



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035056
(43) 공개일자 2020년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/20 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/20 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004647
(22) 출원일자(국제) 2018년07월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/027884
(87) 국제공개번호 WO 2019/031245
국제공개일자 2019년02월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-152347 2017년08월07일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
(72) 발명자
아시다 료
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 전자재료기술연구소 내
슈도 시게키
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 전자재료기술연구소 내
미즈시마 히데노리
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 전자재료기술연구소 내
(74) 대리인
김명신

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 부가 경화형 실리콘 조성물 및 실리콘 고무 경화물

(57) 요약

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있고, 또한 시간 경과에 의해 탈수소 반응에 의한 증점이 일어나지 않는, 보존 안정성이 우수한 부가 경화형 실리콘 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것으로, 하기 (A)~(E)성분, (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 1분자 중에 2개 이상 갖는, 25℃에서 액상인 오르가노폴리실록산: 100질량부, (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 1분자 중에 2개 이상 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산: 상기 (B)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 수소 원자의 개수가 상기 (A)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 알케닐기 1개당 1~10개가 되는 양, (C) 백금족 금속계 촉매: 촉매량, (D) 텔크 미분말: 10~100질량부, 및 (E) 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체: (C)성분의 백금족 금속 원자 1몰에 대해 2~500몰이 되는 양을 함유하는, 부가 경화형 실리콘 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 5/3475 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

C08K 2201/006 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (A)~(E)성분,

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 1분자 중에 2개 이상 갖는, 25℃에서 액상인 오르가노폴리실록산: 100질량부,

(B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 1분자 중에 2개 이상 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산: 상기 (B)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 수소 원자의 개수가 상기 (A)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 알케닐기 1개당 1~10개가되는 양,

(C) 백금족 금속계 촉매: 촉매량,

(D) 탭크 미분말: 10~100질량부, 및

(E) 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체: (C)성분의 백금족 금속 원자 1몰에 대해 2~500몰이 되는 양을 함유하는, 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탭크 미분말이 레이저 회절법에 의한 메디안 직경 0.1~50 μ m를 갖는, 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 탭크 미분말이 유기 규소 화합물로 표면 처리되어 있는, 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 (F) 보강성 충전제를 1~100질량부 함유하는, 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

(F)성분이 BET법에 있어서의 비표면적 50m²/g 이상을 갖는 흡드 실리카인, 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항의 부가 경화형 실리콘 조성물을 경화하여 이루어지는, 실리콘 고무.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

두께 0.5mm 이상에서 UL94 규격에서의 V-0의 난연성을 갖는, 실리콘 고무.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무 경화물을 제공할 수 있고, 보존 안정성이 우수한 부가 경화형 실리콘 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 실리콘 고무는 내열성, 내후성, 전기 특성 등이 우수하다는 특성을 갖고 있기 때문에 각종 분야에서 사용되고 있다. 그러나, 실리콘 고무는 가연성이고, 불꽃을 접근시키면 간단히는 연소되지는 않지만, 한 번 착화되면 계속해서 타는 성질을 갖는다. 이 때문에, 실리콘 고무의 난연성을 향상시키기 위해 다양한 개발이 시도되어 왔다.
- [0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는 부가 반응 경화형 액상 실리콘 고무 조성물에 수산화알루미늄 분말과 탄산아연 분말을 배합함으로써, 성형성 등이 우수하고, 또한 난연성과 전기적 특성이 우수한 실리콘 고무 성형품을 제공하는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는 난연성 향상제로서 카본 블랙과 수산화알루미늄을 함유하는 실리콘 고무 조성물이 유동성, 성형성 및 경화성이 우수함과 함께, 난연성도 갖는 실리콘 고무를 제공하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 액상 실리콘 고무 조성물에 수산화알루미늄, 탄산아연 등의 염기성 무기 필러를 배합하면 시간 경과에 의해 가교재에 포함되어 있는 히드로실릴기가 탈수소 반응을 일으켜 증점된다는 문제가 있었다.
- [0004] 특허문헌 3에는 액상 부가 경화형 실리콘 고무 조성물에 있어서, 오르가노폴리실록산 레진, 실리카 등의 무기 충전제 및 산화철 미분말을 배합하고, 오르가노하이드로젠폴리실록산의 가열 감량을 제어함으로써 난연성을 향상시키는 방법이 기재되어 있다. 특허문헌 4에는 실리콘 고무 조성물에 트리아졸계 화합물과 이소시아네이트계 화합물을 배합함으로써, 베이스가 되는 실리콘 고무의 물성을 손상시키지 않고, 또한 난연성이 높은 실리콘 고무 경화물을 제공하는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 이들 실리콘 고무 조성물에서는 아직 충분한 난연성은 얻어지지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-316335호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-161944호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-040522호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2016-094514호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 따라서, 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공하는 것이 가능하고, 보존 안정성이 우수한 실리콘 조성물의 개발이 요망되고 있다.
- [0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있고, 또한 시간 경과에 의해 탈수소 반응에 의한 증점이 일어나지 않는, 보존 안정성이 우수한 부가 경화형 실리콘 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 규소 원자 결합 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산과, 오르가노하이드로젠폴리실록산과, 히드로실릴화 촉매를 함유하는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물에 있어서, 탭크 미분말과 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체를 각각 특정 배합량으로 조합하여 첨가함으로써, 난연성이 높은 실리콘 고무 경화물을 제공할 수 있는 것을 알아내었다.
- [0009] 특히, 탭크 미분말만, 또는 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체만을 부가 경화형 실리콘 고무 조성물에 배합해도 난연성 향상 효과는 불충분하지만(특히, UL94 규격에서의 V-0에 상당하는 난연성을 갖는 실리콘 고무가 얻어지지 않지만), 탭크 미분말과 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체를 조합하여 배합함으로써, 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무(특히, UL94 규격에서의 V-0에 상당하는 난연성을 갖는 실리콘 고무)를 제공할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

- [0010] 또한, 상기 실리콘 고무 조성물은 우수한 보존 안정성을 갖는 것을 알아내었다.
- [0011] 즉, 본 발명은 하기 (A)~(E)성분,
- [0012] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 1분자 중에 2개 이상 갖는, 25℃에서 액상인 오르가노폴리실록산: 100질량부,
- [0013] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 1분자 중에 2개 이상 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산: 상기 (B)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 수소 원자의 개수가 상기 (A)성분 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 알케닐기 1개당 1~10개가 되는 양,
- [0014] (C) 백금족 금속계 촉매: 촉매량,
- [0015] (D) 텔크 미분말: 10~100질량부, 및
- [0016] (E) 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체: (C)성분의 백금족 금속 원자 1몰에 대해 2~500몰이 되는 양을 함유하는 부가 경화형 실리콘 조성물 및 상기 조성물을 경화하여 이루어지는 실리콘 고무를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 실리콘 조성물은 UL94 규격에서의 V-0에 상당하는 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있다. 또한, 상기 실리콘 조성물은 시간 경과에 의한 증점이 거의 없고, 보존 안정성이 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0019] [(A) 오르가노폴리실록산]
- [0020] (A)성분은 규소 원자에 결합된 알케닐기를 1분자 중에 2개 이상 갖는, 25℃에서 액상인 오르가노폴리실록산이다. (A)성분의 분자 구조로는 예를 들면, 직쇄상, 고리형, 분기쇄상 등의 것을 들 수 있지만, 주쇄가 기본적으로 디오르가노실록산 단위의 반복으로 이루어지고, 분자쇄 양말단이 트리오르가노실록시기로 봉쇄된 직쇄상 디오르가노폴리실록산이 바람직하다. 또한, 삼차원 그물상(수지상) 구조는 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 상기 오르가노폴리실록산의 분자 구조가 직쇄상 또는 분기쇄상인 경우, 상기 오르가노폴리실록산의 분자 중에서 알케닐기가 결합되는 규소 원자는 분자쇄 말단(즉, 트리오르가노실록시기(M단위))에 있는 규소 원자 및 분자쇄 도중(즉, 분자쇄 비말단에 위치하는 2관능성 디오르가노실록산 단위(D단위) 또는 3관능성 모노오르가노실세스퀴옥산 단위(T단위))에 있는 규소 원자 중 어느 일방이어도 되고, 양방이어도 된다. (A)성분은 공지의 화합물을 사용할 수 있지만, 특히 바람직하게는 적어도 분자쇄 양말단의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 직쇄상 디오르가노폴리실록산이다.
- [0021] 알케닐기로는 예를 들면, 탄소수 2~8, 바람직하게는 탄소수 2~4인 것을 들 수 있고, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 및 헵테닐기 등을 들 수 있고, 특히 비닐기가 바람직하다. (A)성분 중에 포함되는 알케닐기의 양은 규소 원자에 결합된 1가 탄화수소기의 전체(합계 개수)에 대해 0.001~10%인 것이 바람직하고, 특히 0.01~5% 정도인 것이 바람직하다.
- [0022] 오르가노폴리실록산이 갖는 규소 원자에 결합하는 알케닐기 이외의 1가의 유기기로는 예를 들면, 서로 독립적으로 탄소수 1~12, 바람직하게는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기를 들 수 있다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 및 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기 및 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있지만, 특히 메틸기가 바람직하다.
- [0023] (A)성분의 25℃에서의 점도는 100~500,000mPa·s의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 1,000~200,000mPa·s의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 점도가 이 범위 내에 있으면, 얻어지는 조성물의 취급 작업성이 양호하고, 또한 얻어지는 실리콘 고무 경화물의 기계적 특성이 양호하다. 또한, (A)성분의 점도란 JIS K 7117-1:1999에 기재된 회전 점도계에 의해 측정된 값이다.
- [0024] 상기 오르가노폴리실록산으로는 예를 들면, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸비닐폴리실록산, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 메틸비닐폴리실록산, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디

메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디비닐메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양말단 디비닐메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 및 분자쇄 양말단 트리비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체를 들 수 있다. 이들 오르가노폴리실록산은 2종 이상을 병용해도 된다.

[0025] [(B) 오르가노하이드로젠폴리실록산]

[0026] (B)성분은 규소 원자에 결합된 수소 원자(SiH기)를 1분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산 이고, (A)성분 중의 알케닐기와 히드로실릴화 반응하여, 가교제(경화제)로서 작용한다. 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산은 공지의 화합물이면 되지만, 분자 중에 규소 원자에 결합된 수산기(즉, 실라놀기)를 실질적으로 함유하지 않는 것이면 된다. 오르가노하이드로젠폴리실록산은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서 SiH기란 히드로실릴기를 가리킨다.

[0027] 이 오르가노하이드로젠폴리실록산으로는 하기 평균 조성식 (1)로 나타내는 것을 사용할 수 있다.

$$R^1_a H_b SiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

[0028]

[0029] 상기 식 (1) 중, R^1 은 서로 독립적으로 비치환 혹은 치환의, 바람직하게는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, 단, 알케닐기 등의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는다. 비치환 혹은 치환의 1가 탄화수소기로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 및 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 및 페닐프로필기 등의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알킬기 또는 아릴기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기이다. 또한, a는 0.7~2.1의 정수이고, b는 0.001~1.0의 정수이고, 또한 a+b가 0.8~3.0의 범위를 만족하는 수이다. 바람직하게는 a는 1.0~2.0의 정수이고, b는 0.01~1.0의 정수이고, 또한 a+b가 1.5~2.5의 범위를 만족하는 수이다.

[0030] 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산은 1분자 중에 적어도 2개(통상 2~200개), 바람직하게는 3개 이상(예를 들면, 3~100개), 보다 바람직하게는 4~50개의 SiH기를 갖는다. 상기 SiH기는 분자쇄 말단, 분자쇄 도중의 어느 것에 위치하고 있어도 되고, 또한 이 양방에 위치하는 것이어도 된다. 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조는 직쇄상, 고리형, 분기쇄상 및 삼차원 그물상 구조 중 어느 것이어도 된다. 1분자 중의 규소 원자의 수(또는 중합도)는 통상 2~300개, 바람직하게는 3~150개, 보다 바람직하게는 4~100개이다. 또한, 중합도는 예를 들면, 툴루엔을 전개 용매로 하여 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 분석에서의 폴리스티렌 환산의 수평균 중합도(수평균 분자량)로서 구할 수 있다.

[0031] (B)성분의 25℃에서의 점도는 통상 0.1~1,000mPa·s이고, 바람직하게는 0.5~500mPa·s인 것이 좋고, 25℃에서 액상인 것이 바람직하다. 점도는 JIS K 7117-1:1999에 기재된 회전 점도계에 의해 측정된 값이다.

[0032] 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산으로는 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(하이드로젠디메틸실록시)메틸실란, 트리스(하이드로젠디메틸실록시)페닐실란, 메틸하이드로젠시클로폴리실록산, 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 고리형 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양말단 디메틸 하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸페닐폴리실록산 및 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디페닐폴리실록산, 상기 각 화합물에 있어서, 메틸기의 일부 또는 전부가 에틸기, 프로필기 등의 다른 알킬기로 치환된 것, 식: $R^2_3SiO_{1/2}$ (식 중의 R^2 는 알케닐기 이외의 1가 탄화수소기이고, 상기 R^1 과 동일한 기임)로 나타내는 실록산 단위와 식: $R^2_2HSiO_{1/2}$ 로 나타내는 실록산 단위와 식: $SiO_{4/2}$ 로 나타내는 실록산 단위로 이루어지는 오르가노

실록산 공중합체, 식: $R_2^2HSiO_{1/2}$ 로 나타내는 실록산 단위와 식: $SiO_{4/2}$ 로 나타내는 실록산 단위로 이루어지는 오르가노실록산 공중합체, 식: $RHSiO_{2/2}$ 로 나타내는 실록산 단위와 식: $R^2SiO_{3/2}$ 로 나타내는 실록산 단위 혹은 식: $HSiO_{3/2}$ 로 나타내는 실록산 단위로 이루어지는 오르가노실록산 공중합체를 들 수 있다. 이들 오르가노하이드로젠 폴리실록산은 2종 이상을 병용해도 된다.

[0033] (B)성분의 배합량은 (A)성분 중의 규소 원자 결합 알케닐기 1개에 대한 (B)성분 중의 규소 원자 결합 수소 원자의 개수가 1~10개, 바람직하게는 1.5~5개의 범위 내가 되는 양비이다. (B)성분의 양이 상기 하한값 미만이면, 조성물은 충분히 경화되지 않을 우려가 있다. 또한, 상기 상한값 초과에서는 얻어지는 실리콘 고무 경화물의 내열성이 극단적으로 악화될 우려가 있다.

[0034] [(C) 백금족 금속계 촉매]

[0035] 백금족 금속계 촉매는 부가 반응 촉매로서 종래 공지된 촉매이면 된다. 예를 들면, 백금계 촉매, 팔라듐계 촉매 및 루테튬계 촉매 등을 들 수 있다. 그 중에서도 백금계 촉매가 바람직하고, 예를 들면, 백금흑, 염화 제2 백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알코올의 반응물, 염화백금산과 올레핀류의 착물, 백금비스아세토 아세테이트 등을 들 수 있다. 또한, 이 백금족 금속계 촉매의 배합량은 상기한 (A)성분과 (B)성분의 부가 반응을 촉진하기 위한 촉매량이면 된다. 통상, 백금족 금속(중량 환산)으로서, (A) 및 (B)성분의 합계 질량에 대해 1~1,000ppm, 특히 1~500ppm 정도이다. 첨가량이 지나치게 적으면 경화성의 저하를 일으키고, 첨가량이 지나치게 많으면 경제적으로 불리하다.

[0036] [(D) 탱크 미분말]

[0037] 탱크 미분말은 내열성 향상제 등으로서 알려져 있는 무기 분말(비보강성 충전제)이다. 부가 반응 경화형 실리콘 조성물에 탱크 미분말만을 배합해도 난연성 향상 효과는 불충분하고, UL94 규격에서의 V-0에 상당하는 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수는 없지만, 후술하는 (E)벤조트리아졸 또는 벤조트리아졸 유도체와 조합하여 배합됨으로써, 우수한 난연성(예를 들면, UL94 규격에서의 V-0에 상당하는 난연성)을 갖는 실리콘 고무를 제공한다. 나아가서는, 시간 경과에 의해 탈수소 반응에 의한 증점을 일으키지 않고, 보존 안정성이 우수한 조성물을 제공할 수 있다. 이러한 탱크 미분말은 레이저 회절법에 의한 메디안 직경이 0.1~50 μm 인 것이 바람직하고, 또한 5~40 μm 인 것이 보다 바람직하다. 메디안 직경이 상기 상한값보다 크면 실리콘 조성물의 기계적 특성의 저하를 일으키는 경우가 있고, 또한 상기 하한값보다 작으면 실리콘 조성물의 점도가 높아져, 작업성이 악화되는 경우가 있다. 상기 메디안 직경을 갖는 탱크 미분말의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0038] 상기 탱크 미분말은 표면 처리되어 있지 않은 것이어도 되지만, 바람직하게는 후술하는 유기 규소 화합물로 표면 처리된 탱크 미분말인 것이 좋다. 유기 규소 화합물로 표면 처리된 탱크 미분말은 실리콘 수지와와의 친화성을 향상시키기 때문에, 조성물의 점도가 낮아져, 취급 작업성이 양호해진다.

[0039] 탱크 미분말의 표면 처리 방법으로는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상압에서 밀폐된 기계 혼련 장치 또는 유동층에 상기 미처리의 탱크 미분말과 유기 규소 화합물을 넣고, 필요에 따라, 불활성 가스 존재하에서 실온(25℃) 혹은 열처리(가열하)로 혼합 처리할 수 있다. 경우에 따라, 물 또는 촉매(가수 분해 촉진제 등)를 사용하여 표면 처리를 촉진해도 된다. 혼련 후, 건조시킴으로써 표면 처리 탱크 미분말을 제조할 수 있다. 유기 규소 화합물의 배합량은 그 표면 처리제의 피복 면적에서 계산되는 양 이상이면 되고, 통상 미처리의 탱크 미분말 100질량부에 대해 0.1~20질량부, 바람직하게는 0.1~15질량부, 보다 바람직하게는 0.1~10질량부로 할 수 있다.

[0040] 유기 규소 화합물로는 예를 들면, 헥사메틸디실라잔, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸 시클로트리실라잔 등의 실라잔류, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 클로로프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실란 류, 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸실라놀 및 히드록시펜타메틸디실록산 등의 실란 커플링제, 또는 폴리메틸실록산, 오르가노 하이드로젠폴리실록산 등을 들 수 있다. 단, 상술한 (A)성분 및 (B)성분은 상이한 유기 규소 화합물인 것이 좋다.

[0041] (D)성분의 배합량은 (A)성분 100질량부에 대해 10~100질량부, 바람직하게는 20~90질량부, 보다 바람직하게는

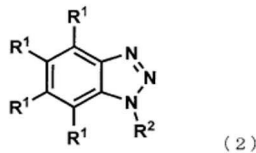
30~80질량부이다. (D)성분의 배합량이 상기 하한값보다 적으면 충분한 난연성 향상 효과가 얻어지지 않고, 또한 상기 상한값보다 많으면, 실리콘 조성물의 점도가 높아져 작업성이 악화된다.

[0042] [(E) 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체]

[0043] (E)성분은 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체이고, 난연성 향상제로서 작용한다. 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체만을 부가 경화형 실리콘 조성물에 배합해도 충분한 난연성을 부여할 수는 없지만, 상기한 (D) 탭크 미분말과 조합하여 배합함으로써, 우수한 난연성(즉, UL94 규격에서의 V-0의 난연성)을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 벤조트리아졸 유도체란, 벤조트리아졸에서의 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합하는 수소 원자가 1가 유기기로 치환되어 있는 화합물이다. 예를 들면, 벤조트리아졸의 탄소 원자의 적어도 하나에 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기가 결합되어 있는 화합물, 또는 벤조트리아졸의 질소 원자에 카르보닐기, 아미드 결합 또는 에스테르 결합 등을 통해 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기, 알콕시실릴알킬기 또는 오르가노실록시실릴알킬기가 결합되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0044] 1,2,3-벤조트리아졸 또는 그 유도체란 바람직하게는 하기 식 (2)로 나타낸다.

화학식 1



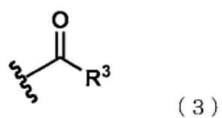
[0045]

[0046] 식 (2)에 있어서, R¹은 서로 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의, 바람직하게는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기이다. 상기 1가 탄화수소기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 및 시클로헥실기 등의 알킬기나 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면, 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 R¹은 수소 원자인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 R¹의 전부가 수소 원자이다.

[0047] R²은 수소 원자 또는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~14, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, 말단에 알콕시실릴기 또는 오르가노실록시실릴기를 갖고 있어도 된다. 1가 탄화수소기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 및 시클로헥실기 등의 알킬기나 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면, 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기 및 시아노에틸기 등을 들 수 있다. 헤테로 원자를 갖는 기로는 에테르 결합이나 카르보닐기를 갖는 기를 들 수 있고, 예를 들면, 케톤 기, 아미드기, 카르복시기 등을 갖는 1가 탄화수소기이다. 예를 들면, 상기 1가 탄화수소기가 케토기, 아미드기 또는 카르복시기를 통해 벤조트리아졸의 질소 원자에 결합되어 있는 화합물을 들 수 있다. 말단에 알콕시실릴기 또는 오르가노실록시실릴기를 갖는 화합물로는 알콕시실릴알킬기 또는 오르가노실록시실릴알킬기가 케토 기, 아미드기 또는 카르복시기를 통해 벤조트리아졸의 질소 원자에 결합되어 있는 화합물을 들 수 있다.

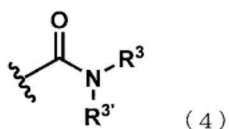
[0048] 케토기, 아미드기 또는 카르복시기를 갖는 기로는 예를 들면, 하기 식 (3)~(5)로 나타내는 기를 들 수 있다.

화학식 2



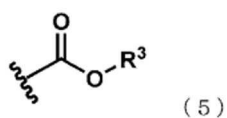
[0049]

화학식 3



[0050]

화학식 4

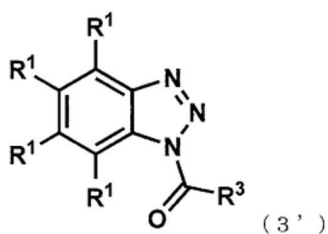


[0051]

[0052] 식 (3)~(5) 중, R³ 및 R^{3'}는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기 등의 1가 탄화수소기, 또는 -(CH₂)_p-Si(OR⁴)₃이다. R⁴는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 SiR⁵₃기이고, R⁵는 탄소수 1~3의 알킬기이고, R⁴는 바람직하게는 메틸기이다. p는 1~6의 정수이고, 바람직하게는 1~3의 정수이다. 1가 탄화수소기로는 상기한 기를 들 수 있다.

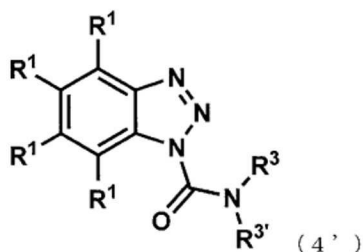
[0053] 상기 식 (3), (4) 또는 (5)로 나타내는 기를 갖는 벤조트리아졸 유도체는 하기 식 (3')~(5')로 나타낸다.

화학식 5



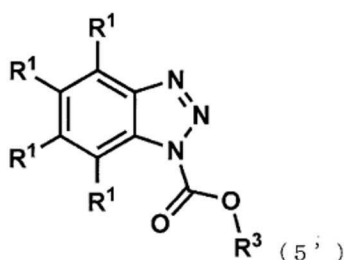
[0054]

화학식 6



[0055]

화학식 7

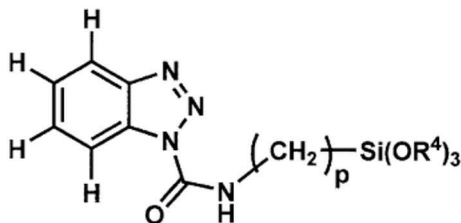


[0056]

[0057] 상기 각 식에 있어서, R^1 , R^3 , 및 $R^{3'}$ 는 상기에 나타내는 바와 같다. 보다 바람직하게는 모든 R^1 이 수소 원자이다. 또한, R^3 은 $-(CH_2)_p-Si(OR^4)_3$ 이 바람직하다. $R^{3'}$ 는 수소 원자인 것이 바람직하다. R^4 및 p 는 상기에 나타내는 바와 같고, 바람직하게는 R^4 는 메틸기이고, p 는 1~3의 정수이다.

[0058] (E)성분은 특히 바람직하게는 상기 식 (2)에 있어서 R^1 및 R^2 전부가 수소 원자인 1,2,3-벤조트리아졸, 또는 상기 식 (3')~(5') 중 어느 것에 나타내는 벤조트리아졸 유도체이다. 상기 벤조트리아졸 유도체로서 더욱 바람직하게는 하기 구조로 나타내는 화합물이다.

화학식 8



[0059]

[0060] (식 중, R^4 및 p 는 상기에 나타내는 바와 같고, 바람직하게는 R^4 는 메틸기이고, p 는 1~3의 정수이고, 특히 바람직하게는 p 는 3임)

[0061] (E)성분의 배합량은 (C)성분이 갖는 백금족 금속 원자 1몰에 대해 2~500몰이고, 바람직하게는 2.5~300몰, 더욱 바람직하게는 3~200몰, 특히 바람직하게는 4~100몰이 되는 양이다. (E)성분의 양이 상기 하한값보다 적으면 충분한 난연성 향상의 효과가 얻어지지 않고, 상기 상한값을 초과하면 실리콘 고무가 경화되지 않는 경우가

있다.

[0062] [(F) 보강성 충전제]

[0063] 본 발명의 실리콘 조성물은 추가로 (F) 보강성 충전제를 함유하는 것이 바람직하다. 보강성 충전제로는 보강성 실리카 미분말이 바람직하다. 보강성 실리카 미분말은 실리카의 종류에 특별히 한정은 없고, 종래부터 실리카 고무를 제공하는 조성물에 있어서, 고무의 보강제로서 사용되는 것이면 된다. 상기 보강성 실리카 미분말은 BET 법에 의한 비표면적 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상을 갖는 것이 바람직하다. 특히, BET법에 의한 비표면적이 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$, 특히 $100\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 의 침전 실리카(습식 실리카), 흡드 실리카(건식 실리카), 소성 실리카 등이 바람직하게 사용된다. 고무 강도를 향상시키는 관점에서, 흡드 실리카가 특히 바람직하다. 상기 보강성 실리카 미분말은 유기 규소 화합물 등의 표면 처리제로 소수화 처리되어 있어도 된다. 유기 규소 화합물로는 예를 들면, 클로로실란, 알콕시 실란, 오르가노실라잔 등(통상, 가수 분해성)을 들 수 있다. 표면 처리되는 경우, 실리카 미분말은 수지와 혼합 전에 미리 분체 상태에서 표면 처리제에 의해 소수화 처리된 것이어도 되고, 상기 (A)성분의 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산과 실리카 미분말의 혼련시에 상기 표면 처리제를 첨가하여, 표면 소수화 처리할 수도 있다.

[0064] 표면 처리 방법은 공지 기술을 따르면 된다. 예를 들면, 상압에서 밀폐된 기계 혼련 장치 또는 유동층에 상기 미처리 실리카 미분말과 처리제를 넣고, 필요에 따라 불활성 가스 존재하에서 실온 혹은 열처리(가열하)로 혼합 처리한다. 경우에 따라, 촉매(가수 분해 촉진제 등)를 사용하여 처리를 촉진해도 된다. 혼련 후, 건조시킴으로써 처리 실리카 미분말을 제조할 수 있다. 처리제의 배합량은 그 처리제의 피복 면적에서 계산되는 양 이상이면 된다.

[0065] 표면 처리제로는 상기 (D) 텔크 미분말의 표면 처리제로서 기재한 것을 들 수 있다. 표면 처리제로는 실라잔류가 특히 바람직하다.

[0066] (F)성분의 배합량은 (A)성분 100질량부에 대해 1~100질량부, 바람직하게는 5~60질량부, 보다 바람직하게는 10~60질량부이다. 상기 하한값보다 적으면 충분한 보강 효과가 얻어지지 않고, 상기 상한값을 초과하면 실리콘 조성물의 점도가 지나치게 높아져 작업성, 가공성이 나빠진다.

[0067] 본 발명의 실리콘 조성물은 상기 (A)~(F)성분 이외에도, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 그 밖의 임의의 성분을 배합할 수 있다. 그 밖의 성분은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 예를 들면, 카본 블랙, 이산화티탄, 산화철 등의 (D)성분 및 (E)성분 이외의 난연성 향상제를 들 수 있다. (D)성분 및 (E)성분 이외의 난연성 향상제의 배합량은 (A)성분 100질량부에 대해 0~10질량부, 특히 0.1~5질량부인 것이 바람직하다.

[0068] 상기 이외에도, 예를 들면, 1분자 중에 1개의 규소 원자 결합 수소 원자를 함유하고, 다른 관능성기를 함유하지 않는 오르가노폴리실록산, 1분자 중에 1개의 규소 원자 결합 알케닐기를 함유하고, 다른 관능성기를 함유하지 않는 오르가노폴리실록산, 규소 원자 결합 수소 원자도 규소 원자 결합 알케닐기도 다른 관능성기도 함유하지 않는 무관능성 오르가노폴리실록산(이른바 디메틸 실리콘 오일), 유기 용제, 크리프 하드닝 방지제, 가스제, 착소성 부여제, 안료, 염료 및 고풍이 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가제의 배합량은 본 발명의 효과를 해치지 않는 한에서 적절하게 조정되면 된다.

[0069] 본 발명의 부가 반응형 실리콘 조성물의 제조 방법으로는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 경화가 진행되지 않도록 조성물을 2액으로 나누어 보존하고, 사용시(경화 직전)에 이 2액을 혼합하여 경화시키는 것이 바람직하다. 이 경우, (A)성분, (B)성분 및 (C)성분을 동일 배합하면 실온에서도 가교가 진행되고, 조성물이 증점 또는 겔화하는 경우가 있기 때문에, (B)성분과 (C)성분은 나누는 것이 바람직하다. 예를 들면, (A)성분의 일부, (D)성분의 일부 및 (C)성분 및 임의로 (F)성분을 혼합한 것(이하, A제라고 함)과, (A)성분의 나머지, (B)성분, (D)성분의 나머지 및 (E)성분, 및 임의로 (F)성분을 혼합한 것(이하, B제라고 함)을 별도로 제조해 두고, 경화시키기 직전에 A제와 B제를 혼합한다. 또한, B제에는 아세틸렌알코올 등의 반응 제어제를 배합해 두는 것이 바람직하다. 이에 의해, 경화를 늦춤으로써, A제와 B제를 혼합하는 시간 및 가공 성형을 행할 시간을 확보할 수 있다. 본 발명의 실리콘 조성물은 25℃에서 액상이다. 바람직하게는 25℃에서의 점도 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 5,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 를 갖는다. 또한, (F)성분을 함유하는 경우에는 25℃에서의 점도 $10,000\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 10,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이 된다. 점도 측정은 예를 들면, 점도·점탄성 측정 장치(HAKKE MARS40, 서모 피셔 사이언티픽 주식회사 제조)로 측정할 수 있다.

[0070] 부가 경화성 실리콘 조성물의 성형, 경화 방법은 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 방법을 따르면 된다. 성형 방법으로는 예를 들면, 사출 성형, 트랜스퍼 성형, 주입 성형 및 압축 성형 등으로부터 목적에 맞는 최적의 수단

을 선택하면 된다. 경화 조건으로는, 상기 조성물은 예를 들면, 80~230℃, 바람직하게는 100~180℃에서 가열함으로써 경화시킬 수 있다. 가열 시간은 30초~3시간 정도, 특히 1분~1시간 정도가 바람직하다. 또한, 필요에 따라 임의로 40~230℃에서 10분~24시간 정도의 2차 가황(포스트 큐어)을 행해도 된다. 실리콘 고무 경화물의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 0.5~10mm, 특히 1~6mm인 것이 좋다.

[0071] 본 발명의 실리콘 조성물을 경화하여 얻어지는 실리콘 고무 경화물은 상기 두께에서 특히 우수한 난연성을 갖는다. 특히 두께 0.5mm 이상, 바람직하게는 1mm 이상을 갖는 실리콘 고무 경화물에서 UL94 규격에 기초하는 난연성 시험에 있어서 V-0의 난연성을 가질 수 있다. UL94 규격에 기초하는 난연성 시험이란 예를 들면, 두께 1mm를 갖는 직사각형상 실리콘 고무 경화물을 시험편으로 하고, 수직으로 지지된 상기 시험편의 하단에 버너 불꽃을 대고 연소시켜, 그 연소가 진행되는 속도로 난연 성능을 판정하는 것이다(수직 연소 시험). V-0란, 점염을 2회 행하고, 점염 종료 후의 유염 연소 지속 시간이 첫번째 및 두번째 전부 10초 이내일 것, 두번째 점염 종료 후의 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 시간의 합계가 30초 이내일 것, 및 5개의 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 50초 이내인 것이다.

[0072] 본 발명의 실리콘 조성물은 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있고, 또한, 보존 안정성이 우수하기 때문에, 난연성이 요구되는 전화 제품, 케이블 단말 부품, 자동차 재료 등에 유용하다.

[0073] 실시예

[0074] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 또한, 하기에 있어서, 부는 질량부를 나타낸다. 또한, 평균 중합도는 톨루엔을 전개 용매로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석에서의 폴리스티렌 환산의 수평균 중합도를 나타낸다.

[0076] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 (A)~(D)성분은 이하에 나타내는 바와 같다.

[0077] (A) 25℃에서 액상인 오르가노폴리실록산

[0078] (A1) 분자쇄 양말단이 비닐디메틸실록시기로 봉쇄되고, 25℃에서의 점도가 30,000mPa·s의 디메틸폴리실록산

[0079] (A2) 하기 식으로 나타내고, 25℃에서의 점도 700mPa·s를 갖는 디메틸-비닐 메틸폴리실록산

[0080] $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{ViMeSiO}]_n-[\text{Me}_2\text{SiO}]_m-\text{SiMe}_3$

[0081] (Me는 메틸기이고, Vi는 비닐기이고, n 및 m은 $n/m=5/95$ (몰%)이고, 괄호 안에 나타내는 실록산 단위의 결합 순서는 상기에 제한되지 않음)

[0082] (B) 오르가노하이드로젠폴리실록산

[0083] 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄되고, 측쇄에 SiH기를 갖는 메틸하이드로젠폴리실록산

[0084] (평균 중합도 40, 점도 18mPa·s, SiH기량 0.0074mol/g의 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기로 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체)

[0085] (C) 백금 촉매

[0086] 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 착물의 톨루엔 용액(백금 원자 1질량%)

[0087] (D) 탠크 미분말

[0088] (D1) 메디안 직경이 30 μm 인 탠크 미분말(닛폰 탠크 주식회사 제조: 상품명 PAOG-R)

[0089] (D2) 표면 처리 탠크 미분말

[0090] [제조예 2]

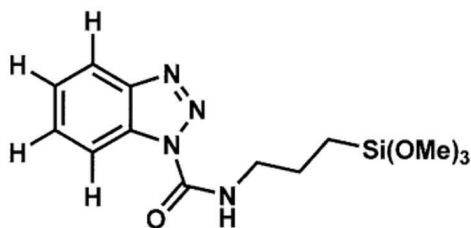
[0091] 탠크 미분말 PAOG-R(닛폰 탠크 주식회사 제조, 메디안 직경: 30 μm) 100부를 헨셀 믹서에 투입 후, 교반하면서 메틸트리메톡시실란(신에츠 화학 공업사 제조: 상품명 KBM-13)을 5부 분무한 후에 150℃에서 2시간 열처리를 하여, 표면 처리 탠크(D2)를 얻었다.

[0092] [실시예 1]

[0093] (A제의 제조)

- [0094] 오르가노폴리실록산(A1) 100부, 오르가노폴리실록산(A2) 5부 및 탭크 미분말(D1) 70부를 혼합하고, 15분 교반하였다. 이어서, 백금 촉매(C) 0.60부를 첨가하고, 10분간 교반하였다.
- [0095] (B재의 제조)
- [0096] 오르가노폴리실록산(A1) 100부, 오르가노폴리실록산(A2) 5부, 메틸하이드로젠폴리실록산(B) 4.08부(A재와 B재를 질량비 1:1로 혼합시, SiH기/비닐기=2.2mol/mol), 탭크 미분말(D1) 70부 및 반응 제어제로서 에틸닐시클로헥산을 0.24부를 혼합하고, 15분 교반하였다. 이어서, 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 10% 용액(E1) 0.24부(A재와 B재를 질량비 1:1로 혼합시, 백금 원자 1mol에 대해 6.9mol) 첨가하고, 10분 교반하였다.
- [0097] (부가 반응 경화형 실리콘 조성물의 제조 및 경화)
- [0098] A재와 B재를 질량비 1:1로 10분간 혼합하고, 균일한 25℃에서 액상 실리콘 조성물을 제조하였다. 이어서, 120℃, 10분으로 프레스 큐어함으로써, 130mm×170mm×1.0mm의 실리콘 고무 경화물 시트를 제조하였다. 상기 시트에 대해, UL-94 규격에 준거한 난연성 시험을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0099] 또한, A재와 B재의 각각에 대해, 제조 직후의 점도 및 밀전하여 70℃의 건조기에 2주간 넣은 후에 측정된 점도를 측정하였다. 점도 측정은 서모 피셔 사이언티픽 주식회사 제조의 HAKKE MARS40에서 25℃에서의 전단 속도 0.9s⁻¹로 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0100] [제조예 1]
- [0101] 오르가노폴리실록산(A1) 60부, 헥사메틸디실라잔 8부, 물 2부, 비표면적이 BET법으로 300m²/g인 실리카 미분말(F)(Aerosil 300, 닛폰 에어로실사 제조) 40부를 니더 내에 투입하고, 실온에서 1시간 혼합하였다. 그 후, 온도를 150℃로 승온하고, 계속하여 2시간 혼합하였다. 이어서 실온까지 강온하고, 상기 혼합물에 추가로 오르가노폴리실록산(A1) 25부 및 오르가노폴리실록산(A2) 5부를 첨가하여 균일해질 때까지 혼합하여 베이스 컴파운드(I)을 얻었다.
- [0102] [실시예 2]
- [0103] (A재의 제조)
- [0104] 제조예 1에서 얻은 베이스 컴파운드(I) 130부에, 오르가노폴리실록산(A1) 19 부, 탭크 미분말(D1) 30부를 첨가하고, 15분 교반하였다. 이어서, 백금 촉매(C) 0.60부를 첨가하고, 10분간 교반하였다.
- [0105] (B재의 제조)
- [0106] 제조예 1에서 제조한 베이스 컴파운드(I) 130부에, 오르가노폴리실록산(A1) 15부, 메틸하이드로젠폴리실록산(B) 4.4부(A재와 B재를 1:1로 혼합시, SiH기/비닐기=2.3mol/mol), 탭크 미분말(D1)을 30부 및 반응 제어제로서 에틸닐시클로헥산을 0.24부를 첨가하고, 15분 교반하였다. 이어서, 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 10% 용액(E1) 0.24부(A재와 B재를 질량비 1:1로 혼합시, 백금 원자 1mol에 대해 6.9mol) 첨가하고, 10분 교반하였다.
- [0107] (부가 경화형 실리콘 조성물의 제조 및 경화)
- [0108] A재와 B재를 질량비 1:1로 10분간 혼합하고, 균일한 25℃에서 액상 실리콘 조성물을 제조하였다. 실시예 1과 동일한 방법에 의해 실리콘 고무 경화물 시트를 제조하였다. 상기 시트에 대해 UL-94에 준거한 수직 난연성 시험을 행하였다. 또한, 실시예 1과 동일하게, A재와 B재의 각각에 대해 제조 직후의 점도와 70℃/2주간 보관 후의 점도를 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0109] [실시예 3]
- [0110] 실시예 2에 있어서 탭크 미분말(D1)을 표면 처리 탭크(D2)로 바꾸어 동일 질량부로 배합한 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.
- [0111] [실시예 4]
- [0112] 실시예 2에 있어서 탭크 미분말(D1)을 표면 처리 탭크(D2)로 바꾸어 동일 질량부로 배합하고, 추가로 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 10% 용액(E1)을 하기 벤조트리아졸 유도체(E2) 0.08질량부(A재와 B재를 질량비 1:1로 혼합시, 백금 원자 1mol에 대해 8.1mol)로 바꾼 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

화학식 9



[0113]

[0114] [실시에 5]

[0115] 실시예 4에 있어서 벤조트리아졸 유도체(E2)의 첨가량을 4.7질량부(A재와 B재를 질량비 1:1로 혼합시, 백금 원자 1mol에 대해 475.0mol)로 한 것 이외에는 실시예 4를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

[0116] [비교예 1]

[0117] 실시예 1에 있어서 탭크 미분말(D)를 배합하지 않은 것 이외에는 실시예 1을 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

[0118] [비교예 2]

[0119] 실시예 2에 있어서 탭크 미분말(D)를 배합하지 않은 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

[0120] [비교예 3]

[0121] 실시예 2에 있어서 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 10% 용액(E)를 배합하지 않은 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

[0122] [비교예 4]

[0123] 실시예 2에 있어서 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 10% 용액(E) 대신에 1,2,3-벤조트리아졸의 에탄올 50% 용액(E)를 3.8부(A재, B재를 질량비 1:1로 혼합시에 백금 원자 1mol에 대해 550mol) 배합한 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하였다. 실시예 1과 동일한 조건에서 가열을 행했지만 경화되지 않았다.

[0124] [비교예 5]

[0125] 실시예 2에 있어서 탭크 미분말(D) 대신에 수산화알루미늄 미분말(쇼와 전공 주식회사 제조; 상품명 하이드라이트 H-32)을 동일 질량부로 배합하고, 추가로 B재에 카본 블랙(덴키 화학 공업사 제조; 상품명 덴카 블랙)을 0.5부 첨가한 것 이외에는 실시예 2를 반복하여 실리콘 조성물을 제조하고, 실리콘 고무 경화물 시트를 얻었다.

[0126] 상기 실시예 3~5 및 비교예 1~5에서의 실리콘 고무 경화물에 대해 실시예 1과 동일한 방법에 의해 난연성 시험을 행하였다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서의 A재 및 B재의 제조 직후의 점도와 70℃/2주간 보관 후의 점도를 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
무기 분말			탤크 미분말 (D1)		표면 처리 탤크 미분말 (D2)			—	—	탤크 미분말 (D1)		수산화 알루미늄 미분말
(A)성분 100질량부당 무기 분말의 질량부			67	30	30	30	30	0	0	30	30	30
(E)성분의 배합량 (백금 원자 1몰에 대한 (E)성분의 몰)			6.9mol			8.1mol	475mol	6.9mol		0	550mol	6.9mol
(Pa·s)	A재	제조 직후	120	1080	720	720	720	30	1080	1060	1080	980
		70℃× 2주간 후	140	1150	750	750	750	30	1080	1140	1080	1100
	B재	제조 직후	115	1020	740	770	2700	28	1020	1010	1050	1080
		70℃× 2주간 후	133	1180	780	790	2820	29	1020	1130	1200	2020
UL-94 연소 시험			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	전소	전소	V-1	미경화	V-0

[0127]

[0128]

표 1에 나타내는 바와 같이, 1,2,3-벤조트리아졸을 포함하고 탤크 미분말을 포함하지 않는 부가 경화형 실리콘 조성물(비교예 1, 2)에서는 난연성을 향상시킬 수 없고, 얻어진 실리콘 고무는 연소 시험에서 전소하였다. 탤크 미분말을 포함하고 1,2,3-벤조트리아졸을 포함하지 않는 부가 경화형 실리콘 조성물(비교예 3)에서는 난연성 향상 효과가 불충분하고, UL94 규격에서의 V-0의 난연성을 갖는 실리콘 고무가 얻어지지 않았다. 또한, 탤크 미분말 대신에 수산화알루미늄 미분말을 배합한 비교예 5의 조성물은 시간 경과에 의해 점도가 상승하고, 보존 안정성이 떨어졌다. 이에 비해, 본 발명의 실리콘 조성물은 시간 경과에 의한 보존 안정성이 우수하고, 탤크 미분말과 벤조트리아졸 또는 그 유도체를 조합하여 배합함으로써, 우수한 난연성(즉, UL94 규격에서의 V-0의 난연성)을 갖는 실리콘 고무를 제공할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0129]

본 발명의 부가형 실리콘 조성물은 보존 안정성이 우수하고, 또한 우수한 난연성을 갖는 실리콘 고무를 제공한다. 상기 실리콘 조성물은 난연성이 요구되는 전화 제품, 케이블 단말 부품 및 자동차 재료에 유용하다.