(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08L 83/04
C08J 9/04

(45) 공고일자 1993년06월19일
(11) 공고번호 93-005403

(21) 출원번호	특1985-0007930	(65) 공개번호	특1986-0003307
(22) 출원일자	1985년10월26일	(43) 공개일자	1986년05월23일

(30) 우선권주장 665272 1984년10월26일 미국(US)
(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션 알빈 어네스트 베이
미합중국 미시간 미드랜드

(72) 발명자 리치-롱
미합중국 미시간 미드랜드 브룩필드 1813
제임스 알란 라베
미합중국 미시간 미드랜드 글렌데일 1210

(74) 대리인 이병호

심사관 : 정순성 (책자공보 제3305호)

(54) 발포성 오가노실록산 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

발포성 오가노실록산 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 경화된 폴리오가노실록산 발포체의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 대기수분이 없는 가압용기에 저장할 경우 안정한 발포성 폴리오가노실록산 조성물에 관한 것이다. 균일하게 작은 기포를 나타내는 유용한 발포체(foam)는 대기수분의 존재하에 상기한 조성물을 분산 및 경화시켜 수득한다.

공지된 폴리오가노실록산 발포체의 제조방법중의 하나는 실리콘-결합된 하이드록실그룹을 함유하는 폴리오가노실록산을 적합한 촉매의 존재하에 실리콘-결합된 수소원자를 함유하는 오가노실리콘 물질과 반응시키는 방법을 포함한다. 실리콘- 결합된 비닐 라디칼을 함유하는 반응물은 최종 경화된 발포체의 성질을 향상시키기 위하여 조성물에 포함시킬 수 있다. 이러한 유형의 발포체는 웨이어(Weyer)의 미합중국 특허 제3,024,210호(1962. 3. 6), 브루너(Bruner)의 미합중국 특허 제3,070,555호(1963. 12. 25), 니체(Nitzche)등의 미합중국 특허 제3,338,847호(1967. 8. 29), 스미스(Smith)의 미합중국 특허 제3,923,705호(1975. 12. 2)에 기재되어 있다.

억제제의 부재하에, 하이드록실그룹 및 실리콘-결합된 수소원자를 함유하는 조성물은 상기 그룹을 함유하는 반응물과 혼합하면 즉시 주위온도에서 반응하기 시작한다. 아세틸렌성 알코올 같은 억제제는 25℃에서 조성물의 반응성을 적어도 부분적으로 억제할 것이고, 조성물은 75℃이상의 온도로 가열하여야만 발포체를 생성한다. 이러한 조성물은 실온에서 경화된 발포체를 제조하기 위한 저장안정한 일부분 제형으로 사용할 수 없다.

수분경화성 실온가황성(RTV) 폴리오가노실록산 조성물내의 발포제의 작용으로 발포체를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 이러한 조성물은 대표적으로, 대기수분의 존재하에 실온에서 용이하게 가수분해 되는 3개 이상의 실리콘-결합된 그룹을 함유하는 액체 또는 가용화된 가교제 및 액체 하이드록실 말단차단된 폴리디오가노실록산을 함유한다.

RTV 조성물의 특징인 비교적 낮은 경화속도는 발포체의 제조에 특히 불리하다. 발포성 조성물의 혼합 및 이동을 촉진시키는데에 바람직한 비교적 낮은 점도에서, 부분 경화된 발포체는 발포제의 도입 또는 방출이 중지되면 기포가 파괴되는 경향이 있고, 기표벽내의 적어도 일부의 비경화된 액체 반응물이 발포체로부터 배출된다. 배출되는 액체는 발포체의 기포를 파괴하는 이외에, 고체고무로 경화된다.

에프. 티. 모딕(F. T. Modic)과 비. 이. 부드로(B. E. Boudreau)의 미합중국 특허 제4,368,279호(1983.1.11)에는, RTV폴리오가노실록산 조성물에 공기 또는 기타의 가스성 발포체를 휘저어(beating)넣어 수득하는 발포체의 기포파괴는 비경화된 발포체를 79,8KPa의 최대압력에 해당하는 진

공하에 5분 이상 방치함으로써 피할수 있다고 기재되어 있다. 모딕 및 부드로에 의해 발표된 경화성 조성물은 실란을 말단화 폴리디오가노실록산 염기 중합체, 가교결합제, 경화 촉진제 및 일부분 조성물의 경우 소량의 물을 함유한다.

경화중에 진공에 이용하는 것은 슬라브제 및 성형 발포체와 같은 발포체로 제조한 기재에는 실용적일 수 있는 반면에, 경화시키는 동안 진공하에서 발포체를 유지할 수 없는 빌딩의 공동내에서 및 다른 장소에서 발포체를 형성시킬 경우에는 이 기술을 사용할 수 없다. 또한, 발포체가 형성되는 시기에 가스성 발포제를 혼합시켜 넣어야 할 필요가 있기 때문에 발포체가 설치되는 장소에 혼합 및 공기주입 장치를 운송할 것이 요구된다. 몇몇 용도, 특히 비교적 먼 위치에서 비교적 소량의 발포체를 필요로 하는 용도의 경우, 이러한 장치는 실용적이 아니다. 이러한 경우에, 추가의 가공단계 또는 성분이 필요없이 발포성 조성물을 반복적으로 분배할 수 있고 사용 장소에 용이하게 운송할 수 있는 용기에 포장된, 발포제를 포함한 1성분 발포성 조성물을 사용하는 곳이 훨씬 편리하다.

새틀거(Sattleger)등의 미 합중국 특허 제4,229,548호(1980. 10. 21)에는 발포성 폴리오가노실록산 조성물을 저장 및 분산시키기 위한 2-격실 에어로졸형 용기가 기술되어 있다. 이 용기는 하이드로기-말단 차단된 폴리오가노실록산, 경화제 및 임의로 가스성 발포제를 포함하는 발포성 RTV조성물을 함유하는 유연한 벽으로된 내부격실, 및 0.2 내지 3.0mPs의 압력하에 수분이 없는 불활성 가스를 함유하는 외부격실로 이루어진다. 이 용기는 밸브가 장치되어 있는데, 이 밸브를 통하여 용기의 외부격실에 들어 있는 가스의 존재하에 발포성 조성물이 분배된다. 또한 , 2-격실 용기내에 압력하에 저장된 일부분 수분 경화성 RTV 폴리오가노실럭산 조성물을 분배시켜 폴리오가노실록산 발포체를 생성시키는 방법은 독일연방공화국 특허원 제2,909,443호(1980.9.18)및 제2,911,971호(1980.10.9)에 기술되어 있다.

에어로졸 캔과 같은 가압 용기로부터 발포제 및/또는 추진제를 포함한 실리카-충진된 RTV 폴리오가노실록산 조성물을 분배시켜 제조한 발포체의 밀도는 0.58 내지 0.81g/cc임을 특징으로 한다. 부분 경화된 발포체중 기포구조의 파괴를 최소화해야 할 필요성 및 진공의 사용, 경화를 촉진시키기 위한 가열 또는 추가적인 가공단계를 필요로하는 다른 수단에 의한 밀도의 증가는 에어로졸 캔과 같은 휴대용 가압 용기에 포장된 발포성 조성물을 사용하여 얻어지는 이점을 완전히 상쇄할 수 있다.

선행기술에는 실리콘-결합된 하이드록실그룹과 실리콘-결합된 수소원자와의 반응에 의해 형성된 폴리오가노실록산 발포체의 밀도 감소용 첨가제가 기술되어 있다. 와이. 케이. 김(Y.K.Kim)등의 미합중국 특허 제4,026,845호(1977.5.31)에는 상기 목적을 위해 공지의 불소-함유 계면활성제를 사용하는 것에 대해 기술되어 있다. 이 계면활성제는 탄소에 결합된 불소원자를 함유하며, 유기 및 오가노실리콘 화합물을 포함한다.

본 발명의 목적의 하나는 발포제와 함께 가압용기 내에 포장 및 저장할 수 있는 발포성, 수분경화성 RTV 폴리오가노실록산 조성물을 제공하는 것이다. 대기압하의 영역에 분배시키면, 조성물은 경화반응하는 동안 이의 최초 높이를 거의 그대로 유지하는 액체 기포(froth)를 생성시킴으로써 기포는 작은 기포가 균일하게 분포된 독립 기포 발포체로 전환된다.

분산된 발포체를 함유하는 수분경화성 폴리오가노 실록산 조성물을 가압용기로 부터 분배시켜 제조한 부분 경화된 발포체의 안정성은 상기 조성물에 트리메틸-실록시 단위, $SiO_{4/2}$ 단위 및 불소-함유 단위로 이루어진 수지성 오가노실록산 공중합체를 함유시킴으로써 개선되는 것으로 현재 밝혀졌다. 오가노실록산 조성물의 중합체 부분은 폴리디메틸실록산이거나 유기 단위와 함께 디메틸 실록산 단위를 20몰% 이상 함유하는 공중합체일 수 있다.

본 발명은 발포제의 부재하에 25℃에서 점도가 0.5 내지 500Pa's인 발포성 폴리오가노실록산 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 사실상의 무수조건 및 과압하에 저장하는 동안 안정하며 대기압 및 수분의 존재하에 기포크기가 0.1 내지 4㎜이고 최소기포농도가 4/직선 Cm인 경화된 독립 기포 폴리오가노실록산 발포체를 성하며, 또한 상기 조성물은 하기 (A), (B) 및 (C)를 대기 수분의 부재하에 혼합시켜 수득하는 생성물을 함유한다: (A) (1) 디메틸실록산 단위 20몰%이상 (나머지 단위는 사실상 선형인 부가형태 유기 중합체로 부터 유도된다)을 함유하는 그라프트 공중합체 및 폴리디메틸실록산으로 이루어진 그룹중에서 선택되고 수분 반응성 가교결합제의 존재하에 경화될 수 있는 오가노실록산 중합체와 (2) 대기수분의 존재하에 (1)을 경화시키기에 충분한 양의 가교결합제를 혼합하여 수득한 수분 경화성 생성물을 함유하는 실온 가황성 탄성중합체 조성물, (B) 필수적으로$SiO_{4/2}$ 단위, 실리콘-결합된 하이드록실 그룹, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위, 및 하기 일반식들의 단위 및 이의 혼합불로 이루어진 그룹중에서 선택된 불소- 함유 단위로 이루어진 수지성 벤젠- 가용성 오가노실록산 공중합체를 필수성분으로 하는, 경화공정동안 발포체를 안정화시키기에 충분한 양의 기포 안정화제[여기에서, 하이드록실 및 $SiO_{4/2}$단위 이외의 모든 단위 대 $SiO_{4/2}$단위의 몰비는 0.7 : 1 내지 1.1 : 1이고, 상기 불소-함유 단위 및 임의의 $GSiO_{3/2}$ 단위 (이는 하기 정의되는 바와 같다)는 점도가 25℃에서 0.08Pa's인 하이드록실-말단차단된 폴리디메틸실록산중의 성분(B) 10중량% 용액에 2.2×10^{-4} 뉴톤/cm미만의 표면장력(25℃에서 측정)을 제공하며 상기 10중량% 용액에 크실렌 0 내지 100중량%를 가하여 광학적 투명도를 얻기에 충분한 농도로 존재한다], 및 (C) 대기압하 25℃에서 폴리오가노실록산 조성물을 발포체로 전혼시키기에 충뷴한 양의 발포제.

$$RaR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$$ 또는 $$R''[Si(R')_bO_{(3-b)/2}]_2$$

상기식에서, R은 4개 이상의 과플루오르화 탄소원자를 함유하는 1가 유기 라디칼이며, 2개 이상의 연속된 메틸렌단위에 의하여 또는 2개 이상의 연속된 메틸렌 단위에 결합된 산소원자에 의하여 불소-함유 단위의 실리콘 원자에 결합되어 있고 ; R′ 는 탄소수 1 내지 3의 알킬 라디칼이며 ; R″ 는 4개 이상의 과플루오르화 탄소원자를 함유하는 2가 유기 라디칼이고, 산소원자에 의하여 불소- 함유 단위의 실리콘 원자에 결합되어 있고 ; a는 1또는 2이고 ; b는 0,1 또는 2이며 ; a와 b의 합은 3이하이며, 단, R 및 R″ 가 산소원자를 통하여 실리콘에 결합된 불소-함유 단위를 나타낼 경우, 오가노

실록산 공중합체는 임의로 일반식 $GSiO_{3/2}$(여기서, G는 분자당 평균 하나 이상의 말단 하이드록실그룹을 함유하는 선형 유기 중합체의 하이드록실그룹으로부터 수소원자를 제거하여 수득되는 잔기로서, 폴리에테르, 폴리옥시알킬렌글리콜, 에틸렌계 불포화 알코올의 단독중합체 및 에틸렌계 불포화 알코올과 에틸렌계 불포화 탄화수소와의 공중합체로 이루어진 그룹중에서 선택된다)의 반복 단위를 함유한다.

본 발명의 발포성 폴리오가노실록산 조성물을 선행기술의 발포성 폴리오가노실록산 조성물과 구별하는 특징은 신규의 기포 안정화제[이후 (B) 라 칭함]이다. 본 안정화제를 실온경화성(RTV) 탄성중합체 조성물[이후 (A)라 칭함], 발포제[이후 (C)라 칭함] 및 임의의 성분(예 : 충진제) 과 혼합하면, 조성물의 점도가 발포제의 부재하에 0.1 내지 500Pa's이되며 생성된 조성물을 에어로졸 캔 같은 가압용기에 포장한후 분배하여 유용한 수분 경화성 발포체를 제공할 수 있다.

RTV 탄성중합체 조성물 (A)은 공지된 물질로서, 전형적으로 대기수분과 유해한 접촉을 피하는 조건하에 폴리디오가노실록산 및 폴리디오가노실록산용 수분 반응성 가교결합제를 임의의 성분(예 : 충진제, 접착 촉진제, 안료 및 난연제)과 혼합하여 제조한다.

(A)에서 사용하기 적절한 디메틸실록산 중합체에 속하는 것은 디메틸실록산 단독중합체, 및 디메틸실록산 단위를 20몰% 이상 함유하는 그라프트 공중합체이다.

또한, 중합체는 중합체 분자의 각 말단위치에 하이드록실 그룹이나 2개 이상의 가수 분해 가능한 그룹(예 : 알콕시)을 함유한다. 가교결합제, 및 임의로 충진제 및 경화 촉매를 포함한 다른 첨가제와 함께 폴리디메틸실록산을 함유하는 수분경화성 RTV 탄성중합체 조성물은 선행기술에 충분히 기술되어 있기 때문에 본 명세서에서는 더이상 설명할 필요가 없다고 여겨진다.

본 발명의 목적을 위하여, (A)에 사용하기 적합한 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산은 통제된 조건하에 사이클릭 디메틸실록산을 염기를 촉매로 하여 가수분해시킨 다음 중합시킴으로써 목적한 분자량의 중합체를 생성시켜 제조할 수 있다.

그라프트형 유기 공중합체는 하기 참조문헌을 포함하여 중합체 화학에 대한 많은 문헌에 상세히 기재되어 있다[참조 : Macromolecules by Hans George Elias(Plenum Publishing Corporation, New York, N. Y., 1977) and the Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Wiley-Interscience, New York, 1964)].

여러가지 형태의 실리콘-유기 공중합체는 하기 문헌에 기재되어 있다[참조 : Chemistry and Technology of Silicones by Walter Noll(Academic Press, New York, 1968)].

폴리디메틸실록산 그라프트 공중합체는 에틸렌계 불포화 유기 화합물을 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산의 존재하에 과산화물 촉매 중합시켜 제조할 수 있다. 바람직한 종류의 그라프트 공중합체는 제이. 씨. 제스톤(J. C. Gestone)의 미합중국 특허 제3,555,109호(1971. 1. 12)에 기술되어 있다. 이 특허에는 적절한 디메틸실록산 그라프트 공중합체에 대해 설명되어 있다.

제스톤에 의해 밝혀진 그라프트 공중합체는 길이 5 내지 500μ의 막대형 입자의 존재를 특징으로 한다. 이 공중합체는 25℃에서 점성이 6Pa's이하인 사실상 선형인 하이드록실 말단차단된 폴리디오가노실록산을 1가지 이상의 올레핀계 불포화 유기 단량체(예 : 스티렌, 에틸렌, 및 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르)와 반응시켜 제조할 수 있다. 반응체를 유기 과산화 촉매와 혼합하고, 생성된 혼합물을 목적한 크기의 막대형 입자가 제조되기에 충분한 속도로 교반한다. 입자크기와 전단속도와의 관계는 본 특허에 기술되어 있다.

그라프트 공중합체 조성물의 바람직한 예는 SWS 실리콘 코포레이션에서 Silgan® H-622라는 상표명으로 시판하는 그라프트화 하이드록실 말단화된 폴리디메틸실록산이다. 수반되는 실시예는 본 발명의 발포성 조성물중에 상기 그라프트 공중합체가 존재함으로써 경화된 발포체의 인장특성이 증가되는 이외에 조성물의 경화시간이 상당히 감소됨을 보여준다.

그라프트 공중합체는 (A)의 오가노실록산 중합체 부분의 전체 또는 일부분을 구성할 수 있다. 바람직한 그라프트 공중합체의 농도가 높으면 경화된 발포체가 나타내는 특정의 바람직한 성질(예 : 난연성 및 내후성)에 역영향을 주기 때문에, 그라프트 공중합체의 농도는 (A)의 오가노실록산 중합체 부분의 약 80중량%를 넘지 않는 것이 바람직하다.

성분(A)는 2종 이상의 디메틸실록산 단중합체, 공중합체 또는 상기 단독중합체와 공중합체와의 혼합물을 함유할 수 있다. 디메틸실록산 단위 이외에, 중합체의 오가노실록산 부분은 모노메틸실록시, 트리메틸실록시 및 $SiO_{2/2}$ 단위를 소량, 대표적으로 0.5중량% 미만 함유할 수 있다. 이러한 추가적인 단위는 중합체를 제조하는 데에 사용되는 출발물질 또는 중간체에 존재하는 불순물에 의한 것이다. 실리콘에 대한 탄화수소 라디칼의 몰비는 1.98 내지 2.01이 바람직하다. 디메틸실록산 단위 이외에, 중합체는 또한 에틸, 프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 및 페닐을 포함하여 다른 실리콘-결합된 탄화수소 라디칼 약 5중량% 이하를 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물의 다른 성분과의 혼화성을 보장하기 위하여, 탄화수소 라디칼의 98% 이상이 메틸인 것이 바람직하다.

(A)는 일반식 $HO[Si(CH_3)_2O]mH$ (여기서, m은 약 60 내지 약 600이다)의 폴리디메틸실록산 1가지 이상을 포함하는 것이 가장 바람직하다.

(A)의 중합체 부분은 바람직하게는 25℃에서 0.1 내지 10Pa's의 점도를 나타낸다. 점도는 1.0 내지 15Pa's이 바람직하다. 가장 바람직한 범위내에서, 조성물의 실용적인 분배 속도 및 경화중 발포체의 우수한 안정성이 가장 적절하게 조화된다.

(A)의 디메틸실록산 중합체 부분은 전형적으로, 휘발성 발포제(C)의 부재하에 본 발명의 발포성 폴리오가노실록산 조성물 10 내지 90중량%를 구성한다.

이 값은 15 내지 75%가 바람직하다.

(A)의 수분 반응성 가교결합제 부분은 대기 수분의 존재하에 실온에서 하이드록실-함유 폴리오가노실록산과 반응하여 경화된 조성물을 생성시키는 임의의 다작용성 오가노실리콘 물질일 수 있다. 적합한 가교결합제중의 한 종류에는 일반식 $S^1_PSiX_{4-P}$ (여기서, R^1은 1가 탄화수소 라디칼을 나타내고, X는 가수분해 가능한 그룹이며, P의 평균값은 2미만이지만 0은 아니다)의 실란이 포함된다. X는 아실옥시(예 : 아세톡시), 알콕시(예 : 메톡시), 일반식 $-OM=CR^2_2$ (여기서, 각 R^2는 개별적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬이고 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다)의 케톡시모, 일반식 $-ONR^2_2$의 아미녹시 또는 일반식 $-N(R^3)C(O)R^2$ (여기서, R^3는 수소 또는 R^2에 대해서 정의한 바와 같은 알킬이다)의 아미도일 수 있다.

가교결합제와 (A)의 오가노실록산 중합체 부분의 혼화성을 보장하기 위해서는 R^1은 비닐 또는 저급 알킬 라디칼을 나타내는 것이 바람직하다.

상기의 실란 대신에 또는 실란 이외에, 가교결합제는 일반식 R^1XSiO의 분자당 3개 이상의 반복단위를 포함하는 실란 도는 실록산의 부분 가수분해 생성물을 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물을 이들이 저장되는 가압 용기로부터 분배시키면, 분산된 발포제는 신속히 팽창되어 기포를 생성시킨다. 가교결합제는 경화공정동안 액체 물질의 배출을 감소시키기 위하여 조성물이 신속히 충분한 점도를 나타나게 하기에 충분한 속도로 반응해야만 한다. 가교결합제의 불충분한 반응성 이외의 다른 원인으로 야기될 수 있는 액체의 배출은 종종 기포의 기포 구조를 파괴하고 경화된 발포체의 농도를 증가시키기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 배출되는 액체는 경화되어 비기포 고무를 생성시킨다.

선행기술에는 반응성을 증가시키는데 사용할 수 있는 촉매 및 RTV 조성물용의 여러가지 가교결합제의 상대적 반응성이 기술되어 있다. 적절한 가교결합제 및 필요한 촉매는 이용할 수 있는 자료를 사용하여 본 분야의 전문가에 의한 최소한의 실험을 통해 선택할 수 있다.

(A)에 사용하기 바람직한 가교결합제에는 R^1이 메틸 또는 비닐을 나타내고, X가 $-OC(O)CH_3$, $-ON(C_2H_5)_2$, $-ON=C(CH_3)(C_2H_5)$ 또는 $-OCH_3$인 실란 또는 실록산이 포함된다.

경화하는 동안 매우 신속히 반응하여 액체의 배출을 감소시키는 특히 유효한 가교결합제는 일반식 $R^1Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]$의 3작용성 케톡시모실란과 경화제 총 중량을 기준으로 10 내지 50%의 4작용성 실란 $Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_4$과의 혼합물이다.

상기 단락에서 기술한 케톡시모실란의 바람직한 혼합물을 사용하여 경화반응동안 발포체가 파괴되는 정도는 2 내지 약 10중량%의 연무 실리카 또는 다른 미분 실리카를 발포성 조성물에 혼입시켜 5% 이하로 더 감소시킬 수 있다.

저장하는 동안 안정성을 얻기 위하여, 가교결합제 중에 존재하는 가수분해 가능한 그룹(전술한 일반식에서 X로 표시된다)대발포성 조성을 제조하기 위하여 사용되는 성분중에 존재하는 하이드록실그룹의 몰비는 2 : 1이상이어야 한다. 3 : 1 이상의 몰비가 바람직하다.

전술한 가교결합제는 전형적으로 (A)의 오가노실록산 중합체 부분 100중량부당 약 0.1 내지 약 10중량부 농도로 사용한다.

전술한 바와 같이, 많은 공지된 RTV 가교제에 의해 나타내는 반응성은 바교적 소량의 촉매로 상당히 증가시킬 수 있다. 유용한 촉매에는 무기 및 유기 주석 화합물(예) : 옥토산주석(Ⅰ) 및 디부틸주석 디라레이트) 및 티탄 화합물이 포함된다. (Ⅰ) 가수분해 가능한 그룹으로서, 아미녹시그룹(ONR^2_2)(여기서, R^2는 전술한 바와 같다)을 함유하는 가교결합제는 촉매를 필요로 하지 않으며, (2) 티탄 화합물, 특히 킬레이트 티탄 화합물은 대기 수분이 존재하에 실리콘-결합된 하이드록실 그룹과 실리콘-결합된 알콕시그룹간의 반응에 효과적인 촉매로 적용한다고 알려져 있다.

알콕시실란을 가교결합제로서 사용할 경우, 본 발명의 조성물은 예를 들면, 충(chung)의 미합중국 특허 제4,395,526호(1984. 1. 3)에 기술된 공지된 하이드로실그룹소거제를 임의로 포함할 수 있다.

성분(A)는 오가노실록산 중합체 및 가교결합제는 두가지의 상이한 종류일 수 있다. 또한, 오가노실록산 중합체는 대기수분의 존재하에 서로 반응하여 경화된 중합체를 생성시키는 치환체를 함유할 수 있다. 후자의 예는 말단 이소시아네이트그룹을 함유하는 폴리디메틸실록산이다. 이 중합체는 공지의 합성방법을 사용하여 제조할 수 있다.

기포 안정화제[이후 성분(B)라 칭함]는 구조가 자체 지지되는 정도로 (A)가 경화될 때까지 초기 제조된 기포의 기포구조를 유지시킨다. 본 명세서의 일부를 구성하는 실시예는 안정화제가 본 발명의 조성물에 포함되지 않거나 실리콘-결합된 하이드록실그룹 및 실리콘-결합된 수소원자를 함유하는 제형을 사용하여 제조한 발포체의 밀도를 감소시키는데에 유효한 것으로 전술한 물질로 대치되면, 평균 기포크기가 약 4㎜미만이고 기포농도가 4/직선 ㎝보다 큰 발포체가 생성되지 않음을 보여준다.

기포 안정화제(B)는 수지성 벤젠-가용성 오가노실록산 공중합체로서, 여기에서 반복 단위는 $SiO_{4/2}$단위, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위, 및 4개 이상의 과플루오르화 탄소원자로 이루어지며 전술한 일반식에서 R 및 R″로 나타나는 불소-함유 단위를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 불소-함유 단위 각각은 2개 이상의 연속된 메틸렌($-CH_2-$) 단위에 의해 또는 이에 결합된 산소원자에 의해 불소-함유 탄

소원자에 결합된 실리콘원자 하나 또는 두개를 포함한다. 상기 연속된 단위는 전술한 일반식에서 R로 나타낸 그룹의 일부를 형성한다.

(B)의 불소-함유 단위는 동일하거나 상이하다. 이 단위는 일반평균의 $R_aR_b \cdot SiO_{(4-a-b)/2}$ 또는 $R'' [Si(R')_bO_{(3-b)/2}]_2$를 나타낸다. 상기 일반식에서, R 및 R″는 각각 전술한 바와 같이 1가 및 2가 플루오로화유기 라디칼을 나타내고, R′는 탄소수 1 내지 3의 알킬이고, a는 1 또는 2이며, b는 0, 1 또는 2이고 a와 b의 합은 3이하이다.

4개 이상의 과플루오로화 탄소원자 이외에, R 및 R″는 부분적으로 플루오르화되고/되거나 비플루오르화된 탄소원자를 포함할 수 있다. R 및 R″의 탄소원자는 직쇄, 측쇄 또는 카복실 환 형태로 존재할 수 있다. R 및 R″를 구성하는 플루오르화 탄소원자들은 인접하거나 비플루오르화 탄소원자, 질소, 산소 또는 황과 같은 원자, 또는 카보닐, 아미도, 카보알콕시와 같은 2가 그룹 및 용이하게 가수분해되지 않는 다른 그룹에 의해 따로 따로 존재할 수 있으며 저장하는 동안에 본 발명의 발포성 조성물의 조기경화를 야기하지 않고 대기수분의 존재하에 조성물의 경화를 크게 억제하지 않는다. R 및 R″는 4 내지 20개 이상의 탄소원자를 함유할 수 있지만 4 내지 16개의 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하다.

$(CH_3)SiO_{1/2}$, 불소화 실록산 단위, 및 $SiO_{4/2}$ 단위 및 하이드록실그룹 이외의 추가적인 단위의 상대적 농도는 (B)가 효과적으로 작용할 수 있도록 특정 범위내에 있어야만 한다. 이 한정 범위는 하이드록실-말단화 폴리디메틸실록산의 표면장력 및 이 매질중(B)의 용해도에 미치는 이들의 효과로 나타내는 것이 가장 편리하다.

특히, 25℃에서 점도가 0.08Pa's인 하이드록실-말단화 폴리디메틸실록산중의 (B)용액 10중량%는 25℃에서 표면장력이 2.2×10^{-4} 뉴톤/cm 미만이어야 한다. 또한, 동일한 농도 및 온도에서 이 용액은 광학적으로 투명하거나 상기 용액의 중량을 기준으로 크실렌 100% 이하를 가한 후 광학적으로 투명해져야 한다.

특정 이론에 구애되려는 것은 아니지만, 효과적인 기포 안정화제는 발포성 조성물의 표면 장력을 감소시키고 조성물중에서 제한된 용해성만을 나타내는 것으로 보인다.

용해도가 낮음으로써 안정화제의 적어도 일부가 (A)에 미치는 발포제의 작용에 의해 생성된 기포의 기포구조의 액체-가스 계면에 존재하여 액체-공기 계면에서 표면장력을 감소시키고 경화반응동안 기포의 안정성을 증가시켜준다. 본 기포 안정화제의 점도가 비교적 높기 때문에 기포 벽의 탄성을 증가시키고 또한 액체가 기포구조로부터 배출되는 속도를 감소시켜 경화중 기포에 추가적인 안정성을 부여하는 것으로 생각된다.

$SiO_{4/2}$ 단위 및 (B)중의 실리콘-결합된 하이드록실그룹 이외의 단위대 $SiO_{4/2}$의 몰비는 0.7 : 1 내지 1.1 : 1이다. 수반되는 실시예에 기술된 바람직한 발포성 조성물을 위한 기포 안정화제로서 (B)의 효능을 최대화하기 위하여, 이 비율은 0.7 : 1 내지 0.9 : 1이 바람직하다.

발포성 조성물이 유기주석 촉매를 함유하고/하거나 경화반응의 부생성물로서 산성 물질을 생성시킬 경우, 전술한 일반식의 R 및 R″ 라디칼이 2 이상의 연속된 메틸렌 단위를 통해 실리콘에 결합되어 실리콘-탄소결합을 형성하는 기포 안정화제를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이것이 바람직한 이유는 산 및/또는 유기주석 화합물의 존재하에서 실리콘-산소-탄소결합이 실리콘-탄소결합보다 명백히 더욱 절단되기 쉽기 때문이다.

이러한 절단으로 인해 기포 안정화제로서 (B)성분의 효과가 완전히 상실되거나 상당히 감소되는 것으로 보인다.

상기 기술한 실리콘-함유 단위외에, (B)는 전형적으로 실리콘-결합된 하이드록실그룹 0.2 내지 약 4중량% 이하를 함유한다. 또한, (B)는 $GSiO_{3/2}$ 단위(여기서, G는 직쇄 유기 중합체를 함유하는 하이드록실의 하이드록실그룹으로부터 수소원자를 제거하여 수득한 잔기를 나타낸다) 약 10중량% 이하를 함유할 수 있다. 유용한 유기 중합체에는 알릴 및 신남일 알코올 같은 에틸렌계 불포화 알코올의 단독 중합체, 상기 알코올과 에틸렌계 불포화 탄화수소(예 : 스티렌)의 공중합체, 및 분자당 평균 하나 이상의 말단 하이드록실그룹을 함유하는 폴리에테르 또는 폴리옥시알킬렌 글리콜이 포함된다.

바람직한 중합체에는 스티렌/알릴 알코올 공중합체 및 폴리옥시알킬렌 글리콜(예 : 폴리옥시에틸렌 글리콜)이 포함된다.

(B)의 필요부분은 아니지만, $GSiO_{3/2}$ 단위가 존재하는 것이 바람직한데 이는 $GSiO_{3/2}$ 단위가 존재하지 않는 경우에 필요로 하는 것보다 적은 불소로(B)가 유효한 안정화제로서 작용하도록 하기 때문이다. 대부분의 경우 일반식 GH의 하이드록실-함유 유기 중합체는 (B)를 제조하는데 사용되는 불소-함유 중간체보다 훨씬 저렴하기 때문에 일반적으로 (A)중에서의 (B)의 용해도를 감소시키는데에 필요한 추가의 불소-함유 중간체 대신에 상기 유기 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

불소-함유 탄화수소 라디칼이 2이상의 메틸렌 단위를 통하여 실리콘에 결합된 수지성 공중합체는 트리메틸클로로실란을 (1) 일반식 $RaRb' SiCl$(여기서, a와 b의 합은 3이다)의 불소-함유 실란, (2) 일반식 $R'' [Si(R)_2Cl]_2$의 실란, 또는 (3) 염소원자가 다른 가수분해 가능한 그룹으로 치환된(1) 또는 (2)의 적절한 유도체와 반응시켜 제조할 수 있다. 생성된 플루오로화실란을 다우트(Daubt) 등의 미합중국 특허 제2,676,182호(1954. 4. 20)에 기술된 바와 같이 규산나트륨 수용액과 반응시킨다. 불소-함유 실란과 규산나트륨과의 반응은 미합중국 특허 제3,328,349호(1967. 6. 27)에 기술되어 있다. 렌츠(Lentz) 및 다우트 등의 교시에 따라, 규산나트륨 수용액(예 : 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니에서 판매되는 No. 9 규산나트륨)을 염산 및 이소프로판올의 혼합물에 가하여 적당한 pH로 산성화시킨다. 이어서, 생성된 산성 실리카 하이드로졸을 $RaRb \cdot SiO_{(4-a-b)/2}$ 실록산 단위 공급원[예

: $(R)(CH_3)_2SiOCH_3$ 또는 $(R)(CH_3)_3SiCl$] 및 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위 공급원 [예 : $(CH_3)_3SiCl$]으로 처리할 수 있다. 이 반응체는 먼저 이소프로판올 및 크실렌의 혼합물에 용해시키는 것이 바람직하다.

클로로실란을 사용할 경우, 규산나트륨은 산성화시킬 필요가 없다.

반응을 실질적으로 종결시키는데 필요한 시간동안 가열한 후, 생성된 혼합물을 냉각시키면 수상(이는 버린다) 및 수지성 중합체를 함유하는 비수상으로 분리된다. 비수상을 물로 세척하여 이의 산가를 줄이고, 이소프로필 알코올 같은 수용성 성분을 제거한다. 이러한 방법으로 제조한 수지 공중합체를 물로 세척하여 산의 모두는 아닐지라도 대부분을 제거한다. 생성물은 전형적으로 산가 0.2 내지 2.0을 제공하기에 충분한 산을 갖는다.

(B)를 제조하는데 사용할 수 있는 플루오르화 실란 및 실록산은 공지되어 있거나 공지된 방법을 사용하여 합성할 수 있다. 바람직한 실란의 합성은 수반되는 실시예에 기술되어 있다.

유기용매를 사용하여, 기포 안정화제(B)를 제조할 경우 유기용매는 25℃에서 점도가 약 0.001 내지 약 1Pa's인 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산으로 대체하는 것이 바람직하다.

전술한 $GSiO_{3/2}$ 형태의 반복단위를 공중합체내에 혼입할 필요가 있을 경우, 이는 플루오르화 반응체와 함께 반응혼합물중에 상응하는 하이드록실-함유 중합체 CH를 포함시킴으로써 달성할 수 있다. 적절한 중합체는 전술한 바 있다.

SiO 또는 SiC 결합을 함유하는 기포 안정화제를 제조하는 두번째 방법은 전술한 다우트 등의 특허에 기술된 비플루오르화 수지성 공중합체를 플루오르화 물질과 반응시키는 것을 포함한다. 적절한 공중합체는 실리콘 결합된 하이드록실그룹 0.5 내지 4.0중량% 이외에 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 함유한다. 이 공중합체를 하나 이상의 일반식 $RaRb'SiY_{(4-a-b)}$ 또는 $YSi(R')_2R''(R')_2SiY$(여기서, R, R′, R″, a 및 b는 상기 정의한 바와 같고, Y는 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 다른 가수분해 가능한 그룹이다)의 불소-함유실란, 이들 실란중 어느 하나의 가수분해 생성을 또는 하나 이상의 일반식 $F(CnF_2n)(CH_2)_2OH$(여기서, n의 평균값은 4 내지 20이다)의 불소-함유 알코올과 반응시킨다.

(B)의 바람직한 실시양태에서, 상기 일반식의 R은 $F(CnF_2n)(CH_2)_2Oc$ (여기서, c는 0 또는 1이고, n의 평균값은 4이상이다)을 나타내고, R′ 는 메틸이며, R″ 는

$$-Oc-(CH)_2-(CnF_2n)_2-(CH_2)_2Oc-$$

(여기서, c 및 n은 상기 정의한 바와 같다)를 나타낸다.

R은 동족체 단위의 혼합물(여기에서, n은 4 내지 14의 정수로서 짝수이다)을 나타내는 것이 가장 바람직하다.

상기 일반식의 c가 0인 (B)의 바람직한 실시양태의 화합물을 제조하는데 사용되는 실란의 일반식은 $F(CnF_2n)CH_2CH_2Si(CH_3)dY_{3-d}$ 또는 $Y_{3-d}(CH_3)dSiCH_2CH_2(CnF_2n)CH_2CH_2Si(CH_3)dY_{3-d}$ (여기서, d는 0, 1 또는 2이고, n은 상기에서 정의한 바와 같다)이다. 이들 실란은 일반식 $F(CnF_2n)CH=CH_2$ 또는 $CH_2=CH(CnF_2n)CH=CH_2$의 플루오르화 올레핀을 일반식 $(CH_3)dY_{3-d}SiH$의 실란으로 하이드로실화(hydrosilation)시켜 제조할 수 있다. 플루오르화 올레핀은 단일 화합물이거나 n이 4 내지 14의 정수로서 짝수인 동족체의 혼합물일 수 있다. 하이드로실화 반은 전형적으로 클로로플라틴산 같은 플라티늄-함유 물질 또는 유기 과산화물을 촉매로서 사용하여 150 내지 300℃에서 수행한다. 플루오르화 올레핀의 하이드로실화 반응은 킴 및 피어스(Kim and Pierce)의 미합중국 특허 제3,620,992호(1971. 11. 16)에 기술되어 있다.

c가 1인 바람직한 기포 안정화제 및 이 안정화제를 제조하는 방법은 죠셉 우드워드 케일(Joseph Woodward Keil)의 명의로 출원된 “플리오가노실록산 조성물”이란 명칭의 특허출원에 특허청구되어 있다.

c가 0인 상기 일반식의 바람직한 기포 안정화제는 치-롱리(Chi-Long Lee), 토마스 페이-오이 림(Thomas Fay-oy Lim) 및 안토니 포우프 라이트(Anthony Pope Wright)의 명의로 출원된 “신규 플루오르화 오가노실록산 공중합체”란 명칭의 특허출원에 특허청구되어 있다. 이 안정화제를 제조하는 방법은 토마스 페이-오이 림 및 토마스 포우프 라이트의 명의로 출원된 “신규 플루오르화 오가노실록산 공중합체를 제조하는 방법”이란 명칭의 특허출원에 특허청구되어 있다.

기포 안정화제(B)는 전형적으로 휘발성 발포제(C)의 중량을 제외한, 본 발포성 조성물 0.2 내지 약 25중량%를 차지한다. 이 값은 1 내지 10중량%가 바람직하다.

경화하는 동안 초기 생성된 액체 기포의 구조를 적당히 유지시키는 (B)의 최소농도는 발포성 조성물의 점성, 조성물이 경화되는 속도 및 (B)의 불소 함량을 포함한 여러가지 변수의 함수이다. 플루오르의 함량이 높은 것이 바람직한데, 이는 (B)의 불소함량이 증가하면, 불소와 본 발명의 발포성 조성물의 다른 성분과의 혼화성이 감소되어 조성물이 저장되는 가압용기로부터 조성물이 분배될 때 불소가 생성된 기포를 구성하는 포말(bubble)의 표면으로 이동하는 경향이 높아지기 때문이다. 조성물과 (B)와의 혼화성을 감소시키는 다른 방법은 (B)에 상기 일반식 $GSiO_{3/2}$ 단위를 혼입하는 것이다.

본 발명의 발포성 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 RTV 폴리오가노실록산 조성물에 종래 사용되는 미세분할된 충진제 50중량% 이하를 임의로 함유할 수 있다.

연무 실리카는 발포성 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 20% 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

미세분할된 실리카 충진제는 본 기술분야에서 폴리오가노실록산 조성물의 “크레이프-경하(crepe-hardening)”라고 하는 현상을 방지하기 위하여 전형적으로 유기 또는 유기 실리콘 화합물을 함유하는 비교적 저분자량의 액체 하이드록실로 처리한다. 충진제 입자는 조성물에 가하기 전에 처리하거

나, 조성물중에 성분으로서 적합한 처리 물질을 포함시킴으로써 "동일반응계내에서" 처리할 수 있다. 공지된 충진제 처리제에는 실리콘상에 존재하는 탄화수소그룹이 메틸과 같은 저급 알킬(페닐, 비닐 및 3,3,3-트리플루오로프로필도 포함될 수 있다)인 폴리디오가노실록산 및 하이드록실-함유 실리카가 포함된다.

다른 유용한 충진제에는 촙(Chopped) 및 플록(flocked) 유리섬유 및 화염 취입 유리 미세섬유가 포함된다. 유리섬유는 길이가 약 8mm 미만이고 직경이 약 5×10^{-3} mm 미만인 것이 바람직하다. 직경이 더 큰 섬유를 사용할 수 있지만, 바람직한 섬유만큼 발포성 조성물의 유동성을 변화시키는데에 효과적이 아니다. 또한 섬유가 더 크면 밸브내의 통로를 막음으로써 종래의 에어로졸 밸브를 통한 조성물의 분배를 방해할 수도 있다.

흑색 또는 회색의 발포제가 허용된다면, 유리 또는 다른 형태의 섬유와 함께 또는 대신에 발포성 조성물을 기준으로 카본 블랙 약 30중량% 이하를 가할 수 있다.

유리 섬유 및/또는 카본 블랙과 함께 실리카를 함유하는 조성물은 트리플루오로클로로메탄과 같은 염소화 플루오로탄소 또는 이소부탄 같은 액화 발포제와 함께 사용하면 비설럼프화(nonslumping)된다. 비설럼프화 조성물은 수직 또는 경사진 표면에 분배될 때 별로 유동되지 않는다. 이러한 특성 때문에 본 조성물은 벽과 같은 수직부재, 또는 빌딩 또는 다른 구조물의 천장과 같은 수평 배향부재의 하부 표면의 조인트 또는 다른 빈공간을 충진시키는 데에 사용하기에 아주 적합하다.

본 발명의 발포성 조성물은 발포제(이하 (C)라고 한다)의 작용에 의해 발포체로 전환된다. 발포제는 에어로졸 캔과 같은 가압용기내에 조성물의 다른 성분과 함께 포장된다. 생성된 혼합물을 용기로부터 꺼내면, 이는 대기 수분의 존재하에 수분 내지 수시간에 걸쳐서 딱딱한 탄성중합성 발포체로 경화되는 기포를 생성시킨다.

(C) 성분은 대기압하 25℃에서 가스인 물질일 수 있다. 이소부탄과 같은 몇몇 발포제는 본 조성물을 저장하기 위해 사용되는 압력하에 액화될 수 있고, 액화될 때 상기 조성물과 혼화 및 비반응된다. 질소 및 압축공기 같은 다른 발포제는 조성물이 저장되는 압력에서 가스상이다. 적절한 액화가능 발포제에는 3 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 지방족 탄화수소, 디메틸 에테르, 플루오로카본 및 클로로플루오로카본이 포함된다. 질소, 압축공기, 이산화탄소 및 이소부탄은 비용 및 이용가능성의 기준에서 볼 때 특히 바람직하다. 트리플루오로클로로메탄과 같은 클로로플루오로카본은 액화 가능한 발포제로서 작용하지만 몇몇 국가에서는 생태적 이유 때문에 바람직하지 못한 것으로 간주한다.

(C) 성분은 본 발포성 조성물 총 중량의 약 5 내지 약 85%를 차지할 수 있다. 최적농도범위는 많은 변수에 따르며, 이중 가장 큰 영향을 미치는 것은 발포성 조성물의 점도인 것으로 생각되며, 이는 (A)의 점도 및 실리카의 종류 및 양, 및 존재하는 다른 충진제(들)에 크게 의존한다.

(C)의 최적농도는 경화하는 동안의 기포의 안정성, 조성물이 저장되는 용기로부터 조성물의 충분히 빠른 배출속도, 및 비교적 저밀도의 경화된 발포체간의 최적균형을 제공하는 농도이다.

(C)의 농도가 너무 높으면 초기 기포의 셀 구조가 파괴될 수 있고, 반면에 농도가 너무 낮으면 허용될 수 없는 높은 수준까지 발포체 밀도가 증가될 수 있다고 생각된다.

조성물의 점도가 매우 높고/높거나 가압 용기의 밸브를 통한 조성물의 유동을 방해하는 충진제를 함유할 경우, 2-격실 캔의 한 격실(오직 이 격실에만 조성물을 분배시키기 위한 밸브가 장치되어 있다)내에 발포제를 포함시켜 전체 조성물을 포장하는 것이 바람직할 수 있다. 두번째 격실은 유연한 용기의 벽 또는 피스톤에 의해 첫번째 구획과 분리되며 발포제와 동 조성무이거나 이 보다 휘발성이 강한 물질일 수 있는 추진제를 함유한다. 이 추진제는 발포제만을 사용하여 얻을 수 있는 속도보다 더 빠른 속도로 가압용기로부터 발포성 조성물을 분배시키는데 필요한 추가의 압력을 제공한다. 2격실 에어로졸 캔은 본 기술분야에 공지되어 있다.

다른 조건이 모두 같다면, 본 발명의 발포성 조성물이 가압용기로부터 분산될 수 있는 최대속도 및 액체물질이 발포체의 경화동안 배출되는 속도는 회전 스핀들형 점도계를 사용하여 측정하는 발포성 조성물의 점성에 반비례한다. 바람직한 점도계는 브록필드(Brookfield) 점도계이다. 유용한 발포체를 수득하기 위하여, 조성물의 점성은 발포체 (C)의 부재하에 측정시 25℃에서 0.5 내지 500Pa's가 되어야 한다. 발포체의 부재하에 발포성 조성물의 점도가 25° 에서 1 내지 100Pa's일 경우 과량의 발포제 없이도 비교적 빠른 분배속도 및 경화중 생성된 기포 구조의 안정성의 최적 조합이 달성된다.

본 발명의 발포성 조성물은 사용되는 발포제 및 추진제가 분출하는 압력을 견딜 수 있는 방수 용기(예 : 에어로졸 캔)중에서 사실상 무수 조건하에 상기의 (A), (B) 및 (C) 성분을 전술한 임의의 첨가제와 함께 포장하여 제조할 수 있다.

발포성 조성물을 포장하는데에 사용되는 가압 용기에는 유용한 발포제를 생성시킬 수 있는 충분히 빠른 속도로 조성물이 배출될 수 있게 하는 충분한 직경을 가는 조성물 유동 통로를 포함하는 밸브가 장치되어 있다.

조성물을 수 일 또는 수 주에 걸쳐서 조금씩 분배해야 할 경우, 대기 수분에 노출되는 분무 헤드 및 밸브내의 통로는 통로중에 남아 있는 발포성 조성물이 대기 수분과 접촉하여 경화되는 것을 최소화시키기 위하여 밀봉할 수 있어야 한다. 또한, 통로는 와이어 또는 탐침 같은 기계적인 수단으로 경화된 물질의 제거를 용이하게 하기 위하여 직경이 충분한 것이 바람직하다.

밸브는 거품 크림과 같은 비교적 점도가 높은 발포성 물질을 분배시키는 용도에 추천되는 토글(toggle)형태인 것이 바람직하다. 배출 튜브와 밸브 본체는 단일한 탄성중합체 부재로 결합하여 용기의 개구부에 끼워 넣는 것이 가장 바람직하다. 밸브 본체의 하나 이상의 개구부는 일반적으로 시트와 접촉하여 폐쇄된다. 손가락으로 눌러 배출 튜브를 옮기면 밸브 본체중의 개구부가 시트로부터

이동됨으로써 가압용기의 내용물이 밸브 본체로 흘러 들어간 다음 배출 튜브를 통과한다.

밸브 본체 및 분무 헤드가 서로 분리된 단위이고 밸브에 스프링 장전 피스톤이 장치된 에어로졸 밸브는 비충진된 발포성 조성물 및 실리카 같은 미세분할된 충진제를 함유하는 조성물에 사용하기 적합하다.

이러한 제조방법중 한가지에 따라서, (A)의 중합체 부분, 기포 안정화제 (B) 및 임의의 첨가제(예 : 안료, 접착 촉진제 및 난연제)를 균질 블렌딩한 후, (A)의 가교결합제 부분 및 경화촉매와 합하여 블렌딩한다.

이 조작은 상기 성분과 대기 수분간의 접촉을 피하는 조건하에 수행하는 것이 바람직하다. 이어서, 생성된 조성물을 분배 밸브가 장치된 가압용기(예 : 에어로졸 캔)에 넣는다. 이어서, 필요한 양의 발포제(C)를 일반적으로 분산 밸브를 통하여 적절한 방법으로 용기에 넣고, 용기를 진탕시켜 조성물에 발포제를 균질하게 분산시킨다. 다른 방법으로, 밸브 조립체를 크림프시켜(crimp) 자리잡게 하기 전에 발포제를 용기와 밸브 조립체 사이에 도입할 수 있다. 가압 용기내로 이소부탄 및 질소 같은 추진제와 함께 수분-민감 물질을 포장시켜 넣는 장치 및 방법은 본 분야에 널리 공지되어 있는 것으로서 본 발명의 일부분을 구성하지 않는다.

발포성 조성물의 저장이 필요없는 발포체의 대규모 제조의 경우, 임의의 다른 비휘발성 성분과 함께 (A) 및 (B)의 혼합물을 한 용기로부터 분배시키고, 가스 또 액화 발포제(C)를 가압 저장용기로부터 분배시킨다. 성분을 적절한 혼합 헤드에서 합하여 생성된 발포체를 목적한 장소에 분배시킨다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 발포성 조성물은 대기 수분이 없는 내압 용기에 저장될 경우 6개월 이상이 지나도 안정하다. 이러한 용기로부터 분배될 때, 조성물은 발포제(C)의 작용에 의하여 액체 기포로 전환된다. 수분에 걸쳐서, 자체 지지 발포체는 대기수분의 존재하에 (A)의 가교결합제 부분과 중합체의 반응에 의하여 생성된다. 이 기간동안, 기포 안정제(B)는 기포 구조의 붕괴 및 액체 물질의 배출을 최소화한다.

본 발명의 조성물을 사용하여 제조된 경화 발포체는 전형적으로 독립 기포 형태이다. 실리카 또는 다른 충진제를 함유하지 않는 조성물의 밀도는 전형적으로 0.20 내지 약 0.55g/㎤이다. 발포체중 기포의 크기는 전형적으로 직경이 4㎜미만이다. 기포의 크기는 0.2 내지 2㎜가 바람직하며, 기포 농도는 전형적으로 4/직선 ㎝ 이상이다.

본 발포체는 저밀도 물질중에서의 RTV 폴리오가노실록산 탄성중합체의 독특한 성질을 이용하는 것이 바람직한 많은 응용분야에서 사용할 수 있다. 상응하는 비기포 탄성중합체에 비해 발포체의 밀도가 낮으면 동일한 중량의 물질로 더 큰 지역을 덮을 수 있다. 추가적인 이점은 발포체의 독립 기포 구조에 의해 제공되는 절연특성이다.

바람직한 기포 안정화제를 함유하는 조성물이 가압 용기내에서 안정하에 존재할 수 있기 때문에 에어로졸 용기와 같은 단일 휴대용 포장내에 발포체를 생성시키는데 필요한 모든 성분을 합해 놓을 수 있다. 이어서, 개별 성분을 적용장소에 운반하여 이들 성분을 필요량으로 혼합하여 균질한 조성물을 제조한 후, 발포체를 생성시킬 필요없이 포장을 바로 적용 장소에 운방하여 사용할 수 있다. 이는 비교적 소량의 발포체를 비교적 장시간에 걸쳐서 분배시킬 경우 특히 유리하다.

하기 실시예는 본 발명의 발포성 조성물의 바람직한 실시양태를 나타내며, 수반되는 특허청구의 범위를 제한하는 것은 아니다. 달리 명시하지 않는한 모든부와 %는 중량을 기준으로 한다.

[실시예 1]

(1) 점도가 2Pa's인 제1하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 및 점도가 0.08Pa's인 제2하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산(여기서, 두 폴리디메틸실록산은 수분반응성 가교결합제에 의해 경화될 수 있다)을 2 : 1의 중량비로 함유하는 혼합물, (2) 메틸트리메톡시실란, (3) 가교결합 촉매로서 디이소프로폭시디에틸아세토아세테이토 티탄, (4) 발포제로서 이소부탄, (5) 미합중국 델라웨어 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니사가 Zonyl ® BA 플루오로알코올로서 시판하는 일반식 $F(CF_2)nCH_2CH_2OH$(여기서, n의 평균 값은 8이다)의 플르오르화 알코올의 혼합물을 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위(몰비는=0.7 : 1), 및 실리콘-결합된 하이드록실그룹 약3중량%를 함유하는, 다우트와 타일러(Tyler)의 미합중국 특허 제2,676,182호에 기술된 종류의 오가노실록산 공중합체와 반응시켜 수득한 기포안정화제의 트리메틸실록시 말단차단된 플리디메틸실록산 중 용액 50%, 및 (6) 미합중국 미시간주 아드리안 소재의 SWS Silicones사 Silgan ® H-622로서 시판하는 하이드록실-함유 액체 디메틸실록산 그라프트 공중합체를 사용하여, 25℃에서 0.5 내지 500Pa's인 발포성 조성물을 제조한다.

이성질 크실렌중 71중량% 용액으로서 전술한 오가노실록산 공중합체 319분, 이성질 크실렌 169부 및 수산화 칼륨의 알코올성 용액 3중량부를 합하여 기포 안정화제를 제조한다. 생성된 혼합물을 환류 콘덴서 및 딘스타크(Dean Stark) 장치가 부착된 반응용기에서 비등점에서 약 5분간 가열시키고, 25중량부의 용해된 Zonyl BA 플루오로알코올을 반응혼합물에 조금씩 서서히 가한 다음, 혼합물을 비등점에서 2시간동안 가열한다.

생성된 용액을 60℃로 냉각시키고, 고체 이산화탄소를 서서히 가하여 반응혼합물을 중화시킨다. 약 16시간동안 그대로 방치한 후, 점도가 0.01Pa's인 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산 235중량부를 가하고, 감압하에 증류시켜 크실렌 및 기타 휘발성 물질을 제거한다. 최종용액은 폴리디메틸실록산중에 반응생성물 50중량%를 함유한다.

기포 안정화제에는 일반식 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$의 반복단위, $SiO_{4/2}$ 및 평균일반식 $F(CF_2)_3CH_2CH_2OSiO_{3/2}$의 불소-함유 단위가 포함된다. 25℃에서 점도가 0.08Pa's인 하이드록실-말단차단된 폴리디메틸실록산중 기

포 안정화제 용액 10중량%가 나타내는 표면장력은 25℃에서 측정시 2.2×10^{-4}뉴톤/cm미만이다.

측정한 7가지 조성물 각각중 성분(1) 내지 (6)의 각각의 농도를 하기 표 1에 기재한다. 측정한 조성물중의 하나인 (G)에는 조성물의 경화시간에 대한 성분의 효과를 측정하기 위하여 성분(6)을 함유시키지 않는다.

(1)과 (6) 성분의 균질한 혼합물을 Sem Kit® 튜브(Semco, Inc., Division of Products Research and chemical Corp., Glendale, CA에서 시판)에 넣는다.

이 장치는 폴리에틸렌으로 제조한 실린더이며, 코오킹제를 포장하는데 통상적으로 사용되는 튜브와 비슷하고, 대기수분의 배제하에 물질을 가하고 튜브의 내용물을 교반하는 장치를 포함한다.

(1) 및 (6) 성분의 혼합물을 탈기시킨 후, (2) 및 (5)를 가하고 튜브의 뒤에 뚜껑을 덮는다.
이어서, 주사기를 사용하여 (3) 성분 극미량을 도입하고, 생성된 제형을 3분간 혼합하고, 혼합물을 대기 수분과 접촉되지 않게 종래의 일-격실 에어로졸 캔에 옮긴다. 이 제형은 25℃에서 0.5 내지 500Pa's의 점도를 나타낸다. 이어서, 밸브 조립체를 캔위에 놓고 캔의 내용물을 약 2.7kPa의 부(negative) 게이지 압하에 약 2초간 방치한 후, 밸브 조립체를 크립프시켜 캔에 결합시킨다.
이어서, 밸브를 통하여 액화 이소부탄(4)을 도입하고, 캔을 손으로 1분간 흔들어 조성물에 발포제를 균일하게 분산시킨다. 사용하는 밸브 조립체는 뉴만 그린사(Newman Green, Inc.) 제품인 R-70-118형 밸브 및 182-125형 분무헤드로 구성된다.

분무헤드는 에어로졸-형 소화기에 사용하기 적합한 종류이다.

캔의 내용물을 깊이가 약 1.3cm인 작은 유리 화장품병에 넣어 발포체를 제조한다. 발포체가 경화될 때, 공지 용량의 샘플을 꺼내어 무게를 달아 밀도를 측정한다. mm 눈금자를 사용하여 평균 기포 크기를 목측한다. 각각의 제형에 대한 밀도 및 평균 기포크기를 발포체가 1) 표면상의 필름 [스킨-오버타임(skin-over time) 또는 SOT라 칭함], 2) 불접착성(tack-free) 표면(택-프리 타임 또는 TFT라 칭함)으로 되는데 소요되는 시간(분)과 함께 측정한다. 샘플병에 존재하는 비기포 경화된 고무에 대한 경화된 발포체의 양은 “발포체%”라 한다.

7개의 발포체중 모든 기포는 직경이 4mm미만이고, 기포 농도는 4/직선 cm 이상이다.

[실시예 2]

본 실시예는 가수분해 가능한 그룹으로서 아세톡시, 메톡시 또는 N,N-디메틸아미녹시를 함유하는 가교결합제를 사용하여 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기 실시예 1에서 기술한 공정으로 발포제의 부재하에 25℃에서 점성이 0.5 내지 500Pa's인 발포성 조성물을 제조하고, 에어로졸 분무캔에 포장시킨다. 이 조성물은 실시예 1의 2가지 디메틸실록산 단독중합체(25℃에서 점성이 2 및 0.08Pa's, 이하 각각 중합체 I 및 II라고 함), 실시예 1의 기포안정화제 2.0 또는 2.2부, 이소부탄 9.0 또는 12부 및 (A), (B) 또는 (C)라고 하는 수분 반응성 가교제 조성물을 함유한다. 조성물(A)는 가교결합제로서 비닐트리아세톡시 실란 9.0부 및 경화촉매로서 디부틸주석 디라우레이트 0.5부를 함유하고, 조성물(B)는 가교결합제로서 메틸트리메톡시실란 5.2부 및 경화 촉매로서 디이소프로폭시디에틸아세토아세테이토 티탄 1.7부를 함유하며, 조성물(C)는 일반식 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3[Si(CH_3)(ONEt_2)O]_5Si(CH_3)_3$ (여기서, Et는 에틸을 나타낸다)의 실란 11.1부를 함유한다. 각각의 조성물중에 존재하는 전술한 2가지 중합체, 기포 안정화제 및 이소부탄의 양(부로 나타냄)은 하기표 3에 기재한다. 경화된 생성물 중에 존재하는 경화된 발포체의 밀도와 기포 크기 및 기포물질의 용적%는 표 4에 기재한다.

3종의 가교제 조성물에서 밀도 및 기포 크기가 본 발명의 조성물을 사용하여 제조한 발포체에 대해 전술한 범위내에 있는 유용한 발포체가 수득된다.

상기 실시예 1 및 2의 조성물중에 존재하는 기포 안정화제는 플루오르화 알코올을 실리콘-결합된 하이드록실 그룹 이외에 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 함유하는 벤젠-가용성 오가노실록산 공중합체와 반응시켜 제조한다. 전술한 바와 같이, 이러한 형태의 기포 안정화제에서 불소-함유부분은 산소원자에 의하여 실리콘에 결합된다. 이러한 형태의 기포 안정화제를 함유하는 발포성 조성물은 산성 매질중에서 또는 유기주석 화합물의 존재하에 우수한 저장안정성을 나타내지 않기 때문에 제조된 후 1일 또는 2일내에 사용해야만 한다. 발포성 조성물을 이러한 조건하에 1일 또는 2일 이상 용기에 저장한 후 분배시켜 발포체를 생성시킬 경우, 하기 실시예 3에 기술된 종류의 기포 안정화제를 사용하는 것이 바람직하다.

[실시예 3]

본 실시예는 4종이 상이한 기포 안정화제(이들 각각은 탄소 원자에 의해 실리콘에 결합된 플루오르화 탄화수소 라디칼을 갖는다)를 함유하는 본 발명의 조성물을 사용하여 폴리오가노실록산 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이성질 크실렌중 75% 용액으로서 상기 실시예 1의 오가노실록산 공중합체를 일반식 $F(CF_2)_n CH_2CH_2Si(CH_3)_m Cl_{3-m}$의 동족체 플루오르실란의 3가지 혼합물중 하나와 반응시켜 기포안정화제를 제조한다. 각각의 안정화제에서, n은 6, 8, 10 및 12의 조합을 나타낸다. m의 값은 특정 안정화제에 따라서 0, 1 또는 2이다.

오가노실록산 공중합체는 겔 투과 크로마토그라피로 측정한 바, 분자량이 4200이고, 하이드록실그룹을 3.1중량% 함유한다.

일반식 $F(CF_2)_n CH=CH_2$의 플루오로올레핀의 혼합물을 일반식 $H(CH_3)mSiCl_{(3-m)}$ (여기서, m은 0, 1 또는

2이다)의 3가지 실란중 하나와 반응시켜 동족체 플루오로실란의 혼합물을 제조한다.

4종의 안정화제중 각각의 제조방법을 하기에 상세히 기술한다.

[안정화제 A-F(CF_2)n $CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$과 오가노실록산 공중합체(몰비 1 : 1)의 반응생성물]

이. 아이. 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니로부터 구입한 F(CF_2)n CH=CH_2 샘플을 감압하에 증류하여 동족체의 혼합물을 수득한다. 여러가지 분자중, 상기 일반식의 n은 6, 8, 10 또는 12의 값을 갖는다. 증기상 크로마토그램으로 측정한 증류들의 평균 분자량은 422g/mol이다. 42.2%의 증류물을 밀봉된 유리 튜브중에서 12.3%의 디메틸클로로실란 및 4방울의 클로로플라틴산의 이소프로판올 용액(플루오르화 올레핀 1몰당 1×10^{-4} 몰의 플라티늄에 상응)과 반응시킨다. 튜브를 110℃에서 20시간 동안 가열하여 플루오로화 실란을 수득한다.

87.7g의 플루오로올레핀, 28.3g의 디메틸클로로실란 및 20방울의 클로로플라틴산 용액을 사용하여 동일한 플루오르화 실란의 두번째 샘플을 유사한 방법으로 제조한다. 이 경우, 반응혼합물을 110℃에서 2일간 가열한다. 실란의 두가지 샘플을 합하여 감압하에 증류시킨다. 2.9kPa의 압력을 92℃에서 0.26kPa의 압력으로 122℃까지 비등시킨 증류물을 합하여 증기상 크로마토그라피로 분석한다. 이는 비반응된 올레핀 약 19중량%를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 실란부분의 평균 분자량은 1몰당 522.8g으로 계산된다. 34.1mmol에 해당하는 증류물 22.0g을 실시예 1에 기술된 75중량% 오가노실록산 공중합체 용액 200g(35.7mmol), 트리플루오로메탄설폰산 0.21g 및 톨루엔 200g과 합한다.

생성된 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 가열하고, 100g을 제거한 다음, 0.13%의 중탄산나트륨을 사용하여 중화시킨다. 이어서, 25℃에서 점도가 0.02Pa's인 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산 40g을 가하고, 혼합물이 100℃가 될 때까지 기계진공 펌프를 사용하여 만든 감압하에 반응혼합물을 가열시켜 휘발성 물질을 제거한다. 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산중 플루오르화 오가노실록산 공중합체의 50중량% 용액을 주로 이루어진 잔사를 안정화제로서 사용한다.

[안정화제 B-F(CF_2)n $CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$와 오가노실록산 중합체(몰비 1 : 1)와의 반응생성물]

F(CF_2)n CH=CH_2 동족체의 혼합물을 안정화제 A에 대해 상기 공정에서 기술한 바와 같이 증류시킨다. 이어서, 증류된 올레핀을 아연 분말 8중량%와 합하여 약 80℃에서 1시간 동안 가열하고, 액체부분을 감압하에 증류시킨다. 8.4kPa으로 54℃에서 4.7kPa으로 120℃까지 비등시킨 분획을 합하여 증기상 크로마토그라피로 분석한다. 이 분획은 F(CF_2)$_6$ CH=CH_2 34중량%, F(CF_2)$_8$ CH=CH_2 37중량%, F(CF_2)$_{10}$ CH=CH_2 22중량% 및 F(CF_2)$_{12}$ CH=CH_2 4중량%를 함유하는 것으로 밝혀졌다.

분획의 평균 분자량은 442이다.

상기 분획 64.5g씩 3부분을 안정화제 A에 대해 기술한 200㎕의 클로로플라틴산 용액의 존재하에 밀봉 튜브중에서 23g의 메틸디클로로실란과 각각 반응시킨다. 밀봉된 튜브를 115℃에서 5시간 동안 가열한다. 생성물을 합하여 감압하에 증류한다. 2.9kPa으로 71℃에서 0.133kPa으로 150℃까지 비등시킨 분획을 합하여 증기상 크로마토그라피로 분석한다. 분획은 반응물을 기준으로 수율이 86%가 되며 544g/mol의 평균분자량을 나타낸다.

이 분획은 n이 6인 F(CF_2)n $CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 동족체 38%, n이 8인 동족체 35%, n이 10인 동족체 19% 및 n이 12인 동족체 4%를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 계산된 분자량을 기준으로 35.8mmol에 해당하는 상기 분획 20.4g을 안정화제 A를 제조하는 상기 공정에서 기술한 바와 같이 100g의 톨루엔 및 0.1g의 트리플루오로메탄 설폰산의 존재하에 200g(35.7mmol)의 오가노실록산 공중합체 용액과 반응시킨다. 0.02Pa's의 점도를 나타내는 50g의 폴리디메틸실록산 및 3.0g의 중탄산나트륨을 사용하여 최종 안정화제 B를 50중량% 용액으로 수득한다.

[안정화제 C-F(CF_2)n $CH_2CH_2Si(Me)Cl_2$와 오가노실록산 공중합체(몰비 3 : 1)의 반응생성물]

안정화제 B에 대해서 기술한 것과 동일한 공정 및 반응물을 이용하여 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산중 50중량% 용액으로서 안정화제 C를 제조한다.

유일한 차이점은 일반식 F(CF_2)n $CH_2CH_2Si(Me)Cl_2$ (여기서, n은 전술한 바와 같다)의 플루오르화실란의 혼합물 61.2g(107mmol)을 200g의 오가노실록산 공중합체 용액과 반응시키는 것이다.

[안정화제 D-F(CF_2)n $CH_2CH_2SiCl_3$와 오가노실록산 공중합체(몰비 1 : 1)와의 반응생성물]

안정화제 B에 사용되는 64.5g(0.15mmol)의 플루오로올레핀 혼합물을 24.4g(0.18mmol)의 트리클로로실란 및 200㎕의 클로로플라틴산 용액과 반응시켜 상기 안정화제에 대해서 전술한 바와 같이 플루오르화실란 F(CF_2)n $CH_2CH_2SiCl_3$의 샘플을 2회에 걸쳐 수득한다. 밀봉된 튜브를 115℃에서 16시간 동안 가열한다. 2회에 걸쳐 수득한 생성물을 합하여 감압하에 증류한다.

2.9kPa으로 71℃에서 0.13kPa으로 135℃까지 비등시킨 분획을 수집하여 증기상 크로마토그라피로 분석한다.

증류물은 출발반응물을 기준을 83%의 수율을 나타내며, 573g/mol의 평균분자량을 나타낸다. 증류물의 샘플 20.4g(35.6mmol)을 안정화제 A, B 및 C를 제조하는데 사용되는 200g(35.7mmol)의 오가노실록산 공중합체, 100g의 톨루엔 및 0.1g의 트리플루오로메탄 설폰산과 반응시킨다. 반응을 수행하고 생성물을 분리하여 안정화제 50중량% 용액을 수득하는 공정은 안정화제 B에 대해 전술한 바 있다.

안정화제 A, B, C 및 D 각각은 일반식 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$의 반복단위, $SiO_{4/2}$ 및 일반식 RaRb′ $SiO_{(4-a-b)/2}$ [여기서, R은 F(CF_2)n CH_2CH_2-이고, R′ 는 메틸이며, a는 1이고, b는 안정화제 A의 경우 2이고, 안정화

제 B의 경우 1이며, 안정화제 C 및 D의 경우 0이며, n의 평균값은 모든 안정화제에 대해 8이다]의 불소-함유 단위를 함유한다.

안정화제 A, B, C 및 D 모두는 폴리디메틸실록산 중의 안정화제의 농도가 10중량%일 때 25℃에서 점도가 0.08Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산이 나타내는 표면장력을 2.2×10^{-4} 뉴톤/cm 미만으로 감소시킨다. 모든 10% 용액은 크실렌을 가하지 않아도 투명하다.

실시예 1에 기술된 공정을 이용하여, 상기 기포 안정화제 A 내지 D 각각은 하기성분을 함유하는 유동성, 발포성 조성물에 개별적으로 혼입시킨다 : 점성이 15Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부, $CH_3Si[OB=C(CH_3)C_2H_5]_3$ 5부, 상기 기술한 기포 안정화제 A, B, C 또는 D 5부, 디부틸주석 디라우레이트 0.2부 및 발포제로서 이소부탄 15부.

성분을 혼합하여 토글작용 밸브(Rockwell Corporation이 제조한 R6F형)가 장치된 입격실 에어로졸 용기에서 포장한다. 실시예 1에서 기술한 바와같이 각각의 조성물을 분배시켜 발포체를 제조한다. 발포체가 경화중 파괴되는 정도, 경화된 발포체중의 밀도 및 기포크기, 및 경화된 발포체중에 존재하는 비기포 고무층의 용적%를 표 5에 기재한다. 발포제를 가하기 전 각 조성물의 점도는 25℃에서 0.5 내지 500Pa's이다. 경화중 나타내는 파괴%는 [(최초 발포체 높이)/최초 발포체 높이]×100을 이용하여 계산한다. 상기의 경화된 모든 발포체중의 기포의 농도는 4/직선 cm보다 크다.

[실시예 4]

본 실시예는 3종의 상이한 수분 반응성 가교결합제, 즉 (1) 메틸트리아세톡시실란과 에틸트리아세톡시실란의 1 : 1 중량비 혼합물, (2) 메틸트리메톡시실란 및 (3) 일반식 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3[Si(CH_3)(ONEt_2)O]_5Si(CH_3)_3$ (여기서, Et는 $-C_2H_5$를 나타낸다)의 실록산을 함유하는 발포성 조성물중 바람직한 기포 안정화제의 유용성에 관한 것이다. 가교결합제(1)은 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부당 5부를 사용하여, (1)의 중량을 기준으로 10%의 디부틸주석 디라우레이트와 함께 사용하고 ; 가교결합제(2)는 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부당 5.2부를 사용하며, (2)의 중량을 기준으로 31%의 디이소프로폭시 디에틸아세트아세테이토티탄과 함께 사용한다. 가교결합제(3)은 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부당 9부를 사용하며, 경화촉매를 필요로 하지 않는다.

전술한 가교결합제 및 촉매 이외에, 각각의 발포성 조성물은 또한 25℃에서 점도가 15Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부, 기포안정화제 5부 및 이소부탄 9부를 함유한다. 발포제의 부재하에 각 조성물의 점도는 25℃에서 0.5 내지 50Pa's이다.

기포 안정화제는 안정화제 C에 대해 전술한 실시예 3에서 기술한 바와같이 제조하고, 발포성 조성물은 전술한 실시예 1에서 기술한 바와 같이 제조하여 에어로졸 캔에 포장한다. 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산과 기포안정화제의 혼합물을 Sem Kit ® 튜브내에서 탈기시키고, 가교결합제 및 임의의 촉매를 가한다. 발포제를 도입하고 발포체를 분배 및 측정하는 방법은 실시예 1에 기술되어 있다. 에어로졸 밸브는 상기 실시예 3에서 기술한 토글 형태이다.

경화된 발포체의 밀도, 평균 기포크기를 하기 표에 기재한다.

가교결합제	밀도(g/cc)	평균기포크기(mm)	기포크기의 범위(mm)
1	0.35	0.3	0.1-1.2
2	0.29	0.3	0.1-1.1
3	0.53	0.4	0.1-1.0

에어로졸 캔에 5주간 저장한 후, 3가지 조성물 모두는 95 내지 100%의 발포체를 생성시킨다.

모든 발포체는 4/직선 cm이상의 기포 농도를 나타낸다.

[실시예 5]

본 실시예는 본 기포 안정화제중 하나를 오가노실록산 공중합체 또는 플루오르화 알코올로 대치시켰을 때 수득되는 비교적 큰 기포 크기 및 낮은 기포 농도에 관한 것이다. 두 물질은 본 안정화제를 제조하는 중간체로서 사용할 수 있고, 실리콘-결합된 하이드록실그룹을 함유하는 오가노실리콘 물질을 실리콘-결합된 수소원자를 함유하는 물질과 반응시켜 수득한 폴리오가노실록산 발포체의 밀도는 감소시키는데에 유용하다고 선행기술에 기술되어 있다.

하기 성분으로 상기 실시예 1에서 기술한 공정을 사용하여 발포성 조성물을 제조하여 토글형 밸브가 장치된 에어로졸 캔에 포장한다 : 25℃에서 점성이 15.2Pa's인 하이드록-말단화 폴리디메틸실록산 90부, Silgan® H622(실시예 1에 기재) 10부, 안정화제 캔디데이트(candidate) 0 내지 5부, $CH_3Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 5부, 디부틸주석 디라우레이트 0.2부, 액화 이소부탄 12부, 상기 조성물 각각은 발포체를 가하기 전에 25℃에서 0.5 내지 500Pa's의 점도를 갖는다.

측정된 3종의 기포 안정화제 캔디데이트는 (1) 실시예 1의 제형에 사용되는 안정화제를 제조하는데 사용되는 비플루오르화 오가노실록산 공중합체, (2) 실시예 1의 안정화제를 제조하는데 사용되는 플루오로알코올(Zonyl® BA), 및 (3) 본 발명의 안정화제이다.

촉매로서 이소프로판올중 클로로플라틴산 용액을 사용하여 150℃에서 69시간 동안 밀봉된 튜브에서 일반식 $F(CF_2)_8CH=CH_2$의 플루오로화 올레핀을 화학양론적으로 약 15% 과량의 $MeHSiCl_2$와 반응시켜 안정화제(3)을 제조한다. 촉매의 양은 올레핀 1g당 폴리티늄 3.3×10^{-4} g의 상당한다. 반응혼합물로부터

증류시킨 후, 생성된 실란 146g(0.27mole)을 반응매질로서 250g의 톨루엔 및 촉매로서 0.25g의 트리플루오로메탄설폰산을 사용하여 실시예 1의 504g(0.09mole)의 오가노실록산 공중합체와 3 : 1의 몰비로 반응시킨다. 공중합체의 분자량은 4200이다.

반응혼합물을 60 내지 70℃에서 1시간 동안 가열시키고, 반응혼합물을 중탄산 나트륨으로 중화시킨 다음, 25℃에서 점도가 0.02Pa's인 500g의 액체 트리메틸실록시 말단화 폴리디메틸실록산과 합한다. 여과하여 고체물질을 제거한 후, 톨루엔을 포함한 휘발성 물질을 감압하에 제거하여 폴리디메틸실록산중 안정화 50중량% 용액을 수득한다.

모든 안정화제 캔디데이트를 25℃에서 점도가 0.02Pa's인 트리메틸실록시-말단화 폴리디메틸실록산중 50중량% 용액으로서 발포성 조성물에 가한다.

안정화제 캔디데이트가 없는 발포성 조성물을 대조용으로 측정한다. 측정한 발포성 조성물로부터 수득한 발포체의 기포농도, 평균 기포크기 및 밀도를 표 6에 기재한다.

표 3의 자료는 본 발명의 안정화제를 사용하여 수득한 경화된 발포체는 다른 발포체에 비해 10가지 이상의 요인에 의해 가장 작은 기포크기 및 가장 높은 기포농도를 나타냄을 보여준다.

폴리오가노실록산 발포체의 밀도를 감소시키는데에 유효하다고 본 기술분야에 첨가제를 함유하는 대조발포체중, 오가노실록산 공중합체를 함유하는 발포체는 기포 크기 및 기포 분포에 대해 대조용보다 품질이 떨어진다. 기포 안정화제로서 플루오르화 알코올을 사용하여 제조한 발포체의 기포 농도는 대조용보다 약간 더 높다(2.2 기포/cm 대 1.4 기포/cm <대조용>).

[실시예 6]

본 실시예는 선행기술 조성물에서 요구되는 충진제에 의해 부여되는 밀도를 보정한다해도, 본 발명의 조성물을 사용하여 수득한 생성물을 특징짓는 밀도범위를 나타내는 발포체는 선행기술의 발포성 조성물을 사용하여 제조할 수 없음을 명백히 보여준다.

전술한 독일연방공화국 공개공보 제2,911,971호의 실시예에 기술된 성분을 사용하여 발포성 조성물을 제조한다. 구체적으로, 25℃에서 점도가 약 50Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 30.9부, 25℃에서 점도가 1Pa's인 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산 11부, 상표명 카멜 화이트(Camel White)하에 시판되는 미세분할 탄산칼슘 50부 및 연무 실리카 4부를 혼합하여 3를 고무 가공 분쇄기상에 한번 통과시킨다. 생성된 혼합물을 Sem Kit® 튜브에 넣고, 탈기시킨 후, 4.09부의 $CH_3Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 및 0.004부의 디부틸주석 디라우레이트와 합하여 균질한 조성물을 생성시킨다. 이 조성물을 두께가 0.152mm인 폴리에틸렌 필름으로 제조한 백에 넣는다. 이어서, 백을 불형 에어로졸 밸브에 조립하고 조립체를 에어로졸 캔에 결합시킨다. 이소부탄/프로판 혼합물(80/20 중량비) 29부를 캔의 벽과 백사이의 공간에 넣는다. 이어서, 캔을 보관하고 발포체를 2주 및 3주후에 분배시킨다.

충진제를 함유하지 않는 상기 실시예 1 내지 4에 기술된 발포체와 비교하기 위하여, 본 실시예의 비교조성물로부터 수득한 발포체의 실제 밀도값은 탄산칼슘 충진제에 의해 부여되는 중량을 상쇄하기 위하여 0.29g/cc 감소시킨다. 이러한 상쇄후에도, 발포체의 밀도는 0.62g/cc이며, 이는 상기 실시예 3에서의 최고치의 11/2배이다.

[실시예 7]

본 실시예는 발포제로서 질소를 사용하여 본 발명의 조성물로부터 발포체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 실시예 5에 기술된 중합체의 종류 및 양, 경화제 및 경화 촉매를 사용하고 실시예 1에서 기술된 방법을 이용하여 발포체의 부재하에 25℃에서 점도가 0.5 내지 500Pa's인 발포성 조성물을 제조하고, 포장하여 분배시키고 경화시킨다. 이 경우, 안정화제는 실시예 3의 안정화제 C 5부이고 발포제는 897kPa의 압력하의 질소이며 에어로졸 캔은 토글형 밸브가 장치되어 있다. 경화된 발포체의 밀도는 0.41g/cc이고, 평균 기포크기는 0.3mm이며 경화된 발포체의 표본은 20기포/직선 cm를 함유한다.

[실시예 8]

본 실시예는 실리카 충진제를 함유하는 본 발명의 “비슬럼프화” 발포성 조성물에 관한 것이다.

하기와 같은 종류 및 양의 성분을 사용하여 실시예 1에서 기술한 방법에 따라서 발포성 조성물을 제조하여 토글형 밸브가 장치된 에어로졸 캔에 포장한다.

1. 25℃에서 점도가 15Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 100부.

2. 실리콘-결합된 하이드록실그룹 약 4.5중량%를 함유하는 액체 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산 3.25부.

3. 연무실리카 13부.

4. 실시예 3에서 기술한 안정화제 D 7부.

5. $CH_3Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 10부.

6. 디부틸주석 디라우레이트 0.2부.

7. 접착 촉진제로서 $H_2NCH_2CH_2N(H)\ CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 1.5부.

8. 이소부탄 15부.

성분 1 내지 4 및 7을 혼합하여 균질한 혼합물을 생성시키고, Sem Kit® 튜브에 넣은 후

탈기시키고, 성분 5 및 6을 가하고, 혼합하여 생성된 발포성 조성물을 일-격실 에어로졸 캔에 옮긴다. 발포제를 도입하기전, 조성물의 점도는 25℃에서 0.5 내지 500Pa's이다. 캔을 조립한 후, 분배 밸브를 통해 이소부탄을 도입한다.

완전히 진탕하여 발포제를 분산시킨 후, 조성물을 수직 표면상에 분배하여 경화시킨다. 이 조성물은 경화중 흐르지 않는다. 경화된 발포체의 밀도는 0.4g/cc이다. 평균 기포 크기는 0.2 내지 4mm이고 표본의 기포 농도는 4/선형 cm이상이다.

[표 1]

샘플	성 분 (중 량 부)					
	1	2	3	4	5*	6
A	71.7	3.7	3.5	18	2.0	10.0
B	64.2	3.5	3.5	18	2.0	17.0
C	46.7	3.0	3.5	18	2.0	35.0
D	26.7	2.4	3.5	18	2.0	55.0
E	16.7	1.8	3.5	18	2.0	65.0
F	25.0**	9.1	2.75	9	1.4	25.2
G	81.7	4.0	3.5	18	2.2	0

* 점도가 0.01Pa's인 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산중 50중량% 용액으로서 상기한 양의 안정화제를 가한다.

** 성분 1은 점도가 0.08Pa's인 하이드록실 말단차단된 폴리디메틸실록산이다.

[표 2]

샘 플	성분(6) 중량%*	SOT (분)	TFT (분)	발포체%	밀 도 (g./cc.)	기포 크기 (mm.)
A	12	3	5	100	0.22	0.2-2.0
B	21	4	10	100	n.d.	n.d.
C	43	5	7	85	0.38	0.5-4
D	67	4	10	100	0.24	0.5-4
E	80	3	7	60	0.55	0.5-2
F	50	15	30	75	n.d.	0.3-1.5
G	0	10	100	80	0.43	0.5

* 조성물의 총중량 기준

n. d.=미정

[표 3]

가교결합제 조성물	중합체 I	중합체 II	안정화제	이소부탄
A	25.0	12.5	2.0	9.0
B	27.2	13.6	2.2	12.0
C	30.0	7.5	2.0	9.0

[표 4]

가교결합제 조성물	밀도 5/cc	기포 크기 mm.	발포체%
A	0.32	1	70%
B	0.38	0.2-1.5	65%
C	0.35	0.2-2.5	75%

[표 5]

안정화제	밀도 (g/cc)	파괴 %	기포크기 (mm)	발포체의 용적%
A	0.40	53	0.2-2.8	80
B	0.36	67	0.2-1.2	80
C	0.38	60	0.1-0.8	87
D	0.32	67	0.2-2.8	85

[표 6]

안정화제 캔디데이트	발포체 밀도 (g./cc)	평균 기포 크기 (mm)	기포 농도(기포/cm.)
1(비교용)	0.82	2	0.4
2(비교용)	0.29	5	2.2
3(본 발명)	0.34	0.2	23.6
없음(대조용)	0.48	7	1.4

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) (1) 디메틸실록산 단위 20몰% 이상(나머지 단위는 사실상 선형인 부가형태 유기 중합체로부터 유도된다)을 함유하는 그라프트 공중합체 및 폴리디메틸실록산으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 수분 반응성 가교결합제의 존재하에 경화될 수 있는 오가노실록산 중합체와 (2) 대기수분의 존재하에 (1)을 경화시키기에 충분한 양의 가교결합제를 혼합하여 수득한 수분 경화성 생성물을 함유하는 실온 가황성 탄성중합체 조성물.

(B) 필수적으로 $SiO_{4/2}$ 단위, 실리콘-결합된 하이드록실그룹, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위, 및 하기 일반식들의 단위 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 불소-함유 단위로 이루어진 수지성 벤젠-가용성 오가노실록산 공중합체를 필수성분으로 하는, 경화공정동안 발포체를 안정화시키기에 충분할 양의 기포 안정화제[여기에서, 하이드록실 및 $SiO_{4/2}$ 단위 이외의 모든 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 0.7 : 1 내지 1.1 : 1이고, 상기 불소-함유 단위 및 임의의 $GSiO_{3/2}$ 단위(이는 하기 정의되는 바와 같다)는 점도가 25℃에서 0.08Pa's인 하이드록실-말단차단된 폴리디메틸실록산중의 성분(B) 10중량% 용액에 2.2×10^{-4} 뉴톤/cm미만의 표면장력(25℃에서 측정)을 제공하며 상기 10중량% 용액에 크실렌 0 내지 100중량%을 가하여 광학적 투명도를 얻기에 충분한 농도로 존재한다.] 및 (C) 대기압하 25℃에서 폴리오가노실록산 조성물을 발포체로 전환시키기에 충분한 양의 발포제를 대기 수분의 부재하에 혼합시켜 수득한 생성물을 포함함을 특징으로 하여, 사실상의 무수조건 및 과압하에 저장하는 동안 안정하며, 대기압하 및 수분의 존재하에 기포의 크기가 4mm 이하이고 최소 기포농도가 4/직선 cm인 경화된 독립 기포 폴리오가노실록산 발포체를 생성시키며, 발포제 부재하의 점도가 25℃에서 0.5 내지 500Pa's인 발포성 폴리오가노실록산 조성물.

$RaR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 또는 $R''[Si(R')_bO_{(3-b)/2}]_2$ 상기식에서,

R은 4개 이상의 과플루오르화 탄소원자를 함유하는 1가 유기 라디칼이며, 2개 이상의 연속된 메틸렌 단위에 의하여 또는 2개 이상의 연속된 메틸렌 단위에 결합된 산소원자에 의하여 불소-함유 단위의 실리콘 원자에 결합되어 있고 ; R′ 는 탄소수 1 내지 3의 알킬 라디칼이며 ; R″ 는 4개 이상의 과플루오르화 탄소원자를 함유하는 2가 유기 라디칼이고, 산소원자에 의하여 불소-함유 단위의 실리콘 원자에 결합되어 있고 ; a는 1 또는 2이고 ; b는 0, 1 또는 2이며 ; a와 b의 합은 3이하이며, 단, R 및 R″가 산소원자를 통하여 실리콘에 결합된 불소-함유 단위를 나타낼 경우, 오가노실록산 공중합체는 임의로 일반식 $GSiO_{3/2}$ (여기서, G는 분자당 평균 하나 이상의 말단 하이드록실그룹을 함유하는 선형 유기 중합체의 하이드록실그룹으로부터 수소원자를 제거하여 수득되는 잔기로서, 폴리에테르, 폴리옥시알킬렌글리콜, 에틸렌계 불포화 알코올의 단독중합체 및 에틸렌계 불포화 알코올과 에틸렌계 불포화 탄화수소와의 공중합체로 이루어진 그룹중에서 선택된다)의 반복단위를 함유한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (A)중의 오가노실록산 중합체가 폴리디메틸실록산을 포함하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리디메틸실록산이, 25℃에서의 점도가 6Pa's이하인 폴리디메틸실록산의 존재하에 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 과산화물을 촉매로 하여 중합시켜 제조한 그라프트 공중합체와 함께 존재하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (A)중의 오가노실록산 중합체 점도가 25℃에서 0.1 내지 100Pa's인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 가교결합제가 일반식 $R^1_pSiX_{4-p}$ (여기서 R^1은 1가 탄화수소 라디칼이고, X는 가수분해가능한 그룹이며, p는 0보다 크고 2보다 작은 평균값이다)의 실란, 이의 부분 가수분해물, 또는 일반식 R^1XSiO(여기서, R^1 및 X는 상기 정의한 바와 같다)의 반복단위를 함유하는 실란으로 이루어지는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, R^1이 메틸 또는 비닐이고, X가 아실옥시, 알콕시, 케톡시모, $-ONR_2^2$ $-N(R^3)C(O)R^2$(여기서, R^2는 탄소수 1 내지 4의 알킬을 나타내며, R^3는 수소 또는 상기 정의한 R^2이다)인 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, X가 $-OC(O)CH_3$, $-ON(C_2H_5)_2$, $-ON=C(CH_3)(C_2H_5)$ 또는 $-OCH_3$인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 가교결합제가 일반식 $(CH_3)pSi[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_{4-p}$ 을 갖는 두가지 화합물의 혼합물(여기서, 한 화합물에 있어서 p는 1이고 다른 화합물에 있어서 p는 0이며, p가 0인 화합물이 혼합물의 10 내지 50중량%를 차지한다)인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 유효량의 경화촉매를 함유하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매가 유기 또는 무기 주석 화합물 또는 티탄 화합물인 조성물.