

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 183/00

(45) 공고일자 1993년06월23일
(11) 공고번호 93-005541

(21) 출원번호	특1985-0007587	(65) 공개번호	특1986-0003317
(22) 출원일자	1985년10월15일	(43) 공개일자	1986년05월23일
(30) 우선권 주장	661534 1984년10월16일 미국(US)		
(71) 출원인	다우 코닝 코포레이션	앨빈 어네스트 베이	
	미합중국 미시간 미들랜드		
(72) 발명자	가스트 존 쿠쿠세드스		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 스워드 2711		
	허셀 헨리 리즈		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 이스트런 1915		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 장성균 (책자공보 제3310호)

(54) 폴리오가노실록산 겔-충전된 콘테이너의 표면 처리방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

폴리오가노실록산 겔-충전된 콘테이너의 표면 처리방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 폴리오가노실록산 겔로 충전된 콘테이너의 부분 단면도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리오가노실록산 겔-충전된 콘테이너의 표면 처리방법에 관한 것이다. 좀 더 상세히 설명하면, 본 발명은, 폴리오가노실록산 겔과 접촉되는 콘테이너 표면 및 다른 기관 및 이들 기관으로부터 겔 내로 기포가 이동하는 것을 방지하기 위한 기관의 처리방법에 관한 것이다.

폴리오가노실록산 겔은, 예를 들면, 습윤 매체로서의 유방 보철(mammary prosthesis)을 포함한 여러 가지 용도 및 정교한 전자장치와 전자회로를 습기와 기계적 충격에 의한 손상으로부터 보호하기 위한 캡슐화용으로 사용된다. 압축성 광 도파관 장치용 광투과 매체로서 폴리오가노실록산을 사용하는 방법이 제이. 마허(J. Maher)의 미합중국 특허 제4,128,299호(1978년 12월 5일) 및 현재 계류중인 미합중국 특허원 제592,481호(1984년 3월 23일)에 기술되어 있다.

경화된 폴리오가노실록산 겔은 폴리오가노실록산 탄성 중합체 및 수지에 비해 비교적 연질이며 변형성이 있는 것이 특징이다. 경화된 겔은 전형적으로 너무 연질이어서 쇼오 경도계 척도로는 경도치를 나타낼 수 없다. 때때로 겔 표면이 특정 하중에 의해 하강하는 깊이로서 통상 표현되는 관통치(Penetration value)로서 폴리오가노실록산 겔의 특성을 규정짓기도 한다. 통상적인 관통치는 직경이 1.6cm인 구형푸트(foot)를 사용하여 20g의 하중을 가할 경우, 1 내지 10mm 또는 그 이상의 범위이다.

겔을 광 투과 매체로서 사용하는 경우에는, 경화된 겔은 광학적으로 투명하고, 겔의 광학 특성을 변경시킬 수 있는 기포나 다른 결함이 없는 것이 종종 요구된다. 겔이 윤곽변형 및/또는 불규칙성을 나타내는 성형되거나 압출된 콘테이너의 내부 표면과 같은 기관과 접촉될 경우, 이러한 변형과 불규칙성은 가스가 겔 속에 용해되거나 겔과 겔 사이에 포획되는 핵형성 부위로서 작용할 수 있어 기질을 이 기포를 생성시킬 수 있다.

가스는 기질을 겔로 피복시킬 때 동반되는 공기일 수 있다. 가스물질이 기관 표면에 도달되는 방법과는 무관하게, 기포 형성은 가스물질이 기관상에 존재하는 잠재적인 핵형성 부위와 접촉할 때 발생

할 수 있다. 겔의 탄성은 기포가 겔 속으로 이동할 때 기포를 팽창 및/또는 합체시킨다. 이러한 이동에 의해, 경화된 겔의 광학 특성이 비가역적으로 변화되는 최종 결과가 초래될 수 있다. 이 경우, 이러한 겔 또는 장치 또는 제품 전체를 교체해야만 하는 비용 및 시간 소모적인 공정을 사용해야 한다.

현재 계류중인 미합중국 특허원 제625,939호(1984년 6월 29일)에는 겔과 비유동성 고체 기질 사이의 계면에서 기포가 형성되는 현상을 백금 촉매되는 하이드로실화 반응(hydrosilation reaction)에 의한 고무와 겔의 동시 경화시에 겔에 접촉결합되는 겔과 상용성인 압출성 비경화 실리콘 고무 조성물 층으로 기판을 피복시킴으로써 방지할 수 있다고 기술되어 있다.

그러나, 이 방법은 기포의 겔 조성물 내로의 이동을 실질적으로 감소시키기는 하지만, 겔 함유 장치의 제조 및 사용시에 직면할 수 있는 조건하에서는 기포의 이동을 제거하지 못하는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은, 기포가 발생할 수 있는 표면을 액상이거나 용해된 오가노하이드로겐실록산으로 피복시킴으로써, 콘테이너의 표면 또는 다른 기판으로부터 이들 기판과 접촉되는 폴리오가노실록산내로의 기포 이동을 거의 배제할 수 있다는 사실에 기초하고 있다. 이후에 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 실리콘 고무층을 피복된 면적에 도포시킨 다음, 폴리오가노실록산 겔을 도포시키면 겔과 실리콘 고무가 동시에 경화된다.

첨부한 도면은 폴리오가노실록산 겔로 충전된 콘테이너의 부분 단면도이다. 경화된 실리콘 고무층이 적어도 3mm 두께로 겔과 콘테이너의 내부 표면 사이에 삽입되기는 하지만 기초가 되는 콘테이너 표면에 접촉결합되는 것은 아니다. 실리콘 고무층을 도포시키기 전에 콘테이너 표면을 오가노하이드로겐실록산 조성물로 피복시키지 않는 콘테이너는 본 발명의 범위에 속하지 않는다.

기포가 폴리오가노실록산 겔(4) 속으로 이동하는 것을 방지하기 위해 가스 기포(2)가 존재하는 콘테이너 표면(1)을 실리콘 고무(3)의 층으로 피복시킨다. 표면(1)과 실리콘 고무 층 사이에 상당한 접촉이 없는 경우, 기포는 실리콘 고무 층과 표면 사이에 계면(5)을 따라 실리콘 고무 층, 콘테이너 표면 및 겔 사이의 공통 경계(6)로 이동하는 경향이 있다. 이 지점에서, 기포는 비교적 탄성이 있는 겔로 이동하여 겔의 미관 및/또는 광학 특성을 손상시킬 수 있다. 둘 이상의 작은 기포(7)가 연속적으로 합체되어 더 큰 기포(8)를 생성할 수 있다.

본 발명은 기판의 표면으로부터 이 표면과 접촉하는 폴리오가노실록산 겔 내로 가스 기포가 이동하는 것을 방지하기 위한 기판처리방법을 제공하며, 본 발명의 방법은 필수적으로 (I) 기판 표면의 적어도 일부분을 오가노하이드로겐실록산(이것은 1분자당 적어도 3개의 실리콘에 결합된 수소원자들을 함유한다)과 접촉하는 모든 수소 반응성 물질과 반응하기에 충분한 양의 오가노하이드로겐실록산을 포함하는 액체 조성물로 피복시키고, (II) 백금 촉매되는 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 실리콘 고무 조성물 층(이것은 두께가 적어도 3mm이고 경화 형태의 실리콘 고무는 경도가 쇼어 A 척도로 적어도 10이다)을 상기의 액체 조성물에 도포하고, (III) 백금 촉매되는 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 폴리오가노실록산 겔을 상기의 층 위에 도포하고, (IV) 겔과 비경화 실리콘 고무 조성물을 동시에 경화시키는 단계의 순서로 이루어진다.

본 발명은 또한 콘테이너 또는 기판의 표면의 적어도 일부가 폴리오가노실록산 겔과 접촉되고 본 발명의 방법에 따라 처리된 콘테이너 및 다른 기판을 제공한다. 처리되는 표면에 경화 실리콘 고무층을 오가노하이드로겐 실록산으로 표면에 접촉 결합시켜 피복시킨다. 실리콘 고무층은 두께가 적어도 3mm이고, 고무와 겔 모두는 백금 촉매되는 하이드로실화 반응에 의해 경화되며, 경화된 실리콘 고무는 경도가 쇼어 A 척도로 적어도 10이다.

전술한 용어 “수소반응성 물질”이란 전술한 실리콘 고무 및 폴리오가노실록산 겔을 경화시키기 위해 사용되는 조건하에서 실리콘에 결합된 수소원자와 반응할 수 있는 모든 물질을 포함한다. 이러한 수소 반응성 물질은 전형적으로 25 내지 약 150°C의 온도에서 실리콘에 결합된 수소원자와 반응하는 하이드록실 및 비닐과 같은 그룹을 함유한다. 수소 반응성 물질은 기판 속, 실리콘 고무층 속 또는 오가노하이드로겐실록산 함유 조성물 속에 존재할 수 있다.

본 발명에 따라 처리되는 콘테이너 또는 다른 기판을, 전술한 액체 오가노하이드로겐실록산 조성물의 밀착성 층으로 피복될 수 있는 유기 또는 무기 물질로부터 제조할 수 있다. 처리되는 표면은 전형적으로 표면내 또는 표면과 이 위에 도포되는 비교적 탄성이 있는 물질(예 : 폴리오가노실록산 겔 사이에 가스물질이 동반되는 잠재적 핵형성 부위를 가지며, 탄성물질 자체속에서 기포가 생성될 수 있다. 이들 부위는 기질의 제조시에 생성되는 표면 윤곽 또는 불규칙성일 수 있거나 인쇄회로판과 같은 기판에 부착되는 전자부품과 같은 물체로부터 생성될 수 있다. 폴리오가노실록산 겔을 연속적으로 도포하는 콘테이너 또는 다른 기판 제조용의 전형적인 재료는 알루미늄 및 스틸과 같은 금속, 알루미늄 및 마그네슘의 실리케이트와 같은 세라믹 물질과 에폭사이드 및 페놀-포름알데하이드 축합 생성물과 같은 유기 수지로 함침시킨 유리섬유로 제조한 섬유강화 복합재료 등을 포함한다.

본 발명의 방법에 따라 처리되는 기판을 제조하기에 바람직한 재료로는 열가소성 또는 열경화성 형태의 유기중합체가 포함된다. 물리적 및 화학적 특성을 근거로 할때 폴리우레탄 탄성 중합체가 특히 바람직하다.

본 방법에 따라, 콘테이너 또는 다른 기판의 적어도 한 표면을 액체 오가노하이드로겐실록산 조성물로 피복시킨다. 이들 오가노하이드로겐실록산은 직쇄 또는 측쇄 분자 구조를 갖는 중합체이며, 1분자당 평균 적어도 3개의 실리콘에 결합된 수소원자를 함유하고, 전형적으로는 비닐 또는 다른 에틸렌성 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하지 않으며, 실리콘 1원자당 평균 1개 이하의 수소원자를 함유한다. 수소원자와 결합하지 않는 실리콘 원자의 나머지 원자는 산소원자 또는 1가의 포화 탄화수소 라디칼과 결합한다. 오가노하이드로겐실록산은 단독중합체, 공중합체 또는 이의 혼합물일 수 있고, 일반식이 $RHSiO$, $HSiO_{3/2}$ 및 $R_2HSiO_{1/2}$ 인 수소함유 반복단위중의 하나 이상의 형태 이외에도 일반

식이 $\text{RSiO}_{3/2}$, R_2SiO , $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 인 반복단위중의 하나 이상의 형태를 함유할 수 있다. 상기 일 반식에서, R은 1가 탄화수소 또는 할로탄화수소 라디칼을 나타낸다. 전형적으로 R은 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 또는 할로알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 또는 페닐과 같은 아릴 라디칼을 나타낸다. 오가노하이드로겐실록산을 제조하기 위해 사용되는 상응하는 중간체의 구입성을 근거로 할 때, R은 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 페닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필이다. R은 가장 바람직하게는 메틸이다.

오가노하이드로겐실록산이 R 라디칼을 갖는 2개 이상의 단위형태를 함유하는 경우, 이들 단위의 탄 화수소 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있다.

특히 바람직한 오가노하이드로겐실록산은 실리콘에 결합된 수소를 약 1.6중량% 함유하는 트리메틸실 록시 말단차단된 폴리메틸하이드로겐실록산이다.

오가노하이드로겐실록산은 비회석 형태, 유기 액체 또는 액체 오가노실록산중의 용액 또는 분산액으 로서 기질에 도포할 수 있다. 적당한 유기 액체로는 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 염화메틸렌 및 클로 로포름과 같은 탄화수소 및 할로탄화수소가 포함된다. 오가노하이드로겐실록산에 바람직한 액체 오 가노실록산 용매 또는 분산제로는 25°C에서의 점도가 0.001 내지 1Pa·s인 트리메틸실록시 말단 차 단된 폴리디메틸실록산이 포함된다. 용액 또는 분산액은 또한 적어도 하나의, 비닐을 함유하는 폴리 오가노실록산 및/또는 올레핀성 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 물질과 오가노하이드로겐실록산 의 반응을 위한 촉매를 포함할 수 있다. 하이드로실화로서 언급되는 상기 반응용의 공지된 촉매로는 주기율표의 백금족 금속 및 이들 금속의 화합물이 포함된다.

오가노폴리디오실록산이 올레핀성 불포화 반응물 및 하이드로실화 촉매 둘다를 함유하는 경우, 조성 물은 또한 적당한 백금 촉매 억제제를 함유해야 함을 알아야 한다. 바람직한 촉매 및 억제제는 본 명세서 이후에 언급한다.

비경화 상태의 많은 바람직한 메틸하이드로겐실록산이 물의 정도에 근접하는 정도를 나타내기 때문 에, 기판에 메틸하이드로겐실록산을 용이하게 도포하기 위해, 실록산을 트리메틸실록시 말단차단된 폴리디메틸실록산과 같은 고정도 액체에 용해시키거나, 실리콘에 결합된 수소 원자들중의 일부를 실 리콘에 결합되는 에틸렌성 불포화 탄화수소그룹, 예를 들면, 비닐 또는 알릴을 함유하는 오가노실란 또는 폴리오가노실록산과 예비반응시키는 것이 바람직할 수 있다.

액체 오가노하이드로겐실록산 조성물을 기판 피복물질로서 도포하는 형태와는 무관하게, 피복물질의 실리콘에 결합된 수소의 함량은 본 발명의 방법에 의한 기판 처리시 오가노하이드로겐실록산과 접촉 되는 수소 반응성 물질에 비해 화학양론적으로 과량이어야 한다. 이후에 기술하는 바와 같이, 오가 노하이드로겐실록산 조성물상에 도포되는 실리콘 고무 조성물은 전형적으로 비닐을 함유하는 폴리오 가노실록산 및 조성물을 경화시키기에 충분한 양의 가교 결합제로서 오가노하이드로겐실록산을 포함 하지만 오가노하이드로겐실록산층과 접촉되는 비닐을 함유하는 폴리오가노실록산의 일부는 그 자체 의 가교결합제보다는 오가노하이드로겐실록산층과 반응할 수 있다.

현재 추측되는 바와 같이 오가노하이드로겐실록산이 실리콘 고무를 기판에 접착시킨다면, 오가노하 이드로겐실록산층은 공지된 기술을 사용하여 가능한한 얇게 도포해야 한다. 피복의 두께는 바람직하 게는 0.1mm이하이다.

오가노하이드로겐실록산층에 도포되는 실리콘 고무 조성물은 백금 촉매되는 하이드로실화 반응에 의 해 경화될 수 있는 공지의 유동성 또는 비유동성 조성물일 수 있다.

전형적으로, 실리콘 고무 조성물은 25°C에서의 점도가 0.1 내지 50pa·s인 1종 이상의 디오가노비닐 실록시 말단차단된 폴리디오가노실록산(A), 1분자당 평균 적어도 3개의, 실리콘에 결합된 수소원자 들을 함유하는 1종 이상의 오가노하이드로겐실록산(B) 및 (A)와 (B)의 반응을 촉매하기에 충분한 양 의 백금을 함유하는 촉매를 함유한다.

(A) 및 (B)의 실리콘원자에 결합되는 비닐 이외의 탄화수소 라디칼은 오가노하이드로겐실록산과 관 련하여 전술한 것일 수 있다.

(A)로서 사용하기 적합한 폴리디오가노실록산은 반드시 중합체중에 불순물로서 존재할 수 있는 3작 용성 및 4작용성 단위로부터 생기는 약간의 촉매를 함유할 수 있는 직쇄 분자이다. (A)를 제조하는 방법 때문에, 몇몇 분자는 1분자당 2개 이상의 비닐 라디칼을 함유할 수 있으며 비닐 그룹의 몇몇은 중합체 분자의 말단부에 위치하지 않을 수도 있다. 반응물(A)는 단일 폴리디오가노실록산일 수 있거 나 2종 이상의 폴리디오가노실록산의 혼합물(당해 혼합물의 점도는 25°C에서 0.1 내지 50pa·s이 다)일 수 있다.

바람직한 실리콘 고무 조성물은 미합중국 특허 제4,162,242호[1979년 7월 24일에 리(Lee), 맥슨 (Maxson) 및 스테블레톤(Stebbleton)에게 특허된] 및 미합중국 특허 제4,427,801호[1984년 1월 24일 에 랜달 피.스위트(Randall P. Sweet)에게 특허됨]에 기술되어 있다.

바람직한 실리콘 고무 조성물로서의 디오가노비닐실록시 말단차단된 폴리디오가노실록산은 농도가 최저 분자량의 중합체 종과 최고 분자량의 중합체 종의 농도보다 더 큰 1종 이상의 중합체 종(1)이 존재하는 분자량 분포를 집합적으로 제공하는 폴리디메틸실록산의 혼합물이다. 중합체 종(1)은 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 바에 의하면, 분자량은 68,000 내지 135,000이다. 분자량이 가장 낮 은 중합체 종의 분자량은 854 내지 3146이고 분자량이 가장 높은 종의 분자량은 174,000 내지 370,000이다. 존재하는 각종 중합체 종의 혼합물은 혼합물의 분산도 지수가 3.80이상의 분자량 분포 를 갖는다.

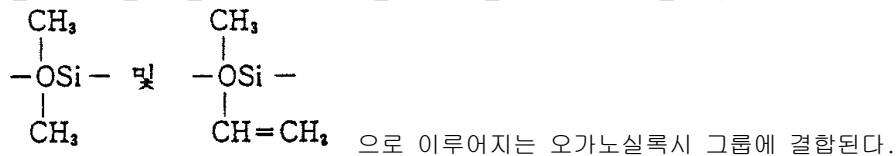
본 발명의 실리콘 고무 조성물 속의 실리콘에 결합된 수소원자에 대한 비닐 그룹의 몰비율은 1에 근 접한다. 예를 들면, 조성물 속에 실리콘에 결합된 수소원자 또는 비닐 라디칼이 화학양론적으로 약 간 과량으로 존재하는 것이 바람직할 수 있다.

비경화 압출성 실리콘 고무 조성물은 주위 조건하에서 감지될 수 있는 정도로 유동하지 않고 수평 표면상에서 최초의 형태를 유지하기에 충분한 보전성(integrity)과 텍소트로프성(thixotropic character)을 가져야 한다.

기포가 실리콘 고무층과 기판 사이의 계면을 따라 가다가 최종적으로 겔, 기판 및 실리콘 고무 층 사이의 공통 경계에서 폴리오가노실록산 겔 속으로 이동하는 것을 효과적으로 억제하기 위해서는 겔을 도포하기 전의 고무층의 두께는 적어도 3mm이어야 한다. 3내지 약 10mm의 두께 범위가 바람직하다. 더 두꺼운 피복물질은 기포이동에 대한 장벽으로서의 피복 효과를 감지할 수 있을 정도로 증가시키지는 못한다.

본 발명의 방법에 따라 사용하기에 적합한 실리콘 고무 조성물은 경화된 탄성 중합체의 인장강도와 경도계 경도를 증가시키기 위해 임의로 미분된 실리카와 같은 보강 충전재를 함유한다. 실리카의 바람직한 형태로는 조성물의 크레이프 경화(crepe hardening)를 방지하기 위해 종종 처리되는 열분해법 실리카 및 침강 실리카가 포함된다. 사용할 수 있는 처리제는 본 분야에 익히 공지되어 있으며 실란 및 분자에 하이드록실 또는 다른 가수분해성 그룹을 함유하는 실록산이 포함된다. 바람직하게는 처리된 실리카 입자 표면상의 실리콘 원자는 트리메틸실록시그룹과 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$, $-\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x-$ (여기서, x 는 0 내지 20의 정수이다)의 비닐 함유 실록시 그룹에 결합된다. 또한 실리카의 실리콘 원자는 필수적으로 반복단위



비닐 말단 차단된 폴리디오가노실록산의 중량을 기준으로 하여 10 내지 50%의 벤젠 가용성 수지성 오가노실록산(이후에, 적당한 폴리오가노실록산 겔과 관련하여 기술함)을 포함시킴으로써 경화된 실리콘 고무의 강도 및 경도계 경도를 더욱 향상시킬 수 있다.

실리콘 고무 조성물은 후술하는 백금 함유 촉매의 존재하에 폴리디오가노실록산(A)와 오가노하이드로겐실록산(B)를 반응시킴으로써 경화된다. 유용한 오가노하이드로겐실록산은 본 발명의 복합재료의 기판에 도포되는 물질의 제1층과 관련하여 전술되었다.

경화된 실리콘 탄성 중합체는 경도계 경도가 쇼어 A 척도로 적어도 10이어야 한다. 또한, 실리콘 고무 조성물과 이 위에 도포되는 폴리오가노실록산 겔 조성물은 상용성이어야 하며 서로 접촉하여 경화될 때 접착결합이 생성되어야 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 “상용성(Compatible)”은 경화되지 않은 겔과 경화되지 않은 압출성 실리콘 고무층이 거의 빈틈없이 연속적인 경계를 형성하는 것을 의미한다.

실리콘 고무 층은 기판상의 오가노하이드로겐실록산 피복층 위에 압출성 실리콘 고무 조성물을 도포함으로써 생성될 수 있다. 조성물은 오가노하이드로겐실록산 피복층을 따라 연속 비이드로서 도포하고 이후에 도포되는 겔의 중량에 의해 거의 평평한 층으로 전환시킬 수 있다.

다른 방법으로는, 백금 촉매 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 적당한 치수의 비경화 실리콘 고무시트를 오가노하이드로겐실록산 피복층 위에 도포할 수 있다. 다음에 겔을 고무층 위에 도포시키면 둘이 동시에 경화된다. 이 경우에 있어서, 고무층과 겔층 사이에 틈이 생기는 것을 방지하기 위해 겔을 배치하는 동안 적당히 주의해야 한다.

어떠한 이론과 결부시키고자 하지 않더라도, 경화된 실리콘 고무 기판과 컨테이너 표면 또는 기타의 기판 사이의 접착 결합 및 고무의 높은 경도계 경도치로 인해서, 기포가 겔상 속으로 이동되는 가능성이 감소되는 것으로 생각된다.

본 발명의 방법에 따라 사용되는 폴리오가노실록산 겔은 전술한 벨슨에 의한 특허를 포함한 선행 기술분야에서 발표된 것일 수 있다. 바람직한 겔 조성물은 본 명세서에서 이후에 예시하며, 또한 전술된 계류중인 미합중국 특허원 제592,481호에 예시되어 있다.

경화된 겔 및 앞에서 (B)로 나타낸 오가노하이드로겐실록산에 필요한 물리적 성질에 따라, 1분자당 평균 2개의 실리콘 결합된 수소원자를 함유하는 폴리오가노실록산 형태의 적어도 1개의 2작용성 반응물이 존재할 수 있다. 2작용성 반응물로는 분자의 2개의 말단 위치 각각에서 실리콘 결합된 수소원자를 1개씩 함유하는 폴리디오가노실록산이 바람직하다.

2작용성 반응물이 겔 조성물에 존재하는 경우, 이들은 이용 가능한 실리콘 결합된 수소원자의 90% 이상을 제공할 수 있으며 비닐 라디칼에 대한 실리콘 결합된 수소 전부의 비율은 3 : 10이상일 수 있다. 바람직한 겔 조성물에 있어서, 비닐 라디칼에 대한 실리콘 결합된 수소원자의 몰비율은 1.8 내지 2.9이고 2작용성 반응물은 이 몰비율은 전체의 80 내지 95몰%를 제공한다.

경화된 겔의 내인열성 또는 내파괴성을 향상시키거나 보다 탄력있게 만들고자 할 경우 이를 성취하기 위한 한가지 방법은, 비경화 겔 조성물에 폴리디오가노실록산(A)의 중량을 기준으로 하여 25% 이하의 수지성 오가노실록산 공중합체[일반식(a) $\text{R}^1(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$, (b) $\text{R}^2\text{SiO}_{0.5}$ 및 (c) $\text{SiO}_{4/2}$ (여기서, R^1 및 R^2 는 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 또는 페닐이고, 단 R^1 및 R^2 의 적어도 95%는 메틸이며, 가장 바람직하게는 R^1 및 R^2 모두가 메틸이다)의 반복단위를 함유한다]를 포함시키는 것이다. (c) 단위에 대한 (a) 단위와 (b) 단위를 합한 몰비율은 0.6 : 1 내지 1.1 : 10이다. 일반식 (a)로 나타낸 단위는 수지의 2 내지 8중량%를 구성하며 수지는 공중합체 1분자당 적어도 2개의 실리콘 결합된 비닐 그룹을 함유하는 것이 바람직하다. 오가노폴리실록산 수지의 바람직한 종류는, (a)대 (b)대 (c)단위의 비율의 범위가 5 내지 10 : 40 내지 45 : 45내지 50이고, 단 (a)단위의 농도는 수지의 중량을 기준

으로 하여 약 8%를 초과하지 않는다.

전술한 (a), (b) 및 (c)를 함유하는 수지성 공중합체는 1954년 4월 20일에 다우트 및 타일러에게 특허된 미합중국 특허 제2,676,182호에 기술된 것처럼 제조할 수 있다. 상기의 특허문헌에 기술된 공중합체는 하이드록실기를 2 내지 3중량% 함유하며, 이는 본 발명의 수지성 공중합체 성분에 바람직한 최대 농도인 0.3중량% 보다 훨씬 높은 것이다. 수지의 하이드록실 함량은 트리오가노실록산 캠핑제 또는 이의 전구체를 전술한 미합중국 특허 제2,676,182호에 기재된 농도범위보다 더 큰 농도로 사용하여 바람직한 수준으로 편리하게 감소시킬 수 있다. 간단히 말하면, 이 방법은 실리카 하이드로졸을 산성 조건하에서 오가노 치환된 실록산(예 : 헥산메틸디실록산) 또는 가수분해성 트리오가노실란(예 : 트리메틸클로로실란)과 반응시킴을 포함한다. 본 발명의 수지를 제조하기 위해, 바람직한 양의 적당한 비닐 함유실라진, 실록산 또는 실란이 반응 혼합물에 존재할 수도 있다.

실리콘 고무층과 겔 층 사이의 최대한의 상용성 및 접착성을 성취하기 위해서는 두 물질의 실리콘 결합된 탄화수소 라디칼이 동일한 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 탄화수소 라디칼이 모두 메틸 또는 비닐인 것이 가장 바람직하다.

실리콘 고무 피복물질과 겔 모두는 실리콘 결합된 비닐 또는 다른 에틸렌성 불포화 탄화수소 라디칼과 실리콘 결합된 수소원자가 관련하는 하이드로실화 반응에 의해 경화된다. 이 반응은 전형적으로 백금 금속 또는 이의 화합물에 의해 촉매된다. 주기율표의 백금족 중의 다른 금속, 예를 들면, 로듐, 팔라듐 및 이의 화합물도 어떤 조건하에서 본 발명의 폴리오가노실록산 겔과 실리콘 고무를 경화시키는데 유효한 촉매일 수 있다. 여러 경우에 있어서, 백금족 금속들은 하이드로실화 반응에 있어서 동등한 촉매로 생각되며, 모두 본 발명의 영역에 속한다.

통상적으로 경화성 겔 또는 압출성 실리콘 고무 백만중량부당 백금 0.1 내지 약 100중량부에 해당하는 촉매농도가 25 내지 100°C의 온도에서 하이드로실화 반응을 유효하게 촉매하는데 충분하다. 촉매는 실리콘 결합된 비닐 라디칼에 실리콘 결합된 수소원자의 첨가를 촉매하는 것으로 공지된 상용성 백금 촉매일 수 있다. 백금 촉매는 공지된 상용성 형태, 예를 들면, 백금산 염화물, 백금염, 염화백금산 및 각종 착물일 수 있다.

이러한 다수의 백금촉매가 1972년 10월 10일에 폴만티어(Polmantier)등에게 특허된 백금 촉매에 대해 기술되어 있는 미합중국 특허 제3,697,473호에 기술되어 있다. 백금 촉매의 하나의 바람직한 그룹은 1968년 12월 31일에 윌링(Willing)에게 특허된 상기한 그룹의 백금 촉매의 제조에 대해 기술되어 있고 추가의 촉매가 기술되어 있는 미합중국 특허 제3,419,593호에 기술되어 있다.

미합중국 특허 제3,419,593호에 기술된 백금 촉매그룹중에서 가장 바람직한 것은 클로로백금산과 1 분자당 적어도 2개의 디메틸비닐실록시 단위 및 추가의 실록산 단위로서 디메틸실록산을 갖는 비닐실록산의 반응 생성물이다.

전술한 폴리오가노실록산 겔과 압출성 실리콘 고무 조성물 모두는 백금 함유 촉매를 포함한 모든 성분을 함께 혼합시킬 때 경화되기 시작한다. 본 발명의 방법에 따라, 압출성 실리콘 고무 조성물과 겔의 경화를 두 물질이 서로 접촉상태에 놓여지고 두 물질이 동시에 경화될 때까지 지연시키는 것이 바람직하다. 따라서, 주위 온도에서 촉매의 활성을 지연시키지만, 약 50°C 이상의 온도에서 촉매로 하여금 비교적 신속한 경화를 촉진하게 하는 촉매 억제제를 두 물질에 포함시키는 것이 통상적으로 바람직하다.

백금 촉매 억제제의 하나의 적합한 형태는 1969년 5월 20일에 쿠우체드스(Kookootsedes)등에게 특허된 몇몇 아세틸렌성 억제제 및 이의 이용이 기술되어 있는 미합중국 특허 제3,445,420호에 기술되어 있다. 아세틸렌성 억제제의 바람직한 그룹은 아세틸렌성 알콜, 특히 2-메틸-3-부틴-2-올이다.

백금 촉매 억제제의 다른 그룹은 1976년 11월 2일에 리(Lee) 및 마르코(Marko)에게 특허된, 몇가지 올레핀성 실록산, 이의 제조 및 이의 백금 촉매 억제제로서의 이용이 기술되어 있는 미합중국 특허 제3,989,667호에 기술되어 있다.

백금 촉매 억제제의 또 다른 그룹은 1분자당 3내지 6개의 메틸비닐실록산 단위를 갖는 폴리메틸비닐사이클로실록산이다. 이러한 형태의 억제제는 통상적으로 전술한 두가지 형태보다 활성이 덜하다.

백금 촉매 억제제의 최적 농도는 주위온도에서 바람직한 저장안정성을 제공하며, 승온에서 조성물을 경화시키는데 필요한 시간 간격을 과도하게 연장시키지 않는다. 이러한 양은 폭넓게 변화될 수 있으며, 특정한 억제제, 백금 함유 촉매의 성질 및 농도와 오가노하이드로겐실록산의 성질에 의존한다.

최저 백금 1몰당 억제제 1몰의 억제제 농도는 몇몇 경우에 있어서, 만족스러운 수준의 저장안정성과 바람직하게 짧은 경화 시간을 제공한다. 다른 경우에 있어서, 백금 1몰당 억제제 10몰 이하, 50몰 이하, 100몰 이하 또는 500몰 이상의 농도가 필요할 수 있다. 상기의 실리콘 고무 또는 겔 조성물중의 특정한 억제제의 최적농도는 일상적인 실험으로 측정할 수 있다.

먼저 콘테이너 표면과 같은 건조된 고체 기판에 오가노하이드로겐실록산을 피복시키고, 이후에 백금 촉매 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 실리콘 고무 조성물 층을 피복시켜 본 발명의 처리된 기판을 제조할 수 있다. 고무층의 두께는 적어도 0.3cm 이어야 한다. 실리콘 고무 층이 여전히 비경화된 형태일 동안 백금 촉매 처리된 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 오가노실록산 겔 조성물은 고무층 위에 도포함으로써 3가지 물질이 동시에 경화된다. 상기의 복합재료를 백금 경화 촉매를 활성화시키는데 필요한 적어도 50°C 이상의 온도로 가열하여 경화시킬 수 있다.

겔 층은 실리콘 고무층보다 상당히 더 두꺼울 수 있는 것을 이해해야 한다. 본 발명의 방법은 콘테이너에 경화성 폴리오가노실록산 겔을 충전시키기 전에 콘테이너의 하나 이상의 내부 표면을 전술한 오가노하이드로겐실록산 층으로 피복시키고, 오가노하이드로겐실록산 위에 실리콘 고무 조성물 층을 도포시키고, 마지막으로 오가노하이드로겐실록산, 실리콘 고무 조성물 및 겔을 경화시키는 것을 포

함한다.

다음의 실시예는 본 발명의 바람직한 양태를 기술하지만 수반되는 특허청구범위의 영역을 제한하는 것은 아니다. 모두 부 및 %는 달리 지정되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

[실시예 1]

본 실시예는 기포가 생성되어 컨테이너의 벽으로 부터 컨테이너 속에 들어있는 폴리오가노실록산 겔 속으로 이동하는 능력에 대한 각종 피복물질의 효과를 나타낸다. 약 21cm×17cm의 거의 직사각형 개구부(opening)를 갖는 평평한 폴리우레탄 프레임(frame)의 한쪽 면에 흠이 없는 폴리우레탄 필름 사이트로 봉인하여 컨테이너를 제조한다. 프레임의 두께는 약 0.5cm이다. 폴리우레탄 필름으로 프레임의 개구부를 완전히 덮는다. 하기에 상술하는 2개의 상이한 폴리오가노하이드로실록산 용액(I 및 II)중의 하나를 프레임의 개구부에 의해 한정되는 공동의 둘레전체에 피복시킨다. 또한, 동일한 용액을 필름 위에 폭이 1.3cm인 스트립(strip)으로서 직사각형 형태로 피복시킨다.

필름의 피복 영역의 바깥쪽 둘레를 프레임의 개구부의 둘레 전체를 따라 프레임과 접촉시킨다. 6개의 프레임 및 이와 접하는 필름을 용액 I로 피복시키고 1개는 용액 II로 피복시킨다.

용액 I은 염화메틸렌중의 오가노하이드로겐실록산 10% 및 백금 착물 20ppm을 함유한다. 용액 II는 염화메틸렌중의 동일한 오가노하이드로겐실록산 5% 및 동일한 백금 촉매 10ppm을 함유한다. 오가노하이드로겐실록산은 1분자당 평균 57개의 메틸하이드로겐실록산 단위 및 약 1.6%의 실리콘 결합된 수소원자를 함유하는 트리메틸실록시 말단 차단된 폴리메틸하이드로겐실록산이다. 백금착물은 액체 디메틸비닐실록시 말단 차단된 폴리디메틸실록산으로 희석시킨 디비닐테트라메틸디실록산과 염화백금산의 반응 생성물이며, 백금 함량은 0.7%이다.

압출성 실리콘 고무 조성물의 연속 비이드를 프레임과 필름의 전체 경계를 따라 도포한다. 압출성 고무조성물은 다음의 성분들을 함께 혼합하여 제조하며, 균질한 조성물이 수득된다 :

점도가 25℃에서 약 30Pa·s인 디메틸비닐실록시 말단 차단된 폴리디메틸실록산(1) 84부 ; 점도가 25℃에서 약 0.4Pa·s인 디메틸비닐실록시 말단 차단된 폴리디메틸실록산(2) 42부 ; 1분자당 평균 3.5개의 디메틸실록시 단위와 2.0개의 메틸비닐실록시 단위를 함유하는 하이드록실 말단 차단된 디메틸실록산/메틸비닐실록산 공중합체 2부 ; 물 3부 ; 헥사메틸디실라잔 10부 ; 열분해법 실리카 56부 ; 평균 62.5몰%에 메틸하이드로겐실록산 단위 및 평균 0.8중량%의 실리콘 결합된 수소원자를 함유하는 트리메틸실록시 말단 차단된 디메틸실록산/메틸하이드로겐실록산 공중합체(c) 4부 ; 전술한 용액 I 및 II에 존재하는 동일한 백금 촉매 조성물(d) 0.2부 ; 및 촉매 억제제로서 2-메틸-3-부텐-2올 0.06부.

2개의 폴리디메틸실록산(1)과 (2)는 적어도 하나의 분자량이 68,000 내지 135,000인종이 (1)과 (2)에 존재하는 다른 분자량 종보다 더 큰 농도로 존재하고, 존재하는 가장 낮은 분자량 종은 분자량이 854 내지 3146이고, 존재하는 가장 높은 분자량 종은 분자량이 174,000 내지 370,000인 분자량 분포를 제공하며, (1)과 (2)의 혼합물의 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 분산지수는 3.80이상이다.

실리콘 고무 조성물을 도포한 다음, 앞서 도포한 필름이 피복된 면의 반대쪽 면에 앞서 프레임이 봉인한 첫번째 필름과 치수가 거의 동일한 두번째의 다른 폴리우레탄 필름 조각을 앞서 프레임을 피복시키기 위해 사용한 동일한 오가노하이드로겐실록산 용액을 사용하여 동일한 방식으로 피복시키고, 프레임의 개구부에 의해 한정된 공동의 둘레와 필름상의 피복물질의 바깥쪽 둘레가 일치하도록 골격에 가열봉인한다. 두번째 필름과 프레임 사이를 의도적으로 봉인하지 않아 작은 출입구를 만들고 이를 통하여, 두개의 필름과 프레임 안쪽의 전술한 개구부에 의해 생성된 공동을 다음의 성분을 혼합하여 균일한 혼합물로 생성시켜 수득한 오가노실록산 겔로 완전히 충전시킨다.

상기에서 규정한 폴리디메틸실록산(1) 35부 ; 상기에서 규정한 폴리디메틸실록산(2) 8부 ; 상기에서 규정한 공중합체(3) 0.4부 ; 상기에서 규정한 백금 촉매 조성물(4) 0.12부 ; 디메틸비닐실록시 말단 폴리메틸실록산중의 점도가 25℃에서 약 2.1pa·s이고, 구조식(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}, (CH₃)₃SiO_{1/2} 및 SiO_{4/2}의 반복 단위를 0.09 : 0.8 : 1.0의 몰비율로 함유하고, 미합중국 특허 제2,676,182호에서 기술된 바와 같이 제조되며, 디메틸비닐실록시 단위를 6.3중량% 함유하는 수지성 벤젠 가용성 오가노실록산 공중합체의 35% 용액 36부 ; 겔 조성물중의 실리콘 결합된 수소원자의 총 함량의 92몰%를 제공하는, 1분자당 평균 13.3개의 디메틸실록산 단위를 함유하는 디메틸하이드로겐실록시 말단 차단된 폴리디메틸실록산 19부 ; 및 한상 폴리메틸비닐실록산의 혼합물 0.18부.

컨테이너를 진공실에 넣고 이들을 98kpa의 네가티브 게이지 압력하에 45분 동안 두어 컨테이너 안쪽의 공동의 내용물을 탈기시킨다. 다음에 컨테이너를 공동의 치수가 컨테이너와 거의 동일한 2분할 몰드에 넣고 몰드를 순환 공기 오븐속에 12 내지 15분 동안 두어 겔과 실리콘 고무 조성물을 경화시킨다. 오븐 온도는 150℃이다.

상기한 시간이 경과한 후, 몰드를 오븐에서 꺼내고 주위 온도로 냉각시킨다. 이때, 20개의 컨테이너 중의 어떤 것에서도 겔 부분에서 기포가 전혀 관찰되지 않았다.

주위 조건하에서 적어도 45시간 동안 방치시킨 후, 컨테이너를 순환 공기 오븐에 12시간 동안 둔다. 오븐 온도 66℃이다. 컨테이너를 1시간 간격으로 검사하여 기포가 존재하는지를 확인한다. 가열 시험을 끝낸 후, 컨테이너를 진공실에 40.5kpa의 네가티브 게이지 압력하에 12시간 동안 두고, 진공실에서 꺼내어 주위 조건하에서 5일 동안 방치시키고, 마지막으로 다시 진공실에 40.5kpa의 네가티브 게이지 압력하에 4시간 동안 둔다. 시험 사이클이 종결되면, 컨테이너를 검사하여 겔 상에 기포가 존재하는지를 확인한다.

시험 사이클중 겔 상에서 기포가 관찰되는 경우, 컨테이너를 열어서 경화된 실리콘 고무층과 공동벽 사이의 접착도를 측정한다. 또한 공동의 둘레를 육안으로 조사하여 필름과 프레임의 교차선을 따

라 필름에 돌출물 또는 용기가 존재하는지를 확인한다.

시험한 20개의 컨테이너중의 4개가 과정 종결시 겔에 기포를 함유한다. 첫번째 가열시험중에는 어떤 경우에도 기포가 생성되지 않는다. 상기의 4개의 실패물중 두개의 컨테이너는 필름과 프레임의 교차 선능 따라 필름들중의 하나에 용기가 있는 것으로 밝혀졌으며, 하나의 컨테이너에서는 기포가 생기는 모서리를 따라 경화된 실리콘 고무 층을 필름으로부터 쉽게 잡아당길 수 있다. 실리콘 고무와 필름을 프레임의 양쪽으로 분리할 수는 없다. 기포가 생긴 컨테이너중의 2개는 전술한 오가노하이드로겐실록산 용액 I을 사용하여 제조된 것이며, 2개는 오가노하이드로겐실록산 용액 II를 사용한 것이다.

실리콘 고무층과 오가노하이드로겐실록산층의 결합에 의한 겔 충전된 공동으로의 기포의 이동을 감소시키는 능력은 실리콘 고무층과 오가노하이드로겐실록산층이 없는 6개의 컨테이너로부터 수득된 결과와 선행 결과를 비교하여 설명할 수 있다. 전술한 바와 같이 폴리우레탄 프레임과 필름을 사용하여 컨테이너를 제조한다. 이러한 경우에, 본 실시예의 앞 부분에서 기술한 오가노실록산 겔 조성물로 공동을 충전시키기 전에 프레임 및 이에 접하는 필름에 피복물질 또는 실리콘 고무를 도포하지 않는다. 다음에, 본 실시예의 앞부분에서 기술한 바와 같이 컨테이너를 탈기시키고, 봉인하고 내용물을 경화시킨다. 컨테이너를 주위 조건하에 72시간 동안 방치한 후, 순환 공기 오븐에 66°C에서 6시간 동안 두고, 이 시간중에 이들을 1시간 간격으로 꺼내어 조사한다. 1시간 후, 모든 컨테이너에서 겔과 프레임의 계면을 따라 직경이 약 0.3cm인 기포가 적어도 6개 생긴다. 가열 사이클이 종료된 후, 컨테이너를 주위 조건하에 24시간 동안 방치하고, 이들을 진공실에서 37kpa의 네가티브 게이지 압력하에 6시간 동안 둔다. 이 시간 동안 기포의 직경이 0.6 내지 2.5cm로 커진다. 몇개의 작은 기포가 응집되어 더 큰 기포가 생성된다.

[실시예 2]

본 실시예는, 본 발명에 따라 오가노하이드로겐실록산층을 사용하여 폴리우레탄과 경화된 실리콘 고무사이의 접착성이 향상될 수 있음을 설명한다.

폴리우레탄 필름을 폴리우레탄 프레임의 한쪽에 가열봉인시킨다. 필름과 프레임은 선행 실시예 1에서 기술한 것과 거의 동일하다. 공동 둘레 및 이에 접하는 폭 1.3cm의 필름 스트립을 선행 실시예 1에서 기술한 것처럼 용액 I로 피복시킨다. 다음에 실시예 1에서 기술한 것과 동일한 압출성 실리콘 고무 조성물의 비이드를 프레임과 필름의 경계를 따라 용액 I의 층 위에 도포한다.

오가노하이드로겐실록산(용액 I)을 피복하는 것을 생각하고 동일한 방법으로 두번째 샘플을 제조한다.

다음에 2개의 시험 샘플을 순환 공기 오븐에서 66°C에서 2시간 동안 방치함으로써 경화시킨다. 표본을 주위온도로 냉각시킨 후, 경화된 비이드 중의 한쪽 끝을 잡고 끌어 당겨 이것을 공동의 벽으로부터 분리되도록 시도한다.

용액 I을 사용하지 않고 도포한 고무는 폴리우레탄 필름과 프레임으로부터 쉽게 분리되어 원래의 2가지 물질 상태로 된다. 오가노하이드로겐실록산을 함유하는 용액 I로 피복시킨 시험 샘플은 접착에 실패하지 않았다. 경화된 실리콘 고무는 상당한 힘을 가함으로써만 제거될 수 있으며, 프레임으로부터 폴리우레탄의 약간의 파편이 동시에 뜯어지지 않고서는 제거될 수 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(I) 기관 표면의 적어도 일부분을 오가노하이드로겐실록산과 접촉하는 모든 수소 반응성 물질과 반응하기에 충분한 양의 1분자당 적어도 3개의 실리콘 결합된 수소원자를 함유하는 오가노하이드로겐실록산을 함유하는 액체 조성물로 피복시키고, (II) 피복된 액체 조성물 위에 백금 촉매 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 실리콘 고무 조성물층(이것은 두께가 적어도 3mm이고 경화된 형태의 실리콘 고무의 경도는 쇼어(Shore) A 척도로 적어도 10이다)을 도포하고, (III) 백금 촉매 하이드로실화 반응에 의해 경화될 수 있는 비경화 형태의 폴리오가노실록산 겔을 도포된 층 위에 도포하고, (IV) 겔과 비경화 실리콘 고무 조성물을 동시에 경화시키는 연속 단계를 필수적으로 포함함을 특징으로 하여 기관의 표면으로부터 이 표면과 접촉하는 폴리오가노실록산 겔 속으로 가스 기포가 이동하는 것을 방지하기 위한 기관의 처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 비경화 폴리오가노실록산 겔이 (A) 정도가 25°C에서 0.1 내지 50pa·s인 적어도 1종의 디오가노비닐실록시 말단 차단된 폴리디오가노실록산, (B) 폴리오가노실록산 겔을 경화시키기 위해 충분한 양의 적어도 1종의 1분자당 평균 적어도 3개의 실리콘 결합된 수소원자를 함유하는 폴리오가노하이드로겐실록산 및 (C) 폴리오가노실록산 겔의 경화를 촉매하기에 충분한 양의 백금 또는 백금 화합물을 혼합시킴으로써 수득된 생성물을 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 비경화 형태의 폴리오가노실록산 겔이 적어도 1종의 2개의 말단 위치 각각에 실리콘 결합된 수소원자를 갖는 폴리디오가노실록산(겔에 존재하는 실리콘 결합된 수소원자의 80 내지 95%를 제공한다)을 함유하고, 겔에 존재하는 비닐 그룹에 대한 실리콘 결합된 수소원자의 몰 비율이 1.8 내지 2.9인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 비경화 실리콘 고무 조성물 및 폴리오가노실록산 겔에 존재하는 실리콘 결합된 탄

화수소 라디칼이 비닐 및 메틸인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 비경화 형태의 폴리오가노실록산 겔의 구조식 (a) $(CH_3)_2CH_2=CHSiO_{0.5}$, (b) $(CH_3)_3SiO_{0.5}$ 및 (c) $SiO_{4/2}$ 의 반복 단위로 필수적으로 이루어지는 수지성 벤젠 가용성 공중합체[(c)단위에 대한 (a)단위와 (b)단위를 합한 몰 비율은 0.6 : 1 내지 1.1 : 1이고, 구조식(a)로 나타낸 단위는 공중합체의 2내지 8중량%를 구성하며, 공중합체는 1분자당 적어도 2개의 비닐그룹을 함유하고, (a)단위 : (b)단위 : (c)단위의 몰 비율은 5 내지 10 : 40 내지 45 : 45 내지 50이고, 단 (a)단위의 농도는 공중합체의 총 중량의 8%를 초과하지 않는다]를 (A)의 중량을 기준으로 하여 25% 이하로 포함하는 방법.

청구항 6

기판(Ⅰ), 오가노하이드로겐실록산에 의해 기판에 접착결합되며 기판의 적어도 한쪽면을 피복하는 경화된 실리콘 고무 층(Ⅱ) 및 실리콘 고무 위에 도포되어 접착결합되는 경화된 폴리오가노실록산 겔(Ⅲ)로 필수적으로 이루어지며, 실리콘 고무 층의 두께가 적어도 3mm이고, 실리콘 고무의 경도는 쇼어(Shore) A척도로 적어도 10이며, 오가노하이드로겐실록산, 실리콘 고무 및 폴리오가노실록산 겔이 백금 촉매 하이드로실화 반응에 의해 동시 경화되는 복합재료.

도면

도면1

