지 1000℃로 높은 내열 및 내화성을 가진다. 그러나, 백운모는 700 내지 800℃에서 생성되는데 반하여 금운모는 1000℃에서 매우 늦게 세라믹화가 생성되어 실리콘 고무의 열 손상을 가할 수 있다.
- [0074] 상기 운모는 1 내지 8 중량%의 물(H₂O)를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 구체적으로, 또한 백운모는 3 내지 8 중량%의 물(H₂O)를 포함하고, 금운모는 1 내지 4 중량%의 물(H₂O)를 포함한다. 백운모가 금운모에 비해 H₂O 함유량이 높아 연소시 탈수 반응을 통해 실리콘 고무의 온도 하락을 촉진시킬 수 있다.
- [0076] 상기 규회석은 SiO₂ 45 내지 60 중량%, CaO 35 내지 55 중량%, Al₂O₃ 0.1 내지 1 중량%, MgO 0.01 내지 2.0 중량%, Fe₂O₃ 0.1 내지 5 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0077] 상기 규회석은 1500 내지 1600℃의 용융온도를 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 규회석은 3:1 ~ 15:1의 침상도를 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 구체적으로, 규회석은 용융점이 1540℃로서, 높은 내열성과 내화성을 가지나 조립질의 엽편상 결정형태 집합체로 높은 침상 벽개를 가지며 벽개 방향으로 잘 쪼개지는 특성이 있다.
- [0080] 이에 침상도에 따라 높은 침상도(High Aspect Ratio; HAR)와 낮은 침상도(Low Aspect Ratio; LAR)로 분류할 수 있다.
- [0081] 낮은 침상도의 경우에는 입자의 크기가 크고 표면적이 줄어 실리콘 고무와의 상용성이 떨어진다. 따라서 침상도는 3:1 ~ 15:1인 것이 바람직하고, 구체적으로 규회석의 침상도는 10:1 ~ 15:1인 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 규회석은 평균 직경이 6 내지 40 μm의 입자일 수 있으며, 구체적으로 6 내지 10 μm인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위에서 실리콘 고무와 상용성이 높아 지며, 상기 범위를 벗어나는 경우 실리콘 고무와의 상용성을 기대할 수 없으며, 상기 범위보다 낮을 경우에는 제조 가격 상승으로 인하여 가격 경쟁력 확보에 어려움이 있다.
- [0083] 상기 불연재는 SiO₂ 25 내지 70 중량%, Al₂O₃ 10 내지 30 중량%, Fe₂O₃ 5 내지 15 중량%, CaO 10 내지 35 중량%, MgO 5 내지 15 중량%, Na₂O 0.1 내지 2.5 중량%, 및 K₂O 0.1 내지 2.5 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0084] 상기 불연재는 1300 내지 1500℃의 사용가능온도를 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니며, 수분에 대한 내구성과 수축율이 낮아 고온에서 안정적으로 사용이 가능하며, 또한 열 충격에 강해 급가열, 급냉이 가능하며 가공이 용이하고 사용성이 우수하다.
- [0085] 섬유화된 불연재는 1 내지 30 mm 평균 섬유길이를 갖지만, 혼합 공정 동안에 더 작은 길이로 파괴되거나 실리콘 고무와 결합된다. 섬유화된 불연재는 작업시 분진 발생이 적으며, 인체에 안전한 생용해성 섬유이다.
- [0086] 상기 불연재는 광물섬유, 세라믹섬유, 무기섬유, 및 유리장섬유로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 광물섬유는 SiO₂ 30 내지 45 중량%, Al₂O₃ 15 내지 22 중량%, Fe₂O₃ 8 내지 12 중량%, CaO 15 내지 30 중량%, MgO 5 내지 15 중량%, Na₂O 0.1 내지 2.5 중량%, 및 K₂O 0.1 내지 2.5 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0088] 상기 광물섬유는 40 내지 150 kg/m³의 밀도, 0.044 W/m·k(70℃ 이하)의 열전도율 및 650℃ 이상의 열간수축 온도를 갖는 재료를 말한다. 광물섬유는 700℃ 이상에서 녹으며, 1100℃ 이상에서 안정적인 섬유상이 형성되어 내화성을 부여한다. 또한 생용해성을 높이기 위하여 Al₂O₃ 함량이 15 내지 22 중량%인 낮은 함량인 것이 특징이다.
- [0089] 상기 세라믹섬유는 SiO₂, Al₂O₃를 용융하여 섬유화시킨 제품으로 유연성과 내열충격성이 좋으므로 불연재로 사용된다. 섬유 굵기는 평균 직경이 3 μm 이며, 섬유 길이는 300 mm 이하의 평균 길이를 가지며, 충전 밀도는 130

내지 160 kg/m³이다. 최고 사용온도는 1430℃ 이하이며, 내화도는 SK38(1850℃)를 가진다.

- [0090] 상기 무기섬유는 SiO₂ 60 내지 70 중량%, CaO 25 내지 35 중량%, MgO 4 내지 7 중량%, 및 Al₂O₃ 0.1 내지 1 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0091] 상기 무기섬유는 섬유 굵기는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm 이며, 섬유길이는 0.1 내지 30 mm의 평균 길이를 가지며, 최고 사용가능온도는 1300℃ 이하이고, 무해한 생용해성 섬유이다.
- [0092] 상기 유리장섬유는 SiO₂ 55 내지 70 중량%, Al₂O₃ 15 내지 30 중량%, MgO 5 내지 15 중량%, ZnO 1 내지 10 중량%, 및 BeO 0.1 내지 2 중량%의 구성비를 가지는 것을 의미한다.
- [0093] 상기 유리장섬유는 강철보다 인장강도가 크며, 전기 절연성이 뛰어나고 불에 타지 않으며, 유해물질 방출이 없으며, 열팽창계수가 낮아 온도, 습도에 따른 치수 변형이 적다.
- [0094] 또한 상기 유리장섬유는 유연성과 내열충격성이 우수하므로 불연재로 상용된다. 섬유 굵기는 평균 직경이 9 내지 11 μm 이며, 섬유길이는 3 mm 이하의 평균 길이를 가진다.
- [0095] 상기 광물섬유는 650 내지 750℃의 용융온도를 가지는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 천연광물과 불연재는 실리카(SiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 등의 주된 구성요소에 용융온도를 낮추는 역할과 내화제 구조를 안정화 시켜주는 특성을 가지는 산화칼륨(K₂O), 산화철(II)(Fe₂O₃), 산화나트륨(Na₂O), 이산화티타늄(TiO₂), 산화바륨(BaO), 산화아연(ZnO)을 함유한다.
- [0097] 상기 SiO₂의 사용량이 미만일 경우 상대적으로 Al₂O₃, CaO, MgO 등의 주된 함유량이 줄어 재료비 상승을 유발시키고, 실리콘 고무의 기계적인 물성 저하 및 재결정화 온도가 상승되는 문제가 있으며, 사용량이 초과될 경우 연소시 용융이 어렵고, 고온에서 점도가 크게 상승되어 유리내 기포 잔존량이 커서 세라믹화가 되지 못해 내화성이 떨어진다.
- [0098] 상기 Al₂O₃의 사용량 미만으로 포함될 경우 내구성이 떨어지고 기계적인 물성 상승을 기대하기 어려우며, Al₂O₃의 사용량을 초과될 경우 용융 온도가 상승되어 세라믹화 특성이 떨어져 내화성이 떨어진다.
- [0099] 상기 CaO, MgO 등의 사용량이 미만일 경우 고온에서 점도가 상승되어 내화성이 떨어지며, 사용량이 초과될 경우 기계적인 물성 저하뿐만 아니라 재료비 상승을 유발시킨다.
- [0100] 상기 난연제는 통상의 것을 사용할 수 있으나, 난연성 부여 및 연기억제제 효과를 극대화하기 위하여 수화물기가 함유된 붕산아연이 적합하다.
- [0101] 구체적으로 수화물기가 함유된 붕산아연은 붕산아연(2ZnO · 3B₂O₃), 붕산아연 · 1수화물(4ZnO · B₂O₃ · H₂O), 붕산아연 · 3수화물(2ZnO · 2B₂O₃ · 3H₂O), 붕산아연 · 3.5수화물(2ZnO · 3B₂O₃ · 3.5H₂O), 및 붕산아연 · 7수화물(2ZnO · 3B₂O₃ · 7H₂O)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0102] 구체적으로, 붕산아연 · 3.5수화물(2ZnO · 3B₂O₃ · 3.5H₂O)은 290℃의 탈수반응온도를 가지며 화재 초기에 난연성 부여와 발연 억제에 의해 피난이나 구조, 소화 등에 도움을 주는 역할을 수행한다.
- [0103] 탈수반응온도인 290℃ 이상에서는 실리콘 고무 내 실리카, 내화제 등과 반응하여 실리콘 고무 표면에 복합 금속 산화물 세라믹을 생성하고 내화성을 부여한다.
- [0104] 붕산아연에 수화물기가 많이 있을 경우, 탈수온도가 낮아 복합 금속 산화물 세라믹 생성을 기대하기 힘들며, 수화물기가 없을 경우에는 난연성 및 연기 억제성 부여를 기대하기 힘들기 때문에 수화물기가 함유된 붕산아연 중에서도 특히 붕산아연 · 3.5수화물(2ZnO · 3B₂O₃ · 3.5H₂O)을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0105] 상기 내화 보조제는 세라믹화를 위한 용제(Flux) 입자로서 사용된다.
- [0106] 구체적으로, 내화제가 혼합된 실리콘 고무에 화염을 가할 경우, 내화제 보다 녹는점이 낮은 내화 보조제가 먼저 용융되어 내화 충전제 입자와 결합하여 실리콘 고무 표면에 복합 금속 산화물 세라믹 상을 형성시킨다. 이러한 복합 금속 산화물 세라믹 상은 실리콘 고무에 내화성을 극대화 시켜준다.

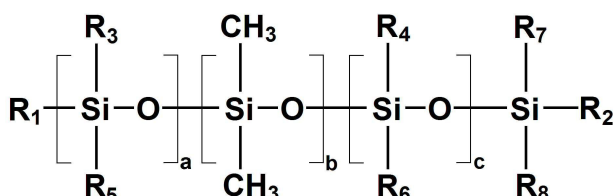
[0107] 상기 내화 보조제는 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 포타슘 테트라클로로플래티네이트(II)(K_2PtCl_4), 디아미노디니트로 플라티늄(II)($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$), 헥사아미노플라티늄(IV) 클로라이드($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4]$), 테트라아민 플라티늄(II) 클로라이드, 하이드로젠 헥사하이드록소플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$), 및 소듐 테트라클로로 플래티네이트(II)($\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 백금 복합체; 상기 백금 복합체를 포함하는 알코올 용액; 백금/올레핀 착물, 백금/알케닐실록산 착물, 백금/베타-디케톤 착물, 및 백금/포스핀 착물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 백금 착물류; 비스(1,5-사이클로옥타디엔)로 묶임(I)테트라플루오보레이트($\text{Bis}(1,5\text{-cyclooctadiene})\text{rhodium(I) tetrafluoroborate}$), 바이사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔-로듐(I)클로라이드 다이머($\text{Bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-diene-rhodium(I) chloride dimer}$), 및 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I)클로라이드($\text{Tris}(\text{triphenylphosphine})\text{rhodium(I) chloride}$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 로듐 복합체; 벤젠루테늄(II) 클로라이드 다이머($\text{Benzeneruthenium(II) chloride dimer}$) 또는 펜타메틸사이클로펜타디엔일트리스(아세토니트릴)루테늄(II)헥사플루오로포스페이트($\text{Pentamethylcyclopentadienyl tris(acetonitrile)ruthenium(II) hexafluorophosphate}$) 중 어느 하나인 루테늄 복합체; [플라티늄(0)-2,4,6,8-테트라메틸]-2,4,6,8-테트라비닐사이클로테트라실록세인($[\text{Platinum(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane}]$), 디코발트옥타카보닐($\text{Dicobalt Octacarbonyl}$), 아이언(0)펜타카보닐($\text{Iron(0) pentacarbonyl}$), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{palladium(II) dichloride}$), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디아세테이트($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{palladium(II) diacetate}$), 비스(트리페닐포스핀)니켈(II)디클로라이드($\text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{nickel(II) dichloride}$), 및 플라티늄(II)아세틸아세토네이트($\text{Platinum(II) acetylacetonate}$)로 이루어진 군에서 선택된 전이금속 복합체; 상기 전이금속 복합체를 포함하는 알코올 용액; 및 올레핀 착물, 알케닐실록산 착물, 베타-데케톤 착물, 및 포스핀 착물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 착물류;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0108] 구체적으로, 실리콘 고무 100 중량부에 대해 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 함유량은 0.005 내지 0.2 중량부이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량부이다.

[0109] 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 함유량이 실리콘 고무 100 중량부에 대해 0.2 중량부를 초과할 경우, 재료비 상승이 발생하고, 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 함유량이 실리콘 고무 100 중량부에 대해 0.005 중량부 미만일 경우 연소시 내화제와 결합 확률이 저해되면서 세라믹 특성이 구현되지 않아 내화 성능이 떨어지므로, 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 함유량은 실리콘 고무 100 중량부에 대해 0.1 중량부인 것이 바람직하다.

[0110] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대해, 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 혼합하고 제1혼련하여 실리콘 고무를 얻는 단계; 상기 실리콘 고무 100 중량부에 대해 내화제 30 내지 50 중량부와 난연제 2 내지 10 중량부를 혼합하고 제2혼련하여 제1혼합물을 얻는 단계; 상기 제1혼합물에, 실리콘 고무 100 중량부에 대해 경화제 0.5 내지 1.5 중량부와 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부를 혼합하여 제2혼합물을 얻는 단계; 및 상기 제2혼합물을 압축 경화하는 단계;를 포함하는, 내화 실리콘 고무 성형물 제조방법을 제공한다.

[0111] [화학식 1]



[0112]

[0113] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형의 C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 아미노알킬기, C1 내지 C10의 히드록시알킬기, C1 내지 C20의 할로알킬기, C3 내지 C15의 시클로알킬기, C6 내지 C12의 아릴기, C7 내지 C20의 아랄킬기, 및 C2 내지 C20의 알케닐기 중에서 선택되고, 상기 a, b와 c는 각각 1 내지 100의 정수이고, 상기 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기임.

- [0114] 상기 실리콘 고무를 얻는 단계는 폴리오가노실록산 100 중량부에 대해, 실리카 보강제 5 내지 100 중량부 및 가소제 1 내지 20 중량부를 혼합하고 25 내지 180℃에서 -1.5 내지 -0.1 atm으로 제1혼련하여 실리콘 고무를 얻는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0115] 상기 제1혼합물을 얻는 단계는 실리콘 고무 100 중량부에 대해 내화제 30 내지 50 중량부와 난연제 2 내지 10 중량부를 혼합하고 25 내지 100℃에서 제2혼련하여 제1혼합물을 얻는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0116] 상기 제2혼합물을 얻는 단계는 제1혼합물에, 실리콘 고무 100 중량부에 대해 경화제 0.5 내지 1.5 중량부와 내화 보조제 0.01 내지 1 중량부를 혼합하여 20 내지 30℃에서 제3혼련하여 제2혼합물을 얻는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0117] 본 발명인 내화 실리콘 고무 성형물 제조방법에서 이용하는 폴리오가노실록산, 실리카 보강제, 가소제, 내화제, 난연제, 내화 보조제 등에 대해서는 상기 내용과 동일한 내용이므로 그 설명을 생략한다.
- [0118] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는, 내화 실리콘 고무 성형물을 제공한다.
- [0119] 상기 내화 실리콘 고무 성형물은 방화문 가스켓용일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0120] 구체적으로, 방화문 가스켓이란 방화문을 문틀에 고정하기 위해 탄성이 있는 소재를 문틀에 붙여 방화문을 고정시키는 역할을 하는 것이다. 그런데 건축물의 문에 불이 날 경우 일반 고무 가스켓의 경우에는 가스켓의 연소와 함께 고무의 유독가스가 발생될 뿐만 아니라 가스켓이 연소되어 발생한 틈새로 불길이나 내부로 확산되고 도주가 차단되는 등의 2차 화재를 일으킨다. 본 발명에 따른 실리콘 고무 방화문 가스켓을 이용함으로써 상기 문제점을 해결할 수 있다.
- [0121] 상기 내화 실리콘 고무 조성물은 내화 내·외장재, 내화 코팅제, 내화 뿔칠제, 내화 도료, 방화 실란트, 내화 케이블, 또는 터널 내화재용일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0122] 혼련단계
- [0123] 상기 단계는 전술한 실리콘 고무 조성물을 혼련한 단계이다.
- [0124] 구체적으로, 폴리오르가노실록산, 실리카 보강제, 가소제, 내화제, 난연제 및 팽창제를 포함하여 함께 혼련할 수 있으며, 또한 폴리오르가노실록산, 실리카 보강제, 가소제를 25 내지 180℃, -1.5 내지 -0.1 기압(atm)에서 혼련하여 실리콘 고무를 제조한다.
- [0125] 혼련을 180℃를 초과하는 온도로 -1.5 기압 미만에서 혼련할 경우 실리콘 고무의 기계적 성질 하락을 유발할 수 있으며, 또한 25℃ 미만의 온도로 -0.1 기압을 초과하는 조건에서 혼련할 경우 혼합 및 생산성 저하를 초래하는 문제가 발생한다. 따라서, 25 내지 180℃, -1.5 내지 -0.1 기압(atm)에서 혼련하는 것이 바람직하며, 구체적으로 25 내지 150℃에서 -1.0 내지 -0.5 기압(atm) 하에서 혼련하는 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 제조된 실리콘 고무에 내화제, 난연제 및 팽창제를 각각 3회에 걸쳐 25 내지 100℃ 하에서 혼련을 시켜준다. 구체적으로, 25℃ 미만에서 혼련할 경우 혼합성의 저하로 인하여 기계적 성질 및 내화 성능 하락을 유발할 수 있으며, 또한 100℃를 초과하는 온도에서 혼합할 경우 수화물이 휘발되면서 내화성능의 하락을 유발할 수 있는 문제점이 발생할 수 있는 바, 25 내지 100℃ 하에서 혼련하는 것이 바람직하며, 구체적으로 50 내지 80℃에서 혼련을 시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0127] 제조된 내화 실리콘 고무에 유기과산화물과 내화 보조제를 산화방지하기 위하여 물밀에서 상온(25℃) 상태에서 혼련한다.
- [0128] 가교단계
- [0129] 가교단계는 제조된 내화 실리콘 고무에 가교하는 단계이다. 본 발명에서 상기 가교는 사출, 압출 및 압축 성형하고 열풍건조하여 제품을 만들 수 있다.
- [0130] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명인 내화 실리콘 고무 조성물을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0131] **<실시예 1> 내화 실리콘 고무 성형물 제조**
- [0132] 평균 중합도 700, 메틸비닐실록산 단위 0.01 ~ 2.00 몰%를 갖는 비닐기 함유 폴리디메틸오가노실록산 100 중량

부에 비표면적 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 인 친수화 처리된 건식 실리카(A-200, A-300 닛폰에어로실 제조) 25 중량부와 말단 실라놀의 폴리디메틸실록산 3 중량부를 150°C , -1.0 기압 하에서 제1혼련을 거쳐 실리콘 고무를 얻었다.

[0133] 이후에 실리콘 고무 100 중량부에 대하여, 운모(구매처 : 렉셈(주)) 40 중량부와 봉산아연·3.5수화물 4 중량부를 혼합하고 50°C 에서 제2혼련하여 제1혼합물을 준비하였다.

[0134] 준비된 제1혼합물에, 실리콘 고무 100 중량부에 대하여 디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드(순도 50 %) 1.2 중량부와 헥사클로로플래티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1 중량부를 혼합하고 상온(25°C)에서 제3혼련하여 제2혼합물을 준비하였다.

[0135] 준비된 제2혼합물을 120°C 에서 5분 동안 압축 경화를 통해 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0136] <실시예 2> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0137] 운모 대신에 규회석(구입처 : 동양소재산업(주))을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0138] <실시예 3> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0139] 운모 대신에 광물섬유(구입처 : KCC)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0140] <실시예 4> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0141] 운모 대신에 세라믹섬유(구입처 : KCC)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0142] <실시예 5> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0143] 운모 대신에 무기섬유(구입처 : Morgan Advanced Materials)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0144] <실시예 6> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0145] 운모 대신에 유리장섬유(구입처 : KCC)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
실리콘 고무	100	100	100	100	100	100
운모	40					
규회석		40				
광물섬유			40			
세라믹섬유				40		
무기섬유					40	
유리장섬유						40
봉산아연·3.5수화물	4	4	4	4	4	4
헥사클로로플래티네이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0147] <비교예 1> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0148] 운모 대신에 실리카(이하 ' SiO_2 ')를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0149] <비교예 2> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0150] 운모 대신에 산화알루미늄(이하 ' Al_2O_3 ')을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘

고무 성형물을 얻었다.

<비교예 3> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 대신에 산화칼륨(이하 'CaO')을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

<비교예 4> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 대신에 산화마그네슘(이하 'MgO')을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
실리콘 고무	100	100	100	100
실리카	40			
산화 알루미늄		40		
산화 칼슘			40	
산화 마그네슘				40
붕산아연·3.5수화물	4	4	4	4
헥사클로로플라티네이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2

<비교예 5> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 규회석 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

<비교예 6> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 40 중량부 대신에 운모 20 중량부와 규회석 20 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

<비교예 7> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 40 중량부 대신에 운모 30 중량부와 규회석 10 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

<비교예 8> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 붕산아연·3.5수화물 4 중량부 대신에 2 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

<비교예 9> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

운모 대신에 규회석을 사용하고, 헥사클로로플라티네이트(IV)(H₂PtCl₆·6H₂O) 0.1 중량부 대신에 0.05 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 3

	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
실리콘 고무	100	100	100	100	100
운모	10	20	30	10	
규회석	30	20	10		40
광물섬유				30	
붕산아연·3.5수화물	4	4	4	2	4
헥사클로로플라티네이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0167] <실시예 7> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0168] 운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 봉산아연·3.5수화물 4 중량부 대신에 6 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0169] <실시예 8> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0170] 운모 대신에 규회석을 사용하고, 헥사클로로플라티네이트(IV)($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1 중량부 대신에 1 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0171] <실시예 9> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0172] 운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0173] <실시예 10> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0174] 운모 40 중량부 대신에 운모 20 중량부와 광물섬유 20 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0175] <실시예 11> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0176] 운모 40 중량부 대신에 운모 30 중량부와 광물섬유 10 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 4

[0177]	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
실리콘 고무	100	100	100	100	100
운모	10		10	20	30
규회석		40			
광물섬유	30		30	20	10
봉산아연·3.5수화물	6	4	4	4	4
헥사클로로플라티네이트(IV)	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0178] <실시예 12> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0179] 운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 세라믹섬유 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0180] <실시예 13> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0181] 운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 무기섬유 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0182] <실시예 14> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0183] 운모 40 중량부 대신에 운모 10 중량부와 유리장섬유 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0184] <실시예 15> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0185] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0186] <실시예 16> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0187] 운모 40 중량부 대신에 규회석 20 중량부와 광물섬유 20 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0188] <실시예 17> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0189] 운모 40 중량부 대신에 규회석 30 중량부와 광물섬유 10 중량부를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 5

[0190]

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
실리콘 고무	100	100	100	100	100	100
운모	10	10	10			
규회석				10	20	30
광물섬유				30	20	10
세라믹섬유	30					
무기섬유		30				
유리장섬유			30			
붕산아연·3.5수화물	4	4	4	4	4	4
헥사클로로플라티네이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0191] <실시예 18> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0192] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창질석 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0193] <실시예 19> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0194] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 세라믹섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창질석 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0195] <실시예 20> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0196] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 무기섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창질석 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0197] <실시예 21> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0198] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 유리장섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창질석 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0199] <실시예 22> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0200] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 광물섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창흑연 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0201] <실시예 23> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0202] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 세라믹섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창흑연 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0203] <실시예 24> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0204] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 무기섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창흑연 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

얻었다.

[0205] <실시예 25> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0206] 운모 40 중량부 대신에 규회석 10 중량부와 유리장섬유 30 중량부를 혼합하여 사용하고, 팽창흑연 5 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 6

	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25
실리콘 고무	100	100	100	100	100	100	100	100
규회석	10	10	10	10	10	10	10	10
광물섬유	30				30			
세라믹섬유		30				30		
무기섬유			30				30	
유리장섬유				30				30
붕산아연·3.5수화물	4	4	4	4	4	4	4	4
팽창질석	5	5	5	5				
팽창흑연					5	5	5	5
헥사클로로플라테이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0208] <비교예 10> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0209] 운모 대신에 규회석을 사용하고, 팽창질석 2 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0210] <비교예 11> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0211] 운모 대신에 규회석을 사용하고, 팽창질석 8 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0212] <비교예 12> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0213] 운모 대신에 규회석을 사용하고, 팽창흑연 2 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

[0214] <비교예 13> 내화 실리콘 고무 성형물 제조

[0215] 운모 대신에 규회석을 사용하고, 팽창흑연 8 중량부를 더 포함하여 제1혼합물을 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘 고무 성형물을 얻었다.

표 7

	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13
실리콘 고무	100	100	100	100
규회석	40	40	40	40
붕산아연·3.5수화물	4	4	4	4
팽창질석	2	8		
팽창흑연			2	8
헥사클로로플라테이트(IV)	0.1	0.1	0.1	0.1
디2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드	1.2	1.2	1.2	1.2

[0217] <실험예 1> 가소도 측정

[0218] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 ASTM D 926 규격(Williams plasticizer)에 준하여 가소도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.

- [0219] <실험예 2> 경도 측정
- [0220] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 KS M 6784 규격에 준하여 A 타입의 듀로미터로 경도(쇼어 A)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.
- [0221] <실험예 3> 인장강도 측정
- [0222] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 KS M 6782 규격에 준하여 인장강도(kgf/cm²)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.
- [0223] <실험예 4> 파단신율 측정
- [0224] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 KS M 6783 규격에 준하여 파단신율(%) 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.
- [0225] <실험예 5> 인열강도 측정
- [0226] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 KS M 6783 규격에 준하여 인열강도(kgf/cm)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.
- [0227] <실험예 6> 난연성 평가
- [0228] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 난연성 평가를 수행하였다.
- [0229] 구체적으로, UL 94는 난연성을 평가하는 항목으로서, 난연성을 시험하는 방법으로 UL-94V(Vertical Burning Test)를 이용하였다.
- [0230] UL-94V는 시편을 수직으로 세워놓고 버너로 시편에 불을 붙여 일정시간 내에 저절로 시편에 붙은 불이 꺼지는 시간을 측정하는 것이다. 시편의 불이 꺼지는 정도에 따라서 난연 정도가 V-0, V-1 및 V-2로 구분되며, 난연성 평가 결과는 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.
- [0231] <실험예 7> 내화성 평가
- [0232] 실시예 1 내지 실시예 25 및 비교예 1 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 내화성 평가를 수행하였고, 그 결과를 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다. 상기 표 8 내지 표 10에서 내화성을 나타내는 수치로서, 1은 내화성이 좋지 못함을 의미하며, 숫자가 커질수록 내화성이 우수함을 의미한다.
- [0233] 도 1은 실시예 18에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트를 시편으로 하여 1200℃에서 2시간 동안 화염을 가하여 내화 테스트를 측정한 결과이다.
- [0234] 도 1을 참조하면, 천연광물 및 불연재가 함유되어 내화성이 확보되었으며 팽창 흑연이 실리콘 고무 표면에서 팽창되어 열의 확산 및 열의 전달을 억제하여 시편의 크랙(Crack) 현상이 발견되지 않았으며, 화염의 확산 현상도 발견되지 않았음을 알 수 있다.
- [0235] <실험예 8> 열방출률 평가
- [0236] 실시예 18 내지 실시예 25 및 비교예 10 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 열방출률 평가를 수행하였다.
- [0237] 구체적으로, KS F ISO 5660-1 연소성능시험-열방출, 연기발생, 질량감소율-제1부 콘칼로리미터법에 규정된 내용으로 열방출률 평가를 수행하였고, KS F ISO 5660-1 시험방법에서 연소 시 열방출은 재료가 연소에 필요한 산소의 양에 비례한다는 점에 기초를 두고 있다.
- [0238] 가열시험 개시 후 10분 동안 총방출열량이 8 MJ/m² 이하 10분간 최대방출율이 10초 이상 연속으로 200 Kw/m² 초과되지 않을 때 우수한 열방출률을 가짐을 알 수 있고, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.
- [0239] 표 10을 참조하면, 실시예 18 내지 25에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트는 모두 200 kW/m² 이하의 열방출률을 나타내는 반면, 비교예 10 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트는 200 kW/m²를 초과하는 열방출률을 나타내었다.

[0240] <실험예 9> 가스 유해성 평가

[0241] 실시예 18 내지 실시예 25 및 비교예 10 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 가스 유해성 평가를 수행하였다.

[0242] KS F 2271 규격에 준하여 건축물의 내장재료 및 구조의 난연성 시험방법 중에 가스 유해성시험 평가가 요구된다.

[0243] 회전 바구니 상자 속에 실험용 흰 쥐(ICR계 암쥐, 5주, 18~22g)를 8마리 넣은 다음 가열로 속에 시편(220 mm × 220 mm)을 넣고 6분 동안(프로판 3분, 복사열 3분) 가열 후, 시험체가 타면서 나온 연소가스가 교반상자를 거쳐 회전 바구니 상자까지 도달하여 흰 쥐에 미치는 영향을 살펴보았다.

[0244] 하기 표 10을 참조하면, 실시예 18 내지 실시예 25에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트 모두에 대해 실험용 흰 쥐를 한 마리씩 넣은 회전 바구니 상자에서 평균행동 정지시간은 9분 이상으로 나타났다.

[0245] <실험예 10> T-VOC, 포름알데하이드, 및 톨루엔의 방출량 측정

[0246] 실시예 18 내지 실시예 25 및 비교예 10 내지 비교예 13에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트에 대하여 T-VOC, 포름알데하이드, 및 톨루엔의 방출량을 측정하였다.

[0247] 구체적으로, T-VOC, 포름알데하이드, 및 톨루엔은 ISO 16001-9 소형 챔버법에 의한 건축 자재의 휘발성유기화합물 방출량 측정을 뜻한다. 챔버 내의 공기농도, 통과한 공기 유량 및 시험편의 표면적을 구하여 시험대상 건축 자재의 특정 시간(t)에 관한 단위 면적당 T-VOC, 포름알데하이드 및 톨루엔의 방출량을 측정하였다.

[0248] 하기 표 10을 참조하면, 실시예 18 내지 실시예 25에 따라 제조된 내화 실리콘 고무 시트 모두에 대해 T-VOC, 포름알데하이드 및 톨루엔이 검출되지 않음을 확인하였다.

표 8

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
가소도	170	175	185	195	205	207	237	228	241	268
경도	64	62	61	60	61	63	64	65	64	64
인장강도	105	90	87	85	80	75	66	64	63	57
파단신율	601	502	441	456	511	402	361	284	344	247
인열강도	31	28	26	25	26	29	23	26	26	31
난연성	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
내화성	2	3	1	2	3	4	4	5	5	5

표 9

	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
가소도	205	200	209	239	207	249	209	230	225	219	239	231	245	240	237	240
경도	62	62	61	63	61	63	61	63	63	63	64	63	63	64	64	64
인장강도	78	75	76	65	79	61	78	68	70	72	69	67	66	73	71	68
파단신율	469	471	480	339	495	345	500	429	471	450	369	405	341	445	490	501
인열강도	27	27	26	24	26	24	26	23	24	25	25	24	25	25	25	25
난연성	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
내화성	4	3	3	4	3	5	5	5	4	4	5	5	5	5	4	4

표 10

	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25
가소도	219	235	209	230	232	235	234	249	237	239	230	240
경도	63	65	63	65	64	64	64	64	64	64	64	64

인장강도	72	70	74	72	65	60	57	54	67	62	57	61
파단신율	401	385	410	399	400	341	380	315	415	351	389	321
인열강도	25	23	26	24	21	23	21	22	22	24	23	24
난연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내화성	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
열방출률	273	243	283	244	173	168	188	169	189	165	195	175
가스유해성	10:19	10:33	10:11	9:43	9:55	10:35	10:49	10:53	9:40	10:15	10:40	10:20
T-VOC, 포름알데하이드, 톨루엔	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출	미검출

[0252] <실험예 11> 방화문 가스켓 제조용 실리콘 고무의 특성 분석

[0253] 본 발명에 따른 내화 실리콘 고무 조성물을 이용하여 제조된 방화문 가스켓 제조용 실리콘 고무의 기계적 물성을 평가하였다.

[0254] 구체적으로, 기계적 강도는 Williams 가소도(ASTM D 926)를 이용하여 측정하였고, 경도는 KS M 6784 기준에 의해 측정하였으며, 인장강도는 KS M 6782 기준에 의해 측정하였고, 파단신율은 KS M 6783 기준에 의해 측정하였으며, 인열 강도는 KS M 6783 기준에 의해 측정하였고, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

표 11

[0255]

	방화문 가스켓 제조용 실리콘 고무
가소도	180 ~ 280
경도	60 ± 5
인장강도	50
파단신율	300

[0256] 구체적으로, 상기 표 11을 참조하면, 본 발명에 따른 내화 실리콘 고무 조성물을 이용하여 제조된 방화문 가스켓 제조용 실리콘 고무는 가스켓 제조에 적합한 기준을 충족함을 알 수 있다.

[0257] 방화용 가스켓은 주로 건설 및 조선산업 분야에서 문 틈, 통로, 배관에 장착되어 발생 시 열에 의해 스스로 팽창하여 화염과 연기를 막아주고 차염 및 열 방출을 차단하는 역할을 하므로, 주요 적용분야는 건축 방화구획의 방화문 또는 방화셔터, 건축내 이음부분, 방화특성이 요구되는 건축 관통부에 사용될 수 있다.

[0258] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

도면1

(a)



(b)

