(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08L 83/07

(45) 공고일자 2002년07월31일
(11) 등록번호 10-0306933
(24) 등록일자 2001년08월16일

(21) 출원번호 10-1994-0022422
(22) 출원일자 1994년09월07일
(65) 공개번호 특1995-0008553
(43) 공개일자 1995년04월19일

(30) 우선권주장 08/117.458 1993년09월07일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드

(72) 발명자 칼죠셉빌그린
미합중국미시간미들랜드브룩필드드라이브1707
마이클앤드류루츠
미합중국미시간미들랜드윌리스1815
빈탄뉴엔
미합중국미시간미들랜드오타와스트리트4511

(74) 대리인 이병호

심사관 : 반용병

(54) 무기조건하에서 불활성인 하이드로실화 반응촉매를 함유하는경화성조성물 및 당해 조성물의 제조방법

요약

본 발명은 산소분자 부재하에 억제되는 일종의 하이드로실란 반응 촉매를 사용하여 저장 안정적으로 제조되는, 알케닐 라디칼 함유 화합물(1) 및 규소-결합된 수소원자 함유 화합물(2)을 함유하는 일부의 경화성 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 산소분자에 노출되지 않는 한 안정하고 산소분자에 노출될 경우 이들 성분을 함유하는 통상적인 조성물과 동일한 방법으로 경화된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무기(無氣) 조건하에서 적어도 부분적으로 억제시킨 백금족 금속계 하이드로실화 반응 촉매를 함유하는, 산소분자의 부재시 장기간 동안 저장할 수 있는 경화성 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 주위 조건하에 또는 가열시에 촉매를 활성화시키고 조성물의 경화를 개시시키는 산소분자에 노출됨으로써 경화된다.

폴리오가노실록산 또는 오가노실록산-개질된 유기 중합체를 함유하는 경화성 조성물은 유동성 겔로부터 탄성중합체 내지 수지에 이르는 가교결합된 생성물을 생성하며 광범위만 다양한 적용분야에 사용할 수 있다. 이들 조성물은 조성물을 경화시키는데 이용되는 반응과 조건에 근거하여 분류된다. 특정 부류의 조성물은, 주기율표 중 백금족 금속 또는 백금족 금속 화합물이 촉매로 작용하는 하이드로실화 반응에 의해 경화된다. 이들 금속은 백금 로듐 및 팔라듐을 포함한다.

하이드로실화 반응의 잇점은 경화 반응을 개시하는데 수분 또는 과도하게 높은 온도가 요구되지 않는 점을 포함한다. 모든 반응물, 즉 분자당 2개 이상의 알케닐 라디칼을 함유하는 유기중합체 또는 폴리오가실록산 및 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 화합물이 주위 조건하에 하이드로실화 반응 촉매와 혼합되는 경우 경화 반응이 일어난다. 이러한 유형의 경화성 조성물의 단점은 저장 안정성이 불량하다는 것이다. 이러한 단점을 극복하는 한가지 방법은, 하이드로실화 반응 촉대 및 규소-결합된 수소원자를 함유하는 화합물을 별도의 용기에 포장하여 이액성 조성물(two part composition)을 제조하는 것이다.

또 다른 접근 방법은, 공지된 백금 촉매 억제제 또는 아세틸렌계 화합물과 아민을 사용하여 제조된, 온도에 따라 수일 내지 수개월에 걸쳐 저장 안정성을 갖는 일액성 경화성 조성물을 포함한다. 또는, 조성물을 경화시키고자 하는 때에, 용융되거나 분열되는 재료로 하이드로실화 반응 촉매를 캡슐화시켜 당해 촉매를 방출시킬 수 있다. 이러한 모든 방법은 비용 증가, 비교적 높은 경화 온도 및/또는 연장된 경화 시간을 포함하는 이들 방법과 관련된 단점을 갖는다.

이러한 경화 조성물에 대한 선행 기술의 대표적인 특허는 제US-A 4,578,497호; 제US-A 4,526,954; 제US-A 3,249,580호; 제US-A 3,188,300호 및 제EP-A 0 511 882호이다. 이러한 기술의 대표적인 기술 문헌은 다음과 같다: Lewis, L. and Lewis. N., Chem. of Materials, Vol. 1, No. 1, pp.106-114(1989); Lewis. L., J. Am. Chem. Soc., Vol 122. No. 16. 5998-6004(1990); Lewis. L., and Uriate, R., Orgnometallics, Vol 9. pp. 621-625 (1990); Harrod, J. F. and Chalk A. J. Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Wender, 1. and Pino. P. Editors, Vol 2 pp. 672. 682-683. John Wiley & Sons, New York, New York (1977); Dickers, H. et al., J. Chem. Soc., Vol 2. pp. 308-313. Dalton Transactions (1980). 백금이 촉매로 작용하는 오가노하이드로겐실란과 알켄 또는 에틸렌계 불포화 그룹을 갖는 비중합체성 유기 규소 화합물 사이의 반응에 대한 무기 조건, 즉 산소분자의 부재의 효과가 특허 및 정기 간행물에 보고되어 있다.

백금족 금속 및 백금족 화합물이 촉매로 작용하는 하이드로실화 반응에 대한 산소분자의 효과와 관련한 이러한 선행 기술에서는 통상의 백금족 금속 하이드로실화 반응 촉매를 사용하였다. 당해 하이드로실화 반응에서의 반응물은 겔, 탄성중합체, 수지 및 유사한 고분자량의 가교결합 물질을 형성할 수 있는 폴리오가노실록산을 포함하지 않는다.

본 발명의 목적은 산소분자의 존재하에 경화되어 탄성 중합체, 발포체, 수지 및 기타 유용한 가교결합 물질을 생성하는, 무기 조건에서 억제시킨 조성물을 제공하는 것이다. 또 다른 목적은 산소 부재하에 적어도 부분적으로 불활성화되는 하이드로실화 반응 촉매를 사용하여 이들 경화성 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에서는, 산소의 부재시 적어도 부분적으로 불활성화되는 하이드로실화 반응 촉매를 사용하여 분자량 평균 2개 이상의 알케닐 라디칼을 갖는 화합물 하나 이상(1)과 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소원자를 갖는 화합물 하나 이상(2)을 함유하는, 저장 안정성이 있는 1개 부분 및 다수 부분으로 구성된 경화성 조성물을 제조한다. 촉매는 규소-결합된 수소원자를 함유하는 유기 규소 화합물의 특정 그룹과 반응하여 불활성화된다. 이들 불활성화 촉매를 함유하는 조성물의 경화는 당해 조성물을 산소분자에 노출시킬 때까지는 적어도 부분적으로 억제된다. 이후, 이 조성물은

이들 성분들을 함유하는 통상의 조성물과 같은 방식으로 경화된다.

본 발명은, 분자당 2개 이상의 애틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 제1 화합물(A),

활성 하이드로실화 반응 촉매의 존재하에 조성물을 경화시키는 양의, 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 제2 화합물(B) 및

산소 존재하에 조성물의 경화를 촉진시키는 양의 하이드로실화 반응 촉매(C)를 포함하는, 산소 부재하에서 경화 억제성을 나타내는 경화성 조성물에 있어서, 하이드로실화 반응 촉매(C)가 무기(無氣) 조건하에서 억제시킨 백금족 금속을 함유하는 하이드로실화 반응 촉매임을 특징으로 하는 경화성 조성물을 제공한다.

본 발명이 조성물에 사용하기에 적합한, 무기 조건에서 억제시키는 하이드로실화 반응 촉매의 한가지 부류는 백금족 금속 및 백금족 금속 화합물로부터 선택된 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매(1)와 분자당 1개 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유 하는 유기 규소-화합물 하나 이상(2)과의 반응 생성물이다. 바람직한 유기 규소 화합물은 분자당 1 내지 3개 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하며, 오가노실란, 폴리실란 및 폴리오가노실록산을 포함한다. 상기 유기 규소 화합물이 규소원자에 결합된 수소원자 이외의 치환체는 일가 탄화수소 라디칼, 알콕시 그룹 및 실록산 단위 중에서 선택된다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매가 백금족 금속 또는 백금족 금속을 함유하는 화합물, 특히 0가 상태의 백금인 경우, 유기 규소 화합물의 모든 규소원자가 1개 이하의 수소원자와 결합되어 있으면 특정한 제한이 따른다. 이러한 경우, 수소에 결합된 규소원자는 또한 2개 또는 3개의 산소 원자에 결합되어야 한다. 규소원자가 2개의 산소원자에 결합되는 경우, 1개 이상의 산소 원자는 하이드로카빌옥시 그룹의 일부이어야 한다. 나머지 원자가는 일가 탄화수소 라디칼에 의해 결합될 수 있다.

0가 백금족 금속에 대한 제한이 존재하는 한, 무기 조건에서 활성을 나타내는 백금족 금속 함유 하이드로실화 반응 촉매와 반응할 수 있는 유기 규소 화합물의 규소원자에 결합된 수소원자 이외의 치환체는 일가 탄화수소 라디칼 및 오가노실릴알킬(-R^*Si≡)(여기서, R^*는 알킬렌 라디칼이다). 오가노실록시(OSi≡) 및/또는 알콕시 그룹을 포함한다.

본 발명은 또한

분자당 2개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 제1 화합물(A).

활성 하이드로실화 반응 촉매의 존재하에 당해 조성물을 경화시키는 양의, 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 제2 화합물(B) 및

산소분자의 존재하에 당해 조성물의 경화를 죽진시키는 양의, 무기 조건하에서 억제시킨 하이드로실화 반응 촉매(C)를 산소의 부재하에 혼합하는 단계(1)와

이어서, 생성된 경화성 조성물을 산소분자의 부재하에 저장하는 단계(2)를 포함하여, 산소분자 존재하에서는 경화되고 산소 부재하에서는 적어도 부분적으로 경화가 억제되는 조성물을 제조하고 저장하는 방법을 제공한다.

본 명세서에서 사용되는 용어 " 산소분자" 는 단독으로 존재하거나 공기와 같은 기체 혼합물 중의 성분으로서 존재할 수 있는 기상 또는 액상의 산소를 뜻한다.

용어 " 산소분자의 부재" 란 산소분자가 1ppm미만으로 함유된 환경을 언급한다. 본 발명의 발명자들은 본 발명의 경화성 조성물의 장기간 저장 안전성이 산소분자 농도에 비례하여 점차적으로 저하된다는 것을 발견하였다. 미량의 산소로부터 조성물을 분리시키는 방법 및 장치가 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 이러한 방법 중 하나는, 산소를 포함하지 않는 환경에서 조성물을 제조하고, 이를 밀봉 용기에 포장하는 방법을 포함한다.

본 발명의 조성물의 저장 안정성을 실질적으로 저하시키지 않으면서 존재할 수 있는 최대 산소 농도는, 경화 성분과 선택된 특정 촉매의 반응성 및 조성물을 포장하는 방법을 포함한 많은 요인에 의해 결정된다. 조성물의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 저장 기간 동안 불포화 반응물 및/또는 규소-결합된 수소원자를 함유하는 화합물로부터 촉매를 분리하여 별도로 포장할 수 있다.

본 발명의 조성물의 중요한 특징은 무기 조건에서의, 즉 산소분자의 부재하에서의 저장 안정성이다. 이러한 특징은 주기율표의 백금족 금속 및 백금족 금속의 화합물을 포함하는 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매를 무기 조건하에서 억제시킨 것에 기인한다.

하이드로실화 반응 촉매를 억제시키기 위한 바람직한 방법은, 당해 촉매를 무기 조건하에서 분자당 1개 이상의 규소-결합된 수소를 함유하는 유기 규소 화합물과 반응시키는 것이다.

유기 규소 화합물의 농도는 산소 존재시 촉매 활성을 억제시키기에 충분하다.

무기 조건에서 활성은 나타내는 촉매가 0가 상태의 백금족 금속을 포함하고 유기 규소 화합물이 규소원자에 결합된 수소를 최대한 1개 함유하는 경우, 수소에 결합된 규소원자는 또한 3개의 실록시 그룹 또는 하이드로카빌옥시 그룹이나 2개의 산소원자에 결합되고, 이중 1개 이상은 하이드로카빌옥시 그룹의 일부분이다.

본 발명의 조성물의 촉매를 형성하기 위해 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매와 반응시키는 데 바람직한 유기 규소 화합물은 오가노하이드로겐실란, 오가노하이드로겐디실록산 및 오가노하이드로겐폴리실록산이다. 당해 실란 및 디실록산은 일반식(I) 및 (II)로 나타낼 수 있다.

$$R^1_bH_a(OR^2)_{4-a-b}Si \qquad (I)$$

$$(SiR^1_2H)_2O \qquad (II)$$

유기 규소 화합물이 오가노하이드로겐폴리실록산인 경우, 규소-결합된 수소원자를 함유하는 실록산 단위는 1개, 2개 또는 3개의 실록산 단위에 결합될 수 있다. 이들 수소-함유 실록산 단위는 일반식(III)로 나타낼 수 있다;

$$H_cR^1_d(OR^2)_eSiO_{(4-c-d-e)/2} \qquad (III)$$

위의 일반식 (I), (II) 및 (III)에서,

R^1 은 에틸렌계 불포화 그룹 또는 아세틸렌계 불포화 그룹을 함유하지 않는 1가 탄화수소 라디칼이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬이며,

a는 1, 2 또는 3이고

b는 0, 1, 2 또는 3이며,

a와 b의 합은 4를 초과하지 않고,

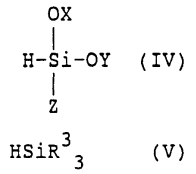
c는 1, 2 또는 3이며,

d와 e는 각각 0, 1 또는 2이고,

단 c, d 및 e의 합은 1, 2 또는 3이다.

하나 이상의 R^1 및/또는 R^2 치환체가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. R^1으로 나타내는 탄화수소 라디칼은 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아르알킬 및 알크아릴 라디칼을 포함한다. 이들 탄화수소 라디칼은 탄소수 1 내지 4의 알킬, 페닐 및/또느 3,3,3-트리플루오로프로필이 바람직하며, R^2는 메틸 또는 에틸이 바람직하다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매에 존재하는 백금족 금속이, 예를 들어 금속 자체인 경우 또는 백금 할라이드와 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼 함유 디실록산(예: 규소에 결합된 비닐)과의 특정 착물인 경우에서와 같이 0가 상태인 경우, 촉매를 불활성화시키는 유기 규소 화합물에 제한이 따른다. 이들 제한점들이 본 명세서의 앞부분에 기재되어 있다. 규소원자에 1개 이하의 수소를 함유하는 이러한 제한된 부류의 유기 규소 화합물 중 바람직한 화합물의 수소-치환된 규소원자는 일반식(IV) 또는 (V)로 나타낼 수 있다:



$$HSiR^3_3 \quad (V)$$

위의 일반식(IV)와 (V)에서,

X와 Y는 독립적으로 알킬 또는 SiR^4_3 중에서 선택되고,

Z는 알킬, 알콕시 또는 $OSiR^4_3$이며,

R^3은 알킬이고,

단 Z가 알킬인 경우, X와 Y가 둘 다 SiR^4_3일 수는 없다(여기서, R^4는 각각 독립적으로 수소원자, 치환되지 않거나 치환된 탄화수소 라디칼, 알콕시 그룹 및 오가노실록산 그룹으로부터 선택된다).

일반식(IV)는 실란 및 실록산을 포함한다. 3개의 R^4 치환체가 수소원자, 치환되지 않거나 치환된 탄화수소 라디칼, 알콕시 그룹 및 오가노실록산 그룹을 포함함을 알 수 있다.

1가 백금을 함유하는 촉매와 함께 사용하기에 적합한 특정 화합물은 알킬실란, 예를들어 n-헥실실란, 디에틸실란 및 트리에틸실란 및 알킬 라디칼과 알콕시 그룹을 둘 다 함유하는 실란, 예를 들어 메틸디메톡시실란을 포함한다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매 중에 존재하는 백금족 금속이 0가 상태가 아닌 경우, 당해 촉매는 일반식(I) 또는 (II)에 상응하는 유기 규소 화합물 또는 1개 이상의 수소원자와 결합된 1개 이상의 규소원자를 함유하는 다른 유기 규소 화합물과 반응하여 무기 조건하에서 억제시킨 촉매로 전환될 수 있다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 백금 화합물로부터 무기 조건하에서 억제시킨 촉매를 제조하는데 사용될 수 있는 바람직한 실란은 알킬하이드로겐실란, 예를들어 메틸실란, n-헥실실란, 디에틸실란, 트리에틸실란, 메틸페닐실란, 메틸디메톡시실란, 트리메톡시실란 및 트리에톡시실란을 포함한다.

본 발명의 조성물의 촉매 성분을 제조하는데 사용되는 무기 조건에서 활성을 나타내는 백금 촉매는 알케닐 도는 알키닐 라디칼과 규소-결합된 수소원자와의 하이드로실화 반응에 촉매로 작용할 수 있는 문헌에 보고된 백금족 금속 및 이들 금속의 화합물일 수 있다.

유용한 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐 및 이들 금속의 화합물, 특히 할로겐화물, 할로겐 원자의 적어도 일부분이 수소와 같은 다른 원자로 치환된 화합물 및/또는 에틸렌성 불포화 유기 또는 유기 규소 화합물의 착물을 포함한다.

바람직한 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매는 백금 할로겐화물, 특히 이염화백금, 사염화백금 및 염화백금산, 및 백금 할로겐화물, 특히, 사염화백금과 염화백금산을 말단이 불포화된 알케닐 또는 알키닐 라디칼을 분자당 1개 이상 함유하는 올레핀, 실란 또는 디실록산과 반응시켜 수득한 착물을 포함한다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매가 백금족 금속 화합물 및 1개 이상의 알케닐 라디칼을 함유하는 에텔렌성 불포화 유기 또는 유기 규소 화합물로부터 유도되는 착물인 경우, 당해 불포화 화합물이 유기 규소 화합물일 때 알케닐 라디칼은 2 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 바람직한 알케닐 라디칼은 비닐, 알릴 및 5-헥세닐이다.

적합한 에틸렌성 불포화 유기 규소 화합물은 비닐-함유 실란, 테트라알킬디비닐디실록산 및 분자당 12개 이하의 실록산 단위와 1개 이상의 알케닐 라디칼을 함유하는 직쇄형 또는 환형 오가노실록산 올리고머를 포함한다.

알케닐-치환된 유기 규소 화합물과 백금족 금속 화합물로부터 유도되는 유용한 착물은 제US-A 3,775,452호; 제US-A 3,715,334호; 제US-A 3,159,601호 및 제US-A 4,288,345호에 기술되어 있다.

특히 바람직한 배위 결합 착물은 할로겐-함유 백금 화합물, 예를 들면, 염화백금(II) 및 염화백금산과 말단 불포화된 탄화수소, 알케닐-치환된 실란 및 sym-테트라알킬디비닐디실록산과의 반응 생성물이다. 디실록산 및 염화백금산으로부터 유도되는 착물이 제US-A 3,419,593호에 기술되어 있다.

백금족 금속 및 이들 금속의 화합물과의 착물을 제조하는데 바람직한 올레핀은 탄소수가 6 내지 10이며 말단이 불포화되어 있고, 액체 탄화수소, 예를 들어, 1-헥센 및 1,5-헥사디엔을 포함한다.

당해 촉매는 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매를, 불활성화시키는 하나 이상의 유기 규소 화합물과 반응시킴으로써 제조한다. 당해 촉매를 제조하고 분리한 후, 무기 조건하에서 보관한다.

전형적으로는 유기 규소 화합물을 산소분자의 부재하에 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매에 가한다. 촉매에 대한 유기 규소 화합물의 몰 비는 1보다 크며, 바람직하게는 50 이상이다. 촉매가 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 경우, 가해진 규소 결합된 수소의 양은 모든 불포화 탄소원자와 반응하기에 충분한 양이어야 한다.

촉매와 유기 규소 화합물과의 반응은 발열성일 수 있으며, 따라서, 반응 혼합물을 냉각시켜 무기 조건하에서 불활성시킨 족매의 분해를 방지해야 한다.

촉매의 무기 조건하에서 억제된 상태가 유지되고 이러한 상태가 계속 유지됨을 입증하기 위해 에틸렌성 불포화 유기 또는 유기 규소 화합물과 함께 촉매 제조 동안 존재하는 과량의 SiH 함유 유기 규소 화합물을 이들 둘 다 미반응 형태로 존재할 때까지 가하며, 이들이 미반응 형태로 존재한다는 것은 촉매가 불활성화되었음을 나타낸다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매가 0가의 백금을 함유하지 않는 경우, 무기 조건에서 불활성인 촉매는 육염화백금

산과 같은 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매를 경화성 오가노실록산 조성물용 경화제로서 사용되는 오가노하이드로겐폴리실록산과 반응시켜 제조할 수 있다. 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매와 오가노하이드로겐폴리실록산과의 반응이 무기 조건하에서 수행되는 한, 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 경화성 조성물의 기타 반응성 성분은 조성물을 경화시키지 않고 반응 혼합물에 존재할 수 있다.

본 발명에 따르는 무기 조건하에서 안정한 오가노실록산을 제조하기 위해 사용되는 촉매 조성물을 전형적으로는 백금 그룹 금속을 0.01 내지 1중량% 이상으로 함유한다.

본 발명의 경화성 조성물에 존재하는 무기 조건에 의해 억제되는 촉매의 농도는 전형적으로는 경화성 조성물 중량으 100만중량부당 백금족 금속 10 내지 125중량부이다.

본 발명의 경화성 조성물은 경화성 반응물 및 이후에 본 명세서에서 기술되는 임의의 산소 스캐빈저 이외에, 백금족 금속이 촉매로 작용하는 규소 결합된 수소원자와 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹과의 반응에 의해 경화되는 조성물에 전형적으로 존재하는 충저제 및 특성 증진 첨가제와 같은 기타 임의의 성분을 함유할 수 있다.

경화성 반응물 예에는 단량체와 올리고머를 포함하는 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 유기 화합물 및 불포화 유기 규소 화합물(1) 및 오가노하이드로겐실란(2)이 포함된다. 당해 조성물은 각 유형의 반응물을 1종 이상 함유할 수 있다.

둘 이상의 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 경화성 화합물인 반응물(A)는 유기 및 유기 규소 화합물을 둘 다 포함한다. 이 화합물은 최종 경화 생성물의 특성에 따라 단량체 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 당해 조성물을 사용하여 제조한 경화 생성물의 조도 범위는 겔로부터 탄성중합체 내지 수지의 범위이다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 " 에틸렌성 불포화 그룹" 에는 탄소-탄소 이중결합과 산소 및 질소와 같은 헤테로원자를 함유하는 그룹 이외에 비닐, 알릴 및 1,3-부타디에닐과 같은 알케닐 라디칼이 포함된다. 전자의 그룹에는 아크릴옥시[-O(O)CCH=CH_2] 및 아크릴아미도[-HN(O)CCH=CH_2]가 포함된다. 당해 그룹은 경화성 조성물의 저장 또는 경화를 방해하지 않아야 한다는 점에 대해서만 제한을 받는다.

용어 " 아세틸렌성 불포화 그룹" 에는 에티닐(-C≡C-)과 같은 탄화수소 라디칼 및 프로파길[-O(O)CC≡CH]과 같은 치환된 탄화수소 라디칼 둘 다 포함된다.

반응물(A)에 존재하는 반응성 그룹은 바람직하게는 탄소수 2 내지 20의 알케닐 라디칼이다.

반응물(A)가 에틸렌성 불포화 그룹으로서 바람직한 알케닐 라디칼을 함유하고 폴리오가노실록산인 경우, 이 반응물은 25℃에서 0.1 내지 1000Pa.s의 점도를 나타내는 액체 또는 펌핑가능한 물질이거나, 윌리엄즈 가소성 값면에서 특징화된 높은 조도를 갖는 검(gum)일 수 있다.

반응물(A)가 폴리오가노실록산인 경우, 알케닐 라디칼은 전형적으로는 비닐, 알릴 또는 5-헥세닐이다. 상응하는 중간 생성물의 비용 및 이들 라디칼을 함유하는 폴리오가노실록산의 반응성을 기준으로 하여 비닐 및 5-헥세닐이 바람직하다.

반응물(A)로서 사용되는 폴리오가노실록산의 규소원자에 결합된 알케닐 라디칼 이외의 유기 그룹 및 당해 조성물에 대한 경화제로서 사용되는 오가노하이드로겐실록산은 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하지 않는 1가 탄화수소 라디칼이다. 이들 탄화수소 라디칼은 치환되지 않거나 당해 조성물의 경화를 방해하지 않는 하나 이상의 치환체를 함유할 수 있다. 적합한 치환체에는 염소, 브롬 및 불소와 같은 할로겐 원자가 포함된다. 에폭사이드 그룹과 같은 치환체는 당해 조성물을 사용하여 제조한 경화 생성물의 접착력과 같은 특성을 개선시키기 위해 사용할 수 있다.

바람직한 탄화수소 라디칼에는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼, 클로로메틸과 3,3,3-트리플루오로프로필과 같은 할로알킬 라디칼 및 페닐과 톨릴과 같은 방향족 라디칼이 포함된다.

가장 바람직하게는 본 발명의 경화성 오가노실록산 조성물에 존재하는 알케닐-치환된 폴리오가노실록산(들) 및 오가노하이드로겐실록산에 존재하는 탄화수소 라디칼의 50% 이상이 메틸이고 나머지는 페닐 및/또는 3,3,3-트리플루오로프로필이다. 이는 폴리오가노실록산을 제조하기 위해 전형적으로 사용되는 반응물의 구입가능성 및 이들 폴리오가노실록산으로부터 제조된 경화된 탄성중합체 및 기타 물질의 특성을 기준으로 한다.

말단 위치에서만 비닐 라디칼을 함유하는 바람직한 알케닐-치환된 폴리오가노실록산의 대표적인 양태에는 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실록시-말단화된 폴피메틸-3,3,3-트리플루오로프로필실록산 디메틸비닐실록시-말단화된 디메틸실록산/3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산 공중합체 및 디메틸비닐실록시-말단화된 디메틸실록산/메틸페닐실록산 공중합체가 포함된다. 이들 바람직한 폴리오가노실록산의 비닐 라디칼은 5-헥세닐과 같은 기타 알케닐 라디칼로 치환될 수 있다.

디메틸실록산, 디메틸비닐실록산, 메틸실세스퀴옥산 및 트리메틸실록시 단위를 함유하는 공중합체 또한 알케닐-치환된 폴리오가노실록산 성분으로서 특히 적합하다.

당해 경화성 조성물은 반응물(A)의 바람직한 양태에 상응 하는 단일 종의 폴리오가노실록산을 함유할 수 있다. 또는, 둘 이상의 이들 폴리오가노실록산이 존재할 수 있다. 폴리오가노실록산은 이들의 분자량 및/또는 분자당 규소-결합된 알케닐 라디칼의 수에 따라 다르다.

분자당 둘 이상의 미반응 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 유기 화합물 또한 반응물(A)로서 적합하다. 이들 화합물은 실온에서 액체 또는 고체일 수 있으며, 부타디엔, 다관능성 알콜로부터 유도된 디아크릴레이트 및 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌 폴리프로필렌)과 같은 단량체 및 스티렌과 기타 에틸렌성 불포화 화합물(예: 아크릴로니트릴 및 부타디엔)과의 공중합체: 및 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산의 에스테르와 같은 관능적으로 치환된 유기 화합물로부터 유도된 중합체를 포함한다.

유기 화합물, 올리고머 및 중합체는 단독으로 또는 반응물(A)의 정의에 상응하는 폴리오가노실록산과의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

반응물(A)의 정의에 상응하는 하나 이상의 화합물을 함유하는 조성물은 분자당 둘 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 화합물과의 반응에 의해 경화된다. SiH-함유 화합물은 분자당 둘 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 유기 올리고머, 유기 중합체, 실란 또는 오가노하이드로겐실록산일 수 있다. 경화제의 규소원자에 결합된 유기 그룹은 치환되지 않거나, 본 발명의 조성물의 저장 안정성 또는 경화에 악영향을 끼치지 않을 할로겐 원자와 같은 치환체를 함유하는 1가 탄화수소 라디칼이다. 이들 SiH-함유 화합물은 당해 기술 분야에 널리 공지되어 있으며 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하지 않는다.

본 발명의 바람직한 경화성 조성물에 있어서, 분자당 평균 둘 이상의 알케닐 라디칼 그룹을 함유하는 하나 이상의 폴리디오가노실록산은 분자당 평균 둘 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 비교적 저분자량의 액체 유기 중합체 또는 오가노하이드로겐실록산과 반응한다. 가교결합된 물질을 수득하기 위해, 각 반응물 분자당 알케닐 라디칼의 평균 수 및 규소-결합된 수소원자의 평균 수의 합은 4보다 커야 한다.

적합한 오가노하이드로겐실록산은 분자당 규소원자를 4개 내지는 평균 20개 이상까지 함유하며, 바람직하게는 25℃에서 10Pa.s 이하의 점도를 나타낸다. 이들 오가노하이드로겐실록산은 일반식$HSiO_{1.5}$, R^5HSiO 및/또는 $R^5{}_2HSiO_{0.5}$의 반복 단위를 갖는다. 반응물 분자는 또한 하나 이상의 모노오가노실록산, 디오가노실록산, 트리오가노실록산 및 규소 결합된 수소원자를 함유하지 않는 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함한다. 이들 식에서, R^5는 각각 본 명세서의 상기 부분에서 정의한 바와 같은 1가 탄화수소 라디칼이다.

또는, 반응물(B)는 일반식 R^5HSiO의 오가노하이드로겐실록산 단위를 4개 이상 함유하는 사이클릭 화합물 또는 a가 1 이상인 일반식 $HR^5{}_2SiO(HR^5SiO)aSiR^5{}_2H$의 화합물일 수 있다.

가장 바람직하게는, R^5가 메틸이며, 반응물(B)가 직쇄 트리메틸실록시-말단화된 폴리메틸하이드로겐실록산 또는 분자당 평균 5 내지 50개의 반복 단위(이의 30 내지 100%가 메틸하이드로겐실록산 단위이다)를 함유하는 디메틸실록산/메틸하이드로겐실록산 공중합체이다.

당해 조성물의 경화에 필요한 반응성 그룹 및 탄화수소 라디칼 이외에, 반응물(A)와 (B)는 당해 조성물을 사용하여 제조한 경화 물질에 접착력 또는 기타 유용한 특성을 제공하는 알콕시 그룹 및 에폭시 그룹과 같은 기타 치환체를 함유할 수 있다. 그러나, 이들의 사용은 조성물의 저장 및/또는 경화를 방해하는 경우 제한된다.

반응물 (A)와 (B)의 분자량과 함께 이들 성분들 내의 규소-결합된 수소원자 및 알케닐 라디칼의 수 및 분포는, 조도가 유리형 수지로부터 탄성중합체 내지 겔의 범위일 수 있는 경화된 생성물의 가교결합의 위치를 결정할 것이다.

단위 용적당 가교결합의 농도는 종종 "가교결합 밀도"로서 언급되며, 경화된 탄성중합체의 특정의 물리적 특성, 특히 조도, 인장 강도 및 신도를 결정한다. 목적하는 조합된 물리적 특성들 제공하는 반응물 (A)와 (B)의 특정 혼합물은 본 발명의 지식을 사용하는 통상의 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

반응물(A)의 알케닐 라디칼에 대한 반응물(B)의 규소결합된 수소원자의 몰비는 당해 조성물로부터 수득된 탄성중합체 또는 기타 경화된 물질의 특성을 결정하는데 있어서 주요인자이다. 반응 혼합물 중에 존재하는 모든 알케닐 라디칼 및 모든 규소 결합된 수소원자를 완전히 반응시키고자 할 때 종종 겪게 되는 어려움 때문에, 경화성 조성물 내에서 이들 화학 물 중 하나를 화학량론적 과량으로 함유하는 것이 바람직하다. 반응물의 유형에 따라, 알케닐 라디칼에 대한 규소 결합된 수소원자의 몰 비가 0.3 내지 5이면 유용한 생성물을 제공할 것이다. 본원에서 예시되는 조성물의 경우, 이 비율은 바람직하게는 0.5 내지 1.5이다. 당해 조성물에 대한 바람직한 비율은 적어도 부분적으로는 반응물(A)와 (B)의 평균 분자량 및 경화된 최종 생성물의 물리적 특성에 의해 결정된다.

당해 무기 조건하에서 억제시킨 촉매 조성물을 함유하는 경화성 오가노실록산 조성물의 산소 부재하의 저장 안정성은 실제로 통상의 산소를 소비하는 백금 촉매 억제제를 첨가하여 증가시킬 수 있다. 이들 억제제는 당해 분야에 널리 공지되어 있으며, 여기에는 아크틸렌계 탄화수소(예: 1-프로핀 및 1-부틴), 아세틸렌계 알콜(예: 2-메틸-3-부틴-2-올 및 1-에티닐-1-사이클로헥산올), 3급 아민(예: 트리프로필아민 및 N,N,N',N'-테트라메틸-에틸렌디아민) 및 말레산 및 푸마르산의 에스테르가 포함된다. 촉매에 존재하는 백금족 금속에 대한 억제제의 몰 비는 전형적으로는 0.5 내지 500이며, 선택된 특정 억제제 및 산소 존재하의 목적하는 저장 안정성 및 경화 시간에 따라 달라진다.

억제제는 바람직하게는 당해 조성물의 기타 성분에 촉매를 부가하기 전에 촉매에 가한다.

백금족 금속-함유 하이드로실화 반응 촉매에 대한 다수의 통상의 억제제가, 당해 무기 조건에서 안정한 조성물을 포함하여 오가노실록산 조성물의 저장 안정성을 증가시키는 것 이외에, 또한 당해 조성물의 경화 시간을 증가시킬 것이다. 이러한 경화 시간의 증가는 산소분자의 존재하에 활성이 억제되는 억제제를 사용함으로써 감소시킬 수 있다. 이들 억제제에는 디-및 트리하이드로카빌포스핀, 디-및 트리하이드로카빌포스핀옥사이드, 디-및 트리알킬포스파이트, 포스피

나이트, 포스폴렌옥사이드 및 비스(디하이드로카빌-포스피노)알칸을 포함하는 유기 인 화합물이 포함된다. 아민 옥사이드 및 설폭사이드 또한 산소분자 존재하에서보다는 무기 조건하에서 억제 활성이 더 크다. 바람직한 유기 인 화합물과 동일한 정도는 아님이 명백하다.

통상의 촉매 억제제의 경우에서와 같이, 경화성 조성물의 저장 수명을 연장시키기 위해 필요한 하이드로실화 반응 촉매에 대한 산소-불활성화 억제제의 농도는 억제제 및 경화 촉매의 활성, 반응물(A)와 (B)의 반응성, 산소 부재하에서의 경화성 조성물의 목적하는 저장 안정성 및 산소 존재하에서의 조성물의 반응 시간을 포함하여 다수의 요인에 의해 결정된다. 경화 촉매에 존재하는 백금족 금속에 대한 억제제의 몰 비는 일반적으로 2 내지 200이다.

트리오가노포스핀 및 트리알킬포스핀 옥사이드와 같은 가장 효과적인 산소 불활성화 촉매 억제제의 경우, 백금족 금속에 대한 억제제의 몰 비는 2 내지 20이다. 무기 조건하에서의 당해 조성물의 저장 안정성 및 산소 존재하에서의 이들의 경화 속도 둘 다 산소 불활성화 촉매 억제제의 농도에 직접 비례하는 것으로 보인다.

억제제로서 트리오가노포스핀, 포스파이트 또는 포스피나이트를 함유하는 조성물은 20내지 30℃의 온도에서 경화시키기는 데 전형적으로 비교적 장기간이 필요하다. 이들 조성물의 경화 시간은 25℃에서의 수 주일 또는 수 개월로부터 80℃ 보다 높은 온도에서 이들을 경화시킴으로써 수 일 또는 수 시간으로 감소시킬 수 있다.

무기 조건하에서 당해 조성물의 저장 안정성은 경화성 조성물 중에 공지된 산소 스캐빈저를 존재시킴으로써 추가로 증가시킬 수 있다. 적합한 스캐빈저에는 카보하이드라지드[$H_2NNHC(O)NHNH_2$], 알데히드, 아미노산, 하이드로퀴논, 활성 철 산화물, 유기 규소 폴리보란, 트리알킬보란, 페닐부덴온, 하이드록시카복실산(예: 아스코르브산), 에틸렌계 불포화 카복실산(예: 리놀레산) 및 칼륨 하이드로퀴논 설포네이트가 포함된다. 산소 스캐빈저와 산소분자와의 반응 속도는 2가 코발트, 구리 및 망간의 산화성 염과 같은 적합한 촉매를 사용함으로써 가속화시킬 수 있다.

이들 산소 스캐빈저의 농도는 목적하는 저장 안정성 및 경화 특성을 제공하도록 선택되며, 전형적으로는 억제된 촉매 중에 존재하는 백금 몰당 50 내지 10,000몰이다.

전술한 성분 이외에, 당해 조성물은 강화 및 비강화 충전재, 이들 충전재에 대한 처리재, 안료, 공정 보조제. 접착 촉진제, 안정화제 및 난연제를 포함하는 기타 첨가제를 함유할 수 있다.

본 발명의 무기 조건하에서 억제시킨 조성물은 반응물(A)를 반응물(B), 무기 조건하에서 억제시킨 촉매 및 기타 임의의 성분과 무기 조건하에서 혼합함으로써 제조한다. 모든 반응물 및 기타 첨가제는 경화성 조성물의 기타 성분들과 혼합될 때 실질적으로 산소분자가 존재하지 않아야 한다. 이를 성취하는 방법은 무기 조건하에서 억제시킨 촉매의 제조에 관해 본 명세서에서 전술한 부분에 기술되어 있다.

무기 조건하에서 억제시킨 경화성 조성물을 제조하는 바람직한 방법은 첨부된 실시예에서 기술한다. 환경으로부터 산소를 배제 또는 제거하는 공지된 방법을 사용하여 당해 조성물이 제조되고 저장되는 무기 조건을 형성시킬 수 있음을 알 수 있을 것이다. 이들 방법에서는 밀폐된 강성 및 가요성의 용기를 사용하고 산소-부재 불활성 기체 및/또는 산소 스캐빈저 존재하에서 당해 조성물을 저장함을 포함한다.

본 발명의 촉매를 함유하는 무기 조건에 의해 안정된 경화성 조성물의 조기 경화를 방지하기 위해, 촉매 제조에 사용되는 모든 반응은 산소분자가 실질적으로 존재하지 않는 조건하에서 수행되어야 한다. 반응 물질 및 반응기로부터 산소를 제거하는 공지된 방법에는 질소 또는 기타 불활성 산소-비함유 기체의 스파징(sparging) 산소 스캐빈저의 사용 및 반응 물질을 동결 및 해동시키고 질소 또는 기타 불활성 기체로 용기를 재충전함으로씨 수반되는 반응 물질의 감압이 포함된다. 본 발명의 조성물을 제조하기 위한 바람직한 조건하에서, 산소의 농도는 조성물을 제조하는 조건에서의 대기를 구성하는 질소 또는 기타 불활성 기체 백만부당 1부 미만의 산소가 바람직하다.

본 발명의 조성물을 제조하기 위한 바람직한 방법에 따라, 모든 성분을 산소를 함유하지 않는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체로 스파징하고 조성물을 제조할 반응기로 이동될 때까지 이 대기하에 저장한다.

본 발명의 경화성 조성물의 조도는 유동성 액체에서 단지 가압하에서만 유동하는 페이스트 내지는 검 고무 스톡(stock)까지의 범위일 수 있다.

본 발명의 조성물을 사용하여 제조한 경화 물질은 통상적인 백금 촉매를 사용하여 하이드로실화 반응시킴으로써 제조한 물질과 동일한 용도에 유용하다. 이의 용도는 탄성중합체, 수지, 다양한 기재를 보호하기 위한 겔 종이에 대한 피복물, 전자회로판 및 기타 기재를 포함한다.

본 발명의 조성물을 산소 부재하에 단일 용기 내에 포장하는 경우, 본 발명의 조성물을 당해 조성물 중에 존재하는 반응 물질 촉매 및 기타 첨가제(예: 촉매억제제)의 유형에 따라 25℃에서 수일 내지 수개월 동안 보관할 수 있다.

하나의 용기에 촉매를 포장하고 다른 용기에 반응 물질(A) 및/또는 반응물질(B)를 포장하여, 두 부분 이상으로 본 발명의 조성물을 포장함으로써 실질적으로 저장 안정성에 제한을 받지 않는 조성물을 수득할 수 있다. 무기 조건하에서 성분들을 혼합하고 저장하는 경우, 당해 조성물은 주위 조건하에서 수시간 내지 수개월의 반응 시간을 갖는다. 산소 존재하에서 경화 시간은 종종 통상적인 백금 촉매억제제를 함유하는 조성물에 비해 현저하게 단축된다.

본 발명의 조성물은 산소 존재하에서 경화된다. 조성물을 경화시키는 방법은 대기, 산소 기체 스트림 및 예를 들면, 조성물과 유기 과산화물을 혼합한 후 조성물을 가열하여 유기 과산화물을 분해시키는 방법에 의해 생성된 산소에 조성물을 노출시키는 것을 포함한다. 경화성 조성물을 저장하는데 사용되는 조건하에서 적합한 과산화물은 또한 이들 조성물의 성분으로 포함될 수 있다.

주어진 시간동안 조성물을 노출시키는 산소의 양을 조절함으로써 조성물의 경화 속도를 조절할 수 있다. 경화는 경화성 조성물에 산소를 분무하여 가하고/거나 당해 조성물을 가열함으로써 가속될 수 있다.

하기의 실시예에는 무기 조건에 의해 억제되는 백금-함유 하이드로실화 반응촉매 및 이들 촉매를 함유하는 본 발명의 저장 안정성 조성물을 제조하기 위한 바람직한 방법이 기재되어 있다. 다른 언급이 없는 한, 실시예의 부 및 백분율은 모두 중량을 기준으로 한 것이고, 점도값은 25℃에서 측정되며 질소를 사용하여 촉매로부터 산소를 제거하고 경화성 조성물은 산소를 1ppm 미만으로 함유한다.

실시예 1

본 실시예는 산소 부재하에 억제되는 바람직한 백금 하이드로실화 반응 촉매의 제조를 설명한다.

통상적인 무기 조건에서 활성을 나타내는 백금 함유 하이드로실화 반응 촉매 1.0g 및 도데카메틸-펜타실록산 9.0g을 격막 뚜껑 및 잠금 꼭지가 장착된 바이알속에 넣는다. 바이알의 내용물을 77°K의 온도에시 동결시키고, 이때 66.7Pa((0.5Torr)까지 바이알을 감압시키고 실온까지 내용물을 승온시키고 고순도(99.99%) 아르곤으로 재충전하는 사이클을 30분 동안 반복한다. 이어서, 0.260g의 메틸페닐실란을 시린지를 사용하여 바이알에 가하고 생성된 혼합물을 아르곤 대기하에서 30분 동안 75℃에서 가열한 후, 동일 대기하에서 실온으로 냉각한다. 이어서 바이알의 내용물을 동결, 감압 및 해동시킨 후 아르곤으로 재충전하는 사이클을 3회 수행한다. 생성된 촉매를 " 촉매 A" 라고 한다.

통상적인 백금 촉매는 육염화백금산과 백금 함량을 0.7중량%로 수득하는데 충분한 양의 점도 0.4Pa.s의 액상 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산으로 희석시킨 sym-테트라메틸디비닐디실록산과의 반응 생성물이다.

80μℓ의 촉매(A)를 점도가 0.5Pa.s이고 0.45중량%의 비닐 라디칼을 함유하는 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산 800부와 분자당 평균 5단위의 메틸하이드로겐실록산과 평균 3단위의 디메틸실록산을 함유하고 규소-결합된 수소원자 함량이 0.7 내지 0.8중량%인 트리메틸실록시-말단화된 폴리디오가노실록산 20.8부의 혼합물 50g에 가한다. 혼합물을 촉매 조성물을 가하기 전에 1시간 동안 아르곤으로 스파징하고 밀폐 용기 내에 보관한다. 이 혼합물을 이후 중합체 혼합물(A)라고 한다. 촉매를 함유하는 조성물은 1ppm의 백금 및 23ppm의 도데카메틸펜타실록산을 함유하고

실란/Pt의 몰 비는 50에 상응한다.

비교 목적으로 동량의 촉매를 아르곤으로 스파징하지 않은 중합체 혼합물(A) 50g에 가한다.

아르곤하에서 유지된 조성물의 겔화 시간은 25℃에서 96시간이다. 대기에 노출된 비교 샘플은 동일 온도에서 17시간 미만의 겔화 시간을 갖는다. 겔화 시간은 조성물이 본래 중량하에서 더이상 유동하지 않을 정도로 가교결합되는데 필요한 시간으로 정의된다.

실시예 2

본 실시예는 본 발명의 촉매 조성물에 통상적인 백금 촉매 억제제인 1-에티닐-1-사이클로헥산올을 가하는 유리한 효과의 유리함을 입증한다.

1-에티닐-1-사이클로헥산올을 동결, 감압 및 해동시키면서 아르곤으로 재충전하는 사이클을 3회 수행한다. 이 억제제 10.4㎕를 1시간 동안 아르곤으로 스파징한 50g의 중합체 혼합물(A)에 가하며, 이때 억제제의 농도는 200ppm에 상응한다. 동일 체적의 억제제를 공기와 접촉시킨 50g의 중합체 혼합물(A)에 가한다. 실시예 1의 촉매(A) 80㎕를 각 중합체 혼합물에 가한 후, 용기를 진탕시키고 25℃에서 방지한다. 완전히 아르곤하에서 제조된 조성물의 겔화 시간은 이 조건하에서 72일 이상이다. 공기와 접촉된 중합체 혼합물은 동일 조건하에서 31일 후에 겔화된다.

실시예 3

본 실시예는 본 발명의 또 다른 유형의 무기 조건에서 안정한 촉매를 함유하는 경화성 조성물의 제조를 설명한다.

하이드로실화 반응용으로 공지된 백금 촉매 10g과 톨루렌 10g을 수냉각 환류응축기, 온도계, 교반기 및 적하 깔대기가 장착된 반응기에 넣는다. 120℃에서 가열된 구리 분말에 통과시켜 산소분자 함량을 1ppm 이하로 감소시킨 질소를 적하 깔대기 내에서 격막을 통해 반응기 내의 액체 표면 아래로 뻗어 있는 시린지 바늘을 통해 트리에톡시실란 속으로 버블링(스파징)시킨다.

공지된 백금 촉매는 육염화백금산과 sym-테프라메틸디비닐디실록산과의 반응 생성물이고 4.212중량%의 백금을 함유한다.

60분 동안 질소로 스파징시킨 후, 10g(0.06mole)의 트리에톡시실란을 적하 깔대기를 통해 서서히 가한다. 샘플을 약 20분 간격으로 반응기로부터 회수하고, 톨루엔 0.5g과 데칸 0.5g과의 혼합물로 희석시킨 후, 0.005g의 N,N,N',N'-테트라에틸렌디아민을 혼합하여 백금 촉매를 불활성화시킨다. 생성된 샘플을 기체-액체 크로마토그래피로 분석하여 트리에톡시실란 및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산의 존재를 측정한다.

5g의 트리에톡시실란을 가하는 경우, 발열 반응이 관찰된다. 이때 회수된 샘플은 1,3-디비닐테트라메틸디실록산을 함유하나 검출가능한 양의 트리에톡시실란은 함유하지 않는다. 약 1㎤의 트리에톡시실란 분취량을 가하여 미반응 실란의 존재가 검출될 때까지 계속해서 각각 부가한 후 분석하며, 여기서 미반응 실란이 존재한다는 것은 촉매가 불활성화되었음을 나타낸다. 동중량의 실란과 디실록산을 함유하는 혼합물을 질소로 스파징하고 가한 후, 수 일후에는 추가 반응이 검출되지 않는다. 총 6.15부의 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 및 24.5부의 트리에톡시실란을 반응기에 가하고 최종 무기적 안정성 촉매[촉매(B)]는 촉매 조성물 백만부당 백금 금속을 8316부 함유한다.

25℃에서의 점도가 0.4Pa.s인 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산 97.15부와 분자당 평균 5단위의 메틸하

미드로겐실록산 및 평균 3단위의 디메틸실록산을 함유하고 0.7 내지 0.8중량% 함량의 규소-결합된 수소원자를 갖는 트리메틸실록시-말단화된 폴리디오가노실록산 2.85부를 혼합함으로써 제조된 혼합물[중합체 혼합물(B)] 4.1g에 촉매(B)를 한방울(약 0.005g) 가함으로써 경화성 오가노실록산 조성물을 제조한다. 중합제 혼합물(B) 중의 비닐 라디칼에 대한 규소-결합된 수소원자의 몰 비는 1.25이다.

비교 목적으로, 경화성 조성물을 상기 두 단락에 기술된 방법을 사용하여 제조하되, 앞의 촉매 대신에, 동중량의 무수 톨루엔가 촉매(B)를 제조하는데 사용된 백금 촉매로부터 제조된 용액 0.2g을 사용한다. 용액을 60분 동안 질소로 스파징한 후, 다른 성분들에 가한다. 생성된 조성물은 질소하에 저장하거나 공기에 노출시킨 후 2 내지 3분이 경과하면 경화되어, 무기 조건하에서 전혀 억제되지 않는 것으로 입증된다.

촉매를 가하기 전에 중합체 혼합물을 60분 동안 본 실시예의 앞에서 기재한 바와 같이 처리된 질소로 스파징한다. 생성된 혼합물은 질소하에 저장되는 경우 310분 후에 경화, 즉 액체에서 겔로 전환된다. 주위 조건하에서 공기에 노출되는 경우 혼합물은 6 내지 8분 후에 경화된다.

조성물의 저장 안정성에 대한 공지된 백금 촉매 억제제인 3,5-디메틸헥신-3-올의 효과를 측정하기 위해 이 억제제 0.0134g을 0.005g의 촉매(B)에 가하며, 이 양은 백금에 대한 억제제의 몰 비 500에 상응한다. 생성된 억제제/촉매 혼합물을 60분 동안 질소로 스파징한다. 이 혼합물 0.0184g을 질소로 스파징하고 질소 대기하에 저장된 4.1g의 중합체 혼합물(B)에 가한다. 생성된 경화성 조성물은 질소하에 저장하는 경우 11개월 이상 동안 액체 상태로 유지된다. 주위 조건하에서 공기에 노출시키는 경우 조성물은 10시간 내에 경화된다.

0.0312g의 동일한 억제제와 0.2596g의 촉매(B)(이 양은 백금에 대한 억제제의 몰 비 21에 상응한다)를 사용하여 억제된 촉매의 두번째 샘플을 제조하고 질소로 스파징한다. 억제제/촉매 혼합물 0.0053g을 중합체 혼합물 4.1g과 혼합함으로써 제조한 경화성 조성물은 질소 대기하에 저장하는 경우 23일 내에 경화되고 주위 공기에 노출시킨 후 13시간 내에 경화된다.

비교 실시예로서 통상적인 백금 하이드로실화 반응 촉매를 사용하여 산소 부재하에 제조된 경화성 조성물의 저장 안정성에 대한, 동일한 억제제인 3,5-디메틸헥신-3-올의 효과를 측정한다. 질소하에서 0.0305g의 3,5-디메틸-1-헥신-3-올을, 육염화백금산과 sym-테트라메틸디비닐디실록산(백금 함량 4.212중량%)과의 반응 생성물 3.5부를 톨루엔 1부로 희석하여 수득한 용액 0.2479g과 혼합함으로써 억제된 촉매 조성물을 제조한다. 생성된 억제제/촉매 혼합물 0.0053g을 4.1g의 중합체 혼합물(B)에 가한다. 생성된 경화성 조성물의 일부를 질소하에 저장하고 나머지 부분을 공기와 접촉시킨다. 두 가지 조성물 모두 9시간 내에 경화된다.

실시예에 기술되어 있는 경화 성분과 억제된 백금 촉매의 경화 시간을 다른 공지된 백금 촉매 억제제인 N,N,N',N'-테트라메틸애틸렌디아민(TMEDA), 3,5-디메틸헥신-1-올(DMH) 및 디에틸 푸마레이프(DEF)를 사용하여 측정한다. 샘플을 제조하고 평가하는데 사용된 방법은 본 실시예의 상기 단락에 기술된 방법과 동일하다. 각 경우에 0.005g에 해당되는 한 방울의 억제제/촉매 혼합물을 중합체 혼합물(B)에 가한다.

백금에 대한 억제제의 몰 비(Inh/Pt) 및 질소하에 저장되고 공기에 노출된 생성된 조성물의 경화 시간이 아래 표 1에 기재되어 있다.

표 1

억제제	몰 비 (Inh/Pt)	경화 시간	
		N_2하에서	공기 중에서
TMEDA	1.3	> 11개월*	7시간
TMEDA	1.0	5.5일	75분
TMEDA	0.7	4일	35분
TMEDA	0.26	8.5시간	20분
DEF	7.4	13일	8.5시간
DMH	498	> 11개월	10시간
* 조성물은 저장 11개월 후 액체 상태이다.			

실시예 4

본 실시예는 본 발명의 무기 조건에 의해 안정된 경화성 조성물의 저장 안정성에 대한 산소 스캐빈저의 효과를 입증한다.

촉매(B)에 3개의 공지된 산소 스캐빈저를 필요한 양으로 가하고 생성된 스캐빈저/촉매 혼합물을 질소로 스파징하여, 경화성 조성물을 실시예 3에 기술한 바와 같이 제조하고 평가한다. 스캐빈저를 4.1g의 중합체 혼합물(B)에 가하고 생성된 경화성 조성물을 질소로 스파징하면서 균일하게 혼합한다.

산소 스캐빈저의 유형, 백금에 대한 산소 스캐빈저의 몰 비(OS/Pt) 및 질소하 및 공기 중에서의 경화성 조성물의 경화 시간이 표 2에 기재되어 있다. 각 조성물 중의 백금 농도는 10ppm이다. 평가되는 산소 스캐빈저는 카보하이드라지드(CBHZ), 트리메틸아세트알데히드((TMA) 및 N-페닐글리신(NPG)을 에탄올 중의 10중량%의 용액으로서 사용한다.

액상 산소 스캐빈저의 경우, 액상 산소 스캐빈저와 촉매와의 혼합물 0.005g 을 가한다. 촉매의 액상 산소 스캐빈저에 대한 중량비는 다음과 같다: CBHZ=10 및 TMA=12.8.

N-페닐글리신이 사용되는 유일한 고체 스캐빈저이며 에탄올 중 10중량% 용액으로서 가하고 0.005g의 촉매 조성물과 혼합한다. 액상 산소 스캐빈저와 고체 스캐빈저 용액의 첨가량이 표 2에 기록되어 있다.

표 2

산소 스캐빈저(g)	몰 비(OS/Pt)	경화 시간	
		N_2하에서	공기 중에서
CBHZ(0.1)	5200	14.5일	28시간
CBHZ(0.05)	2600	12일	26시간
CBHZ(0.01)	520	12일	14시간
TMA(0.042)	2500	14일	32시간
TMA(0.029)	1700	14일	32시간
NPG(0.15)	318	> 6개월**	30일
NPG(0.075)	237	3.5개월	2일
NPG(0.025)	79	60일	38시간
** 조성물은 저장 6개월 후 액체 상태이다.			

실시예 5

본 실시예는 상이한 중합체 조성물을 사용하여 실시예 3의 무기 조건에서 안정한 촉매의 효과를 입증한다. 무기 조건에서 활성을 나타내지 않는 촉매를 함유하는 경화성 조성물을 실시예 3에 기술되어 있는 일반적 방법을 사용하여 제조하고 평가한다. (C)로 칭한 중합체 혼합물은 2몰%의 메틸비닐실록산 단위를 함유하고 점도가 0.3Pa.s인 디메틸비닐실록시-말단화된 디메틸실록산/메틸비닐실록산 공중합체 92.5부 및 규소-결합된 수소 함량이 1.6중량%인 액상 트리메틸실록시-말단화된 폴리메틸하이드로겐실록산 6.98부를 함유한다.

실시예 3의 무기 조건에서 안정한 촉매 0.021g을 질소 대기하에서 35g의 중합체 혼합물(C)에 가하고 균일하게 혼합한다. 당해 조성물을 주위 조건하에서 공기에 노출시키는 경우, 10 내지 12부 내에 경화된다. 동일 조성물을 질소 대기하에 유지시키는 경우, 경화 시간은 약 8시간이다.

실시예 6

본 실시예는 본 발명의 무기적 안정성 촉매에 의해 경화성 조성물에 제공된 저장 안전성을 입증한다.

4.212중량%의 백금을 함유하는 육염화백금산과 sym-테트라메틸디비닐디실록산과의 반응 생성물 10g과 1-헥센 10g을 혼합하여 촉매를 제조한다. 생성된 혼합물을 60분 동안 질소로 스파징하고, 이때 70중량%의 트리에톡시실란 및 이 실란의 잔류 미반응 응축 생성물을 함유하는 혼합물(이하 실란 혼합물로 칭함)을 반응 용기에 점차적으로 가한다. 10g의 실란 혼합물을 가한 후, 발열 반응이 관찰된다. 반응 혼합물을 분석하면 미반응 트리에톡시실란이 존재하지 않는다. 7g의 실란 혼합물을 추가로 가하면, 이때 미반응 트리에톡시실란이 반응 혼합물 중에서 검출된다. 이어서, 1-헥센 3g과 실란 혼합물 4g과의 혼합물을 가하여, 총 실란 혼합물 21g과 1-헥센 18g이 되도록 한다. 이 촉매 혼합물[이하 촉매(C)로 칭함]은 백금을 8596ppm 함유한다.

한 방울(약 0.0044g)의 촉매(C)를 실시예 3에 기술되어 있는 3.8g의 중합체 혼합물(B)에 가하고 균일하게 혼합한다. 중합체 혼합물 및 촉매는 질소하에 제조되어 저장된다. 경화성 조성물은 질소하에 저장되는 경우 430분 내에 경화되며, 주위 조건하에서 공기에 노출시킨 후 10 내지 13분 내에 경화된다.

비교 목적으로, 육염화백금산과 sym-테트라메틸디비닐디실록산(백금 함량 4.212중량%)과의 반응 생성물을 동중량의 톨루엔으로 희석하여 수득한 용액 0.20g 을 백금 촉매 대신에 사용하고 3.9g의 중합체 혼합물(B)을 사용하여 본 실시예의 첫단락에 기술되어 있는 바와 같이 경화성 조성물을 제조한다. 생성된 조성물은 질소 대기하에 저장하는 경우 2 내지 3분 내에 경화되고 새로 제조한 조성물을 주위 조건하에서 공기에 노출시킨 후에도 2 내지 3분 후 경화된다.

촉매(C) 한 방울을 질소 대기하에 실시예 5에 기술되어 있는 중합체 혼합물(C) 3.8g에 가하는 경우, 생성된 조성물은 질소 대기하에서 300분 내에 경화되고 새로 제조한 조성물은 주위 조건하에서 공기에 노출시킨 후 13 내지 15분 내에 경화된다. 3.9g의 중합체 혼합물(C)을 육염화백금산과 sym-테트라메틸디비닐디실록산(백금 함량 4.212중량%)과의 반응 생성물을 동중량의 톨루엔으로 희석시켜 수득한 용액 0.20g과 혼합함으로써 제조한 비교 샘플은 질소하에 저장하는 경우 2분 내에 경화되고 새로 제조한 조성물을 주위 조건하에서 공기에 노출시킨 후에도 2분내에 경화된다.

실시예 7

본 실시예는 공지된 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매를 규소-결합된 수소원자를 함유하는 다수의 유기 규소 화합물과 반응시킨 경화성 조성물의 제조 및 평가에 대해 기술한다. 본 실시예는 경화성 조성물의 저장 안정성에 대한 이들 유기 규소 화합물의 효과를 입증한다.

촉매를 0.3ppm 미만의 산소를 함유하는 질소 대기하의 밀폐 챔버(air-tight chamber)내에서 제조, 저장 및 평가한다. 밀폐 챔버의 온도는 25℃이다.

표 3에 기재된 유기 규소 화합물을 백금 화합물에 점착적으로가하고, 이때 색상 변화를 관찰한다. 5분 동안 방치한 후 생성된 불활성화된 촉매를 25℃에서의 점도가 0.4Pa.s인 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산 77.72부에 가한다. 이 혼합물을 10분 동안 숙성시키고 이때 분자당 평균 5단위의 메틸하이드로겐실록산과 평균 3단위의 디메틸실록산을 함유하고 규소-결합된 수소원자 함량이 0.7 내지 0.8중량%인 트리메틸실록시-말단화된 폴리오가노실록산 2.28부를 가한다. 이 폴리오가노실록산을 한 예에서는 무기 조건에서 활성을 나타내는 촉매에 대한 반응물로서 사용한다. 생성된 본 발명의 조성물을 균일하게 혼합하고 여러 분취량으로 나눈다. 이들 중 하나를 이를 제조한 밀폐 챔버에서 밀봉하여 보관하고 조성물을 경화시키는데 필요한 시간을 측정한다. 다른 샘플은 주위 조건하에서 공기에 노출시키고 경화 시간을 측정한다.

무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매는 다음과 같다;

1. 육염화백금산(H_2PtCl_6)

2. 이염화백금($PtCl_2$)

3. 사염화백금($PtCl_4$)

4. 액상 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산을 사용하여 백금 함량 0.7중량%로 희석시킨 육염화백금산과 sym-테트라메틸비닐디실록산과의 반응 생성물[촉매(A)']라 칭함]

5. 백금 아세틸아세토네이트[$Pt(AcAc)_2$]

6. 염화백금(II)과의 노보나디엔 착물($PtCl_2$ · NOBD)

표 3

Pt 화합물	SiH 화합물	공기 중에서의 경화 시간	질소 대기하에서의 저장 안정성
H_2PtCl_6	$(EtO)_3SiH$	3.5시간	3일
H_2PtCl_6	$Me(MeO)_2SiH$	3.0시간	10시간
H_2PtCl_6	$(Me_2HSi)_2O$	3.5시간	10시간
H_2PtCl_6	경화제 [1]	15시간	12일
$PtCl_2$	$(EtO)_3SiH$	55분	15시간
$PtCl_2$	$Me(MeO)_2SiH$	70분	17.5시간
$PtCl_4$	$(EtO)_3SiH$	2시간	12시간
$PtCl_4$	$Me(MeO)_2SiH$	100분	5.5시간
A'	$n\text{-}HexSiH_3$	3.5시간	3일
A'	Et_2SiH_2	4시간	17시간
A'	Et_3SiH	55분	9시간
A'	$Me(OMe)_2SiH$	15분	90분
A'	$(Me_2HSiO)_4Si$ [2]	평가불가	평가불가
$Pt(AcAc)_2$ [3]	$Me(OMe)_2SiH$	15시간	4.5일
$PtCl_2$ · NOBD	Et_2SiH_2	5.5시간	1일
$PtCl_2$ · NOBD	$n\text{-}HexSiH_3$	9.5시간	3.5일

Me = 메틸
Et = 에틸
n-Hex = n-헥실
1 = 경화성 조성물의 오가노하이드로겐폴리실록산 성분
2 = 비교 실시예. 백금은 0가 상태이다. 촉매에 SiH 화합물을 가하여 고형화시킨다. 촉매를 평가할 수 없다.
3 = 백금 비스-아세틸아세토네이트

(57) 청구의 범위

청구항 1.

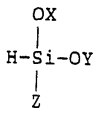
분자당 2개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 제1 화합물(A),

활성 하이드로실화 반응 촉매의 존재하에 조성물을 경화시키는 양의, 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 제2 화합물(B) 및

산소 존재하에 조성물의 경화를 촉진시키는 양의 하이드로실화 반응 촉매(C)를 포함하는, 산소 부재하에서 경화 억제성을 나타내는 경화성 조성물에 있어서, 하이드로실화 반응 촉매(C)기 무기(無氣) 조건하에서 억제시킨 백금족 금속을 함유하는 하이드로실화 반응 촉매임을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 무기 조건하에서 억제시킨 하이드로실화 반응 촉매가, 백금족 금속 및 이의 화합물로터 선택되는 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매(1)과 분자당 3개 이하의 규소-결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐실란, 오가노하이드로겐디실록산, 오가노하이드로겐폴리실란 및 오가노하이드로겐폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 유기 규소 화합물(2)(여기서, 유기 규소 화합물의 농도는 산소 부재하에서 하이드로실화 반응 촉매(1)의 활성을 억제하고, 유기 규소 화합물의 규소원자에 결합된 수소원자 이외의 다른 치환체는 1가 탄화수소 라디칼, 알콕시 그룹 및 실록산 단위로부터 선택된다)과의 반응 생성물이며, 단 백금족 금속이 0가 상태이고 유기 규소 화합물의 모든 규소원자가 1개 이하의 규소-결합된 수소원자와 결합되는 경우, 유기 규소 화합물의 수소-치환된 규소원자가 일반식(IV) 또는 (V)로 나타내어지는 조성물.



(IV)

$HSiR^3_3$ (V)

위의 일반식(IV)와 (V)에서,

X와 Y는 각각 알킬 또는 SiR^4_3이고,

Z는 알킬, 알콕시 또는 $OSiR^4_3$이고,

R^3은 알킬이고,

단 Z가 알킬인 경우, X와 Y는 둘 다 SiR^4_3일 수는 없다(여기서, R^4는 각각 수소원자, 치환되지 않거나 치환된 탄화수소 라디칼, 알콕시 그룹 및 오가노실록산 그룹으로부터 선택된다).

청구항 3.

제2항에 있어서, 무기 조건에서 활성을 나타내는 하이드로실화 반응 촉매가 백금, 로듐 및 백금과 로듐의 화합물로부터 선택되고, 유기 규소 화합물이 일반식(I) 및 (II)의 화합물 및 일반식(III)의 단위를 포함하는 오가노하이드로겐 폴리실록산으로부터 선택되는 조성물.

$$R^1_bH_a(OR^2)_{4-a-b}Si \quad (I)$$

$$(SiR^1_2H)_2O \quad (II)$$

$$H_cR^1_d(OR^2)_eSiO_{(4-c-d-e)/2} \quad (III)$$

위의 일반식 (I), (II) 및 (III)에서,

R^1은 에틸렌성 불포화 그룹 또는 아세틸렌성 불포화 그룹을 함유하지 않는 1가 탄화수소, 페닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼이고,

R^2는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

a는 1, 2 또는 3이고,

b는 0, 1, 2 또는 3이고,

a와 b의 합은 4를 초과하지 않고,

c는 1, 2 또는 3이고,

d와 e는 각각 0, 1 또는 2이고,

단 c, d 및 e의 합은 1, 2 또는 3이고,

하나 이상의 R^1 또는 R^2 치환체가 존재하는 경우, 이들 치환체는 동일하거나 상이하다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 유기 규소 화합물이 에틸실란, n-헥실실란, 디에틸실란, 트리에틸실란, 메틸페닐실란, 메틸디메톡시릴란, 트리메톡시살란 및 트리에톡시실란으로부터 선택되고, 무기 조건하에서 억제시킨 하이드로실화 반응 촉매 중의 백금이 당해 촉매의 총 중량의 0.1 내지 1%를 구성하며, 백금이 조성물 백만부당 10 내지 125중량부를 구성하는 조성물.

청구항 5.

제2항에 있어서, 백금족 금속 함유 하이드로실화 반응 촉매에 대한 억제제를 함유하는 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 억제제가 아세틸렌성 탄화수소 및 알콜, 3급 아민, 및 말레산 및 푸마르산의 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7.

제5항에 있어서, 억제제가 산소 분자의 존재하에 불활성화되는 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 억제제가 포스핀 옥사이드, 포스핀, 포스파이트, 포스피나이트, 포스폴렌 옥사이드 및 비스(디하이드로카빌포스피노)알칸으로부터 선택된 유기 인 화합물(1), 아민 N-옥사이드(2) 및 설폭사이드(3)로부터 선택되며, 유기 인 화합물(1), 아민 옥사이드(2) 및 설폭사이드(3)에 존재하는 유기 그룹이 1가 탄화수소 라디칼이고, 촉매 중에 존재하는 백금족 금속에 대한 억제제의 몰 비가 2 내지 200인 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 제1 화합물이 분자당 2개 이상의 알케닐 라디칼을 함유하는 유기 중합체와 폴리오가노실록산으로부터 선택되고, 제2 화합물이 제2 화합물의 규소원자에 결합된 유기 그룹이 에틸렌성 불포화 그룹을 함유하지 않는, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 라디칼인 유기 중합체와 오가노하이드로겐폴리실록산으로부터 선택되고, 제1 화합물의 분자당 존재하는 알케닐 라디칼의 평균수와 제2 화합물의 분자당 존재하는 규소-결합된 수소원자의 평균 수의 합이 4보다 큰 조성물.

청구항 10.

제2항에 있어서, 산소 부재하에 25℃에서 1일 이상 동안 안정한 조성물.

청구항 11.

제1항의 경화성 조성물의 성분들을 산소 부재하에서 혼합하는 단계(1)와 이어서 생성된 경화성 조성물을 산소 분자 부재하에 저장하는 단계(2)를 포함하여, 산소분자 존재하에서는 경화되고 수소 부재하에서는 적어도 부분적으로 경화가 억제되는 무기 조건에서 안정한 오가노실록산 조성물을 제조하는 방법.