(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08L 83/07
C08L 83/04

(11) 공개번호 10-2004-0096553
(43) 공개일자 2004년11월16일

(21) 출원번호 10-2004-7012219
(22) 출원일자 2004년08월06일
번역문 제출일자 2004년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/001030
(87) 국제공개번호 WO 2003/066736
(86) 국제출원출원일자 2003년02월03일
(87) 국제공개일자 2003년08월14일

(30) 우선권주장 10204893.2 2002년02월06일 독일(DE)

(71) 출원인 게에 바이엘 실리콘스 게엠베하 운트 코. 카게
독일 데-51368 레버쿠센 게보이데 파우 7

(72) 발명자 보스하머,스테판
독일 데-50679 쾰른 루이젠스트라쎄 20

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 자가-접착성의 부가 가교 실리콘-고무 블렌드, 이의 제조방법, 복합 성형 부품의 제조 방법 및 복합 성형 부품의용도

요약

본 발명은 자가-접착성의 부가 가교 실리콘-고무 블렌드, 이의 제조 방법 뿐 아니라 상기 블렌드를 사용하여 복합 성형 부품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

색인어

부가 가교 실리콘-고무 블렌드, 복합 성형 부품, 기판

명세서

기술분야

본 발명은 부가 가교 실리콘-고무 블렌드, 이의 제조 방법, 및 복합 성형 부품의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

본 발명에 따른 자가-접착성의 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 기판에 대한 양호한 접착성을 특징으로 하여, 성형 부품을 제조 하기 위해 사용되는 주형을 특별히 취급할 필요없이 주형으로부터 부가 가교 실리콘-고무 블렌드 성형

부품이 분리되는 것을 가능하게 한다. 또한, 일반적으로 복합 성형 부품의 후속 경화가 불필요하다.

부가 가교 실리콘 엘라스토머와 이들의 기판 사이에 접착성 결합을 형성하기 위한 일련의 방법이 제안되었다. 한가지 선택은 이른바 프라이머(primer)를 사용하여 기판 표면을 전처리하는 것이다. 상기 선택에서는 추가 단계 및 공정동안 용매의 취급이 요구된다. 추가 단계 및 용매의 취급은 둘다 불리하다. 또다른 선택은 비-가교 실리콘-고무 블렌드에 1종 이상의 첨가제를 첨가함으로써 부가 가교 실 리콘 엘라스토머를 기판으로 접착시키는 것으로 이루어진다.

다른 한 변형법에서는 상이한 실록산을 성형 전에 열가소성 매트릭스 내로 혼합시키고, 이 열가소성 블렌드의 성형 부품 표면을 부가 가교 실리콘-고무 블렌드와 결합시키는 열가소성-실록산 블렌드의 제법을 제공한다. US 5,366,806에서는 열가소성 매트릭스에서 추가 알케닐기를 갖는 수소 실록산을 청구하는데, 이는 다른 유기 관능성 SiH 접착 촉진제를 함유하는 것이 바람직할 수 있는 부가 가교 폴리유기실록산 고무에 대한 접착성과 연관된다.

US 5,366,805에는 에폭시 또는 아릴기를 갖는 수소 실록산을 함유한 실록산 공중합체 또는 삼원공중합체를 함유하는 폴리카르보네이트가 개시되어 있다. US 5,418,065에서는 실록산-함유 열가소성 물질 대신에, 가교동안 결합되는 부가 가교 폴리유기실록산 고무 및 SiH 실록산 함유 에폭시를 함유하는 폴리프로필렌 삼원공중합체를 제안한다. 예를 들어, 120℃에서 8분동안 접착된다. 이 방법에서, 열가소성 부품은 실리콘-고무의 도포 직전에 사출된다. 이 시스템은 금속 주형으로부터 복합체 부품을 분리할 수 있게 한다.

열가소성 기판의 유형에 따라 1종 이상의 첨가제를 함유하고 가교동안 상이한 조건하에 상기 열가소성 기판에 결합될 수 있는 부가 가교 폴리유기실록산 고무를 제조하는 것이 또다른 해결법이다. 이 방법에서는, 특히 고연화점을 갖는 열가소성 물질이 실리콘-고무와 결합되는 것이 바람직하고, 반대로, 금속성 주형 물질, 즉 일반적으로 강철에 대하여 가능한 낮은 접착성을 유지하는 것이 바람직하다.

US 4,087,585에 따라서, 예를 들어 알루미늄에 대한 양호한 접착성은 2가지 첨가제, 즉 1개 이상의 SiOH 기를 갖는 단쇄 폴리실록산 및 하나 이상의 에폭시기 및 Si-결합 알콕시기를 갖는 실란을 사용함으로써 달성된다. 문헌[J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 3, No. 6, pp 463-473 (1989)]에 따라서, 다양한 금속 및 플라스틱에 대한 양호한 접착은 에폭시 실란을 단독중합성 가교제와 함께 첨가함으로써 달성된다. EP-A 875 536에서는, 에폭시기를 갖는 알콕시실란 및 분자 당 20개 이상의 SiH 관능기를 갖는 수소 실란을 사용함으로써, 다양한 플라스틱에 대한 접착이 증진되고, 이로써 상기 혼합물은 또한 증진된 반응성에 의해 구별된다.

EP 350 951에는 에폭시-관능성 실란을 갖는 아크릴 또는 메타크릴 알콕시실란, 및 첨가제로서 다가 알코올의 부분 알릴 에테르의 조합물을 사용하여 유리 및 금속에 대한 부가 가교 실리콘 엘라스토머의 영구적인 접착이 달성됨을 기재하고 있다.

상기 혼합물은 금속에 대해 양호한 접착성을 또한 나타내고, 이에 따라 코팅되지 않은 금속 주형을 사용하는 가공에서는 이들이 문제가 된다는 불이익을 갖는다.

DE 제199 43 666.5호에는 글리시독시프로필트리메톡시실란과 메타크릴옥시프로필트리메틸옥시실란의 조합물을 첨가함으로써, 폴리아미드와 폴리부틸렌테레프탈레이트에 대한 양호한 접착성이 코팅되지 않은 강철 주형으로부터의 용이한 이형능을 갖는 복합체 부품의 후속 경화에 의해 달성되는 것으로 개시되어 있다. 그러나, 비교적 고품질의 실란을 사용하고, 양호한 최종 접착을 달성하기 위해 복합 성형 부품의 후속 경화가 권장되며, 추가 처리 단계를 포함한다.

US 4,082,726에는 3개 이상의 상이한 실록시기로 이루어진 실록산의 삼원공중합체의 사용을 개시하고 있다. Si 에폭시기 이외에도, 이것은 Si-페닐, SiH 및 다른 실록시 단위를 포함할 수 있다. 이러한 에폭시 실록산은 열가소성 기판과 부가 가교 폴리유기실록산 사이의 접착을 생성하기 위해 대체로 임의의 알케닐 실록산 A) 및 하나의 수소 실록산 B)에 추가로 사용된다. 규소의 유기 관능성 단위에 대한 바람직한 농도는 개시되어 있지 않다. 에폭시 함유 삼원공중합체가 존재함으로써 열가소성 및 금속 접착 모두를 발생시킨다.

US 5,405,896에는 에폭시 함유 실록산 삼원공중합체 대신에, 산소 및 1개 이상의 SiH 기를 함유한 1개 이상의 페닐렌기를 갖는 공중합체 및(또는) 삼원공중합체가 개시되어 있다. 실리콘-고무는, 예를 들어 120℃에서 8분동안 열가소성 표면에 결합된다. 코팅되지 않은 금속 주형에서도 성형물이 성공적으로 분리된다.

US 6,127,503에서는 산소를 함유한 실록산 공중합체 및(또는) 삼원공중합체 대신에, 1개 이상의 페닐 및(또는) 페닐렌 단위, 질소-함유 단위 및 SiH 기를 갖는 삼원공중합체를 제안한다. 실리콘-고무는, 예를 들어 120℃에서 10분동안 열가소성 표면으로의 접착에 의해 경화시킨다.

EP 686 671 (US 5,536,803)에서는 첨가제로서의 유기수소 폴리실록산의 사용을 기재하고 있으며, 여기서 12 mol%

이상의 1가 Si-결합 유기 라디칼은 방향족기이다. 이 경우, 정량적이지는 않지만 실제 ABS로의 접착 및 금속성 표면에 대해 용이한 이형능이 밝혀졌으며; 통상의 기술적 열가소성 물질, 예를 들어 폴리아미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리페닐렌 술피드에 대한 평가는 수행되지 않았다. 이러한 열가소성 물질에 대한 특이적 적용 분야는 나타내지 않았다. 또한, 상응하는 실록산 성분 중 SiH 함량의 바람직한 범위도 개시되어 있지 않았다. 실리콘-고무는, 예를 들어 가교동안 60 내지 100℃에서 100초 내지 8분에 걸쳐 열가소성 표면에 접착되었다.

본 발명의 목적은 다양한 기판, 특히 폴리아미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리페닐렌 술피드와 같은 고연화점을 갖는 기술적 열가소성 기판 상에서 양호한 접착성을 갖는 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 제공하는 데, 이 때 기기로의 접착을 저해하기 위해 자동 사출 성형기에서 공정시 가공용 이형제로 코팅하거나 처리할 필요가 없고, 일반적으로 복합체 부품을 후속적으로 경화시킬 필요가 없다. 이를 달성하기 위해, 표적은 간단한 추가 성분이고, 실리콘 고무용으로 경제적으로 제조될 수 있으며, 별도 성분으로서 상업적으로 공지된, 바람직하게는 2-성분 고무 내에 별도로 첨가될 수 있다.

일반적인 성분 이외에, 가교제로서의 SiH-풍부 유기수소 폴리실록산, 페닐기 및 하나 이상의 알콕시 실란을 갖는 유기수소 폴리실록산, 또는 하나 이상의 에폭시기를 갖는 알콕시 실록산을 용해시킨 부가 가교 혼합물로 상기 목적이 달성되고, 페닐 함량이 상기 조합물에서 최소일 수 있음이 본 발명에서야 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은

a) 2개 이상의 알케닐기를 가지며, 점도가 0.01 내지 30,000 Pa · s인 1종 이상의 선형 또는 분지형 유기폴리실록산,

b) i) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 함량이 7 mmol SiH/g 초과이고,

ii) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 가지며,

iii) i) 및 ii)의 특성이 동일한 유기수소 실록산 또는 상이한 유기수소 실록산에서 만족될 수 있는,

분자당 각각 2개 이상의 SiH 단위를 갖는 1종 이상의 유기수소 실록산,

c) 1종 이상의 Pt, Ru 및(또는) Rh 촉매,

d) 각각 1개 이상의 에폭시 기를 갖는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산,

e) 임의로는, 1종 이상의 억제제,

f) 임으로는, 임의로 표면 개질되는 1종 이상의 충전제,

g) 임으로는, 1종 이상의 첨가제

를 함유하며, Si-결합된 알킬기의 총량에 대한 SiH 기의 총량의 몰비가 0.7 이상, 바람직하게는 1 초과 7 이하인 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 제공하는 것이다. 이것은 성분 b)의 양이 상기 조건을 이행하는 방법에서 a)의 알케닐(바람직하게는 비닐) 함량과 대등함을 의미한다.

성분 b)에 대한 a)의 정량비는 상기 방법으로 Si-알케닐에 대한 SiH의 비가 제한되지만 기본적으로 넓은 범위에서 다양할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 하기 조성(부는 중량부임)을 나타낸다:

폴리유기실록산(들) a)	100 부
유기수소 실록산(들) b)	0.2 내지 60 부
촉매 c)의 금속 함량 및 실리콘-고무 블렌드의 총량	1 내지 1000 ppm
에폭시알콕시 실란 및(또는) 에폭시알콕시 실록산 d)	0.01 내지 10 부
억제제 e)	0 내지 2 부

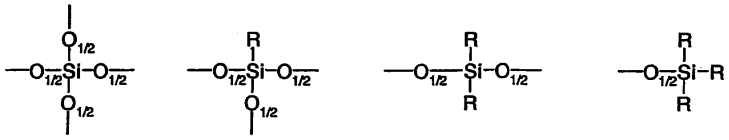
임으로 표면-개질되는 충진제 f)	0 내지 300 부
첨가제 g)	0 내지 15 부

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 2개 이상의 알케닐기를 가지며, 점도가 0.01 내지 30,000 Pa · s인, 1종 이상의 선형 또는 분지형 유기폴리실록산 a)를 함유한다.

유기폴리실록산 a)는 분지형 폴리실록산일 수 있다. 용어 '분지형 폴리실록산'은 또한 매크로환형 및(또는) 스피로환형 구조를 포함하는데, 즉 상기 범위의 용융 점도를 가지며, 90℃ 미만에서 용융되는 고체로 존재하거나, 일반적인 용매 또는 실록산 중합체 중에 용해되는 고체로 존재한다.

성분 a)는 Si-H 기를 반드시 함유하지는 않는다.

유기폴리실록산 a)는 바람직하게는 하기 실록시 단위를 나타낼 수 있는 선형 또는 분지형 폴리실록산이다.



(Q) (T) (D) (M)

상기 식 중,

치환기 R은 동일하거나 상이할 수 있고,

- 페닐 및 할로겐, 특히 불소로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼,

- 페닐 라디칼,

- 히드록실 및

- 탄소 원자수 6 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위로부터의 2개의 치환기 R이 함께 2개의 규소 원자 사이에서 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있으며, 이 때 동일하거나 상이할 수 있는 2개 이상의 치환기 R은 각 분자에 대해 상기 알케닐 라디칼을 나타낸다.

상기 실록시 단위는 서로 통계적으로 분리되거나 블록으로 정렬되어 존재할 수 있다.

탄소 원자수 12 이하의 바람직한 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼은 메틸이다.

페닐로 치환된 바람직한 알킬 라디칼에는, 예를 들어 스티릴(페닐에틸)이 포함된다.

할로겐으로 치환된 바람직한 알킬 라디칼에는, 예를 들어 1개 이상의 불소 원자를 갖는 플루오로알킬 라디칼, 예를 들어 퍼플루오로알킬에틸 라디칼, 바람직하게는 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 퍼플루오로알킬에테르 및(또는) 에폭시-퍼 플루오로알킬에테르가 있다.

탄소 원자수 2 내지 8의 직쇄 또는 분지형 알케닐 라디칼에는, 예를 들어 비닐, 알릴, 헥세닐, 옥테닐, 비닐페닐에틸, 시클로헥세닐에틸, 에틸리덴 노르보르닐 및(또는) 노르보르네닐 에틸 또는 리모닐이 있다. 비닐이 특히 바람직하다.

탄소 원자수 6 이하의 바람직한 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼에는, 예를 들어 메톡시 및 에톡시가 포함된다.

따라서, 바람직한 라디칼은 메틸, 페닐, 비닐 및 3,3,3-트리플루오로프로필이다.

바람직한 실록시 단위에는, 예를 들어 알케닐 단위, 예를 들어 디메틸비닐실록시, 메틸비닐실록시, 비닐실록시 단위, 알킬 단위, 예를 들어 트리메틸실록시, 디메틸실록시 및 메틸실록시 단위, 페닐실록시 단위, 예를 들어 트리페닐실록시, 디메틸페닐실록시, 디페닐실록시, 페닐메틸실록시 및 페닐실록시 단위, 페닐-치환된 알킬실록시 단위, 예를 들어 (메틸)(스티릴)실록시가 포함된다.

바람직하게는, 유기폴리실록산 a)는 실록시 단위 수가 100 내지 10,000, 특히 바람직하게는 300 내지 1000이다.

유기폴리실록산 a) 중의 알케닐 함량은 0.003 mmol/g 내지 11.6 mmol/g인 것이 바람직하다.

유기폴리실록산 a)는 점도가 0.001 내지 30 kPa · s이고, 보다 특히 바람직하게는 5 내지 200 Pa · s이다. 점도는 20 ℃에서의 DIN 53 019에 따라 측정된다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 유기폴리실록산 a)는 상이한 알케닐(바람 직하게는 비닐) 함량을 갖는 상이한 유기폴리실록산의 혼합물을 포함하며, 그의 알케닐 및(또는) 비닐 함량은 인자 2 이상 상이한 것이 바람직하다.

유기폴리실록산 a)의 바람직한 혼합물은, 알케닐기-풍부(바람직하게는 비닐기-풍부) 유기폴리실록산을 포함하고, 저급 알케닐기(바람직하게는 저급 비닐기)를 갖는 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상, 특히 바람직하게는 2개의 유기폴리실록산를 포함하는 혼합물이다.

알킬기(바람직하게는 비닐기)가 풍부한 유기폴리실록산은 알케닐기 함량이 0.4 mmol/g 내지 11.6 mmol/g인 것이 바람직하다.

상기 실록산 중합체는 바람직하게는 상기 정의한 바와 같은 분지형 폴리실록산, 즉 90℃ 미만에서 용융되는 고체 및(또는) 통상의 용매 또는 실록산 중합체에 가용성인 고체를 나타낼 수 있다. 저급 알케닐기(바람직하게는 저급 비닐기)를 갖는 유기폴리실록산은 알케닐 함량이 0.4 mmol/g 미만, 바람직하게는 0.02 내지 0.4 mmol/g이다. 본원에서 알케닐 함량은 ^{1}H-NMR을 이용하여 결정되며, 문헌[A.L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley amp; Sons 1991, Vol. 112, p. 356 ff in Chemical Analysis by J.D. Winefordner]을 참고한다.

바람직하게는, 알케닐기 함량은 알케닐 디메틸실록시 단위를 이용하여 조정된다. 이로 인해 알케닐 함량의 변화 이외에 쇄 길이가 변화되고, 그결과 점도가 상이해진다.

알케닐(바람직하게는 비닐) 함량이 상이한 상기 혼합물의 사용 때문에, 본 발명에 따른 가교 실리콘-고무 블렌드의 팽창 및 인열 전달 저항과 같은 기계적 특성을 최적화하는 것이 가능하다.

알케닐기가 풍부한 유기폴리실록산 a)의 혼합 비는 유기폴리실록산 a)의 총량에 대해 0.5 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 알케닐(바람직하게는 비닐) 함량이 상이한 다양한 유기폴리실록산 혼합물의 총 알케닐 함량은 바람직하게는 0.9 mmol/g 미만이어야 한다.

유기폴리실록산 a)는 US 5,536,803, 4열에서와 같이, 예를 들어 알칼리성 또는 산성 촉매를 이용하는 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.

유기폴리실록산 a)의 양은 바람직하게는 실리콘-고무 블렌드 중 실리콘의 총량에 대해 약 20.5 내지 99.8 중량%일 수 있다.

알케닐기가 풍부한 유기폴리실록산은 특히, 바람직하게는 트리알킬실록시(M 단위) 및 실리케이트 단위(Q 단위)로 이루어지고 바람직하게는 비닐디메틸실록시 단위를 비닐기의 함량이 2 mmol/g 이상이 되게 하는 양으로 함유하는, 용매 또는 액체 수지에 가용성인 고체 수지를 포함한다. 상기 수지는 부가적으로 Si 원자에 대해 최대 10 mol% 이하의 알콕시 또는 OH기를 보유할 수 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 성분 b)는

i) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 함량이 7 mmol SiH/g 초과이고,

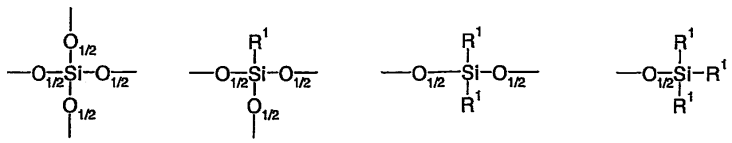
ii) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 가지며,

iii) i) 및 ii)의 특성이 동일한 유기수소 실록산 또는 상이한 유기수소 실 록산에서 만족될 수 있는,

분자당 각각 2개 이상의 SiH 단위를 갖는 1종 이상의 유기수소 실록산을 나타낸다.

이에 따르면, 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드에서는 함량이 7 mmol SiH/g 초과인 1종 이상의 유기수소 실록산 및 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 보유하는 1종 이상의 유기수소 실록산을 함유하는 것이 중요하다. 이러한 특성은 예를 들어, 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드가 함량이 7 mmol SiH/g 초과이고 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 보유하는 유기수소 실록산 또는 2개의 상이한 유기수소 실록산(이중, 하나는 SiH 함량이 7 mmol/g 초과이고 분자내에 방향족 기를 보유하지 않고, 다른 하나는 분자내에 방향족 기를 보유하고 임의의 Si-H 함량을 갖음)을 함유하는 방식으로 만족될 수 있으며, 이로써 각 경우에 중요한 유기수소 실록산 이외에 임의로는 다른 유기수소 실록산이 존재할 수 있다.

성분 b)에 따라 선택된 유기수소 실록산은 하기 실록시 단위를 보유할 수 있는 선형, 분지형 또는 환형 폴리실록산으로부터 선택되는 것이 바람직하다:



(Q') (T') (D') (M')

상기 식 중, R^1은 동일하거나 상이할 수 있고,

- 수소,

- 방향족 기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼,

- 히드록실,

- 방향족 기 및

- 탄소 원자수 6 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위로부터의 2개의 기 R^1이 함께 2개의 규소 원자 사이에 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있다.

유기수소 실록산 b)는 바람직하게는 단위 Q', T', D' 및 M' 중 하나 이상의 선형, 환형 또는 분지형 유기폴리실록산이며, 이는 바람직하게는 다른 유기실록시 단위, 바람직하게는 디메틸실록시 단위 이외에 임의로 MeHSiO 및(또는) $Me_2HSiO_{0.5}$ 단위를 함유할 수 있다.

특성 i)에서, 상기 유기수소 실록산의 SiH는 7 mmol SiH/g 초과인 것으로 제한되며, 바람직하게는 10 내지 16.7 mmol/g이다. 상기 실록산 중합체는 또한 상기 정의한 바와 같은 분지형 폴리실록산, 즉 90 ℃ 미만에서 용융되는 고체 및(또는) 통상의 용매 또는 실록산 중합체에 가용성인 고체를 나타낼 수 있다. 상기 실록산은 바람직하게는 실온에서 액체이고(거나) 실록산에 가용성이며, 즉 바람직하게는 1000 미만의 실록시 단위를 갖는다. 주로 MeHSiO 단위로 이루어지는 상기 실록산 쇄에 대한 쇄 길이는 바람직하게는 3 내지 200, 특히 바람직하게는 15 내지 60이다. 본원에서 SiH 함량은 ^{1}H-NMR을 이용하여 결정되며, 문헌[A.L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley amp; Sons 1991, Vol. 112, p. 356 ff in Chemical Analysis by J.D. Winefordner]을 참고한다.

특성 ii)에서, 방향족 기는 치환될 수 있다. 임의로, 1 내지 3개의 치환기가 예를 들어 알킬, 알콕시, 알킬렌, 알킬렌옥시 및 할로겐으로부터 선택될 수 있다. 특성 ii)를 만족시키기 위하여, 방향족 기는 규소 원자에 직접 결합되거나 규소 원자에 결합된 알킬기의 치환기로서 존재할 수 있다. 치환기 R^1로서 사용되는 바람직한 방향족 단위는, 예를 들어 방향족 기가 규소 원자에 직접 결합된 방향족 단위, 예를 들어 페닐, C_1-C_{10} 알킬 페닐, C_2-C_{10} 알킬렌 페닐, C_1-C_{10} 알콕시페닐, C_2-C_{10} 알킬렌 옥시페닐, 할로겐 페닐 및 나프틸, 및 방향족 기가 알킬기에 의해 규소 원자에 결합된 방향족 단위, 예를 들어 페닐(C_1-C_{12})알킬을 포함한다. 규소 원자에 직접 결합된 방향족 기, 특히 페닐이 바람직하다. 라디칼 R^1이 방향족 기를 함유하지 않는다면, 이는 R에 대해 명시된 정의를 포함하는 것이 바람직하다. 유기수소 실록산 b)의 다른 바람직한 정의 및 가능한 제조 방법에 대해서는, 하기 기재된 성분 b1), b2) 및 b3)에 대한 설명을 참고할 수 있고, 따라서 이는 유기수소 실록산에 대해 적용된다.

유기수소 실록산 b)의 바람직한 양은 성분 a) 100 중량부에 대해 0.2 내지 60 중량부이다.

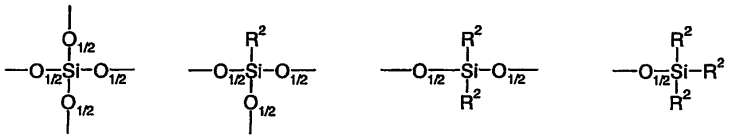
본 발명의 바람직한 실시양태에서, 성분 b)는 성분 b1), b2) 및 임의로는 성분 b3)을 포함하며, 여기서

b1)은 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 함량이 7 mmol SiH/g 초과인, 방향족 기를 함유하지 않는 1종 이상의 유기수소 실록산이고,

b2)는 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 1개 이상의 방향족 기가 분자내에 함유된 1종 이상의 유기수소 실록산이며,

b3)은 존재하는 경우, 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 함량이 7 mmol SiH/g 미만이며, 방향족 기를 함유하지 않는 1종 이상의 유기수소 실록산이다.

유기수소 실록산 b1)은 하기 실록시 단위를 보유할 수 있는 선형, 분지형 또는 환형 폴리실록산인 것이 바람직하다:



(Q'') (T'') (D'') (M'')

상기 식 중, 치환기 R^2는 동일하거나 상이할 수 있고,

- 수소,

- 방향족 기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼,

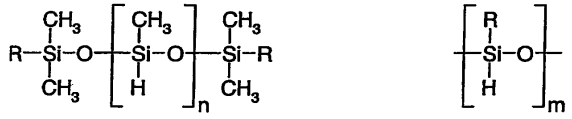
- 히드록실 및

- 탄소 원자수 6 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위의 2개의 치환기 R^1이 함께 2개의 규소 원자 사이에 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있다. 라디칼 R^2가 방향족 기를 함유하지 않는다면, 이는 SiH 함량이 7 mmol/g 초과라는 R에 대해 명시된 정의를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 관점에서 유기수소 실록산 b1)은 바람직하게는 단위 Q', T', D', M' 중 하나 이상으로부터의 선형, 환형 또는 분지형 유기폴리실록산이며, 이 중 대부분(50 mol% 초과)은 다른 유기실록시 단위, 바람직하게는 디메틸실록시 단위 이외에 MeHSiO 및(또는) $Me_2HSiO_{0.5}$ 단위를 함유할 수 있다. 상기 유기수소 실록산의 SiH 함량은 7 mmol SiH/g 초과인 것으로 제한되며, 바람직하게는 10 내지 16.7 mmol/g이다. 상기 실록산은 바람직하게는 실온에서 액체이고(거나) 실록산에 가용성이며, 즉 바람직하게는 1000 미만의 실록시 단위를 갖는다. MeHSiO 단위의 수는 바람직하게는 3 내지 200, 특히 바람직하게는 15 내지 60이다.

유기수소 실록산 b1)의 바람직한 실시양태는 하기 화학식의 선형 또는 환형 유기수소 실록산을 포함한다:



여기서, $n = 1$ 내지 1000이고,
$m = 3$ 내지 10임

특히 바람직한 실시양태에서, 유기수소 실록산 b1)은 $[(Me_2HSiO_{0.5})_4OSiO]$ 또는 $[(Me_2HSiO_{0.5})_{0.2-4}OSiO]_{1-500}$일 수도 있다.

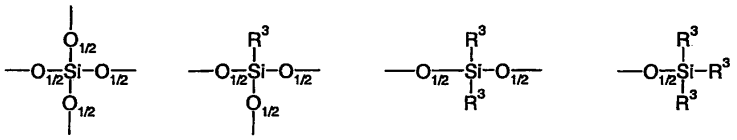
유기수소 실록산 b1)은 공지된 방법, 예를 들어 산 평형 또는 축합(예를 들어 US 5,536,803, 43-58 행에 기재된 바와 같음)에 따라 제조할 수 있다.

유기수소 실록산 b1)은 또한 촉매 c)의 존재하에 알케닐기를 함유하는 실록산과 유기수소 실록산의 히드로실릴화로부터 수득된 반응 생성물일 수도 있으며, 여기서 생성된 SiH 함량은 7 mmol/g 초과라는 상기 정의된 한계 내로 유지되어야 한다. 알칸디일기-브릿지된 유기수소 실록산이 이로부터 수득된다.

유기수소 실록산 b1)은 또한 예를 들어 유기수소 알콕시 실록산과 성분 d)의 축합으로 인해 US 4,082,726, 예를 들어 5 및 6행에 기재된 구조물을 초래하는 반응 생성물일 수도 있으며, 여기서 생성된 SiH 함량은 7 mmol/g 초과라는 상기 정의된 한계 내로 유지되어야 한다.

유기수소 실록산 b1)의 바람직한 양은 성분 a) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부이다.

유기수소 실록산 b2)는 바람직하게는 단위 Q'', T'', D'', M'' 중 하나 이상으로부터의 선형, 환형 또는 분지형 유기폴리실록산이며, 이 중 대부분(50 mol% 초과)은 MeHSiO 및(또는) $Me_2HSiO_{0.5}$ 단위로 표시되는 바와 같은 SiH 기를 보유하지 않는다. 다른 유기실록시 단위 이외에, 디메틸실록시, 트리메틸실록시, 메틸실록시, 실리케이트, 디페닐실록시, 페닐메틸실록시 또는 비닐메틸실록시 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 유기수소 실록산의 SiH 함량은 7 mmol SiH/g 미만인 것으로 제한된다:



(Q''') (T''') (D''') (M''')

유기수소 실록산 b2)의 치환기 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고,

- 수소,

- 방향족 기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼 또는 그의 에폭시드화 유도체,

- 방향족 기,

- 히드록실 및

- 탄소 원자수 5 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위로부터의 2개의 R^3 기가 함께 2개의 규소 원자 사이에 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있으며, 이 때 유기수소 실록산 b2)는 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 보유한다.

방향족 기는 치환될 수 있다. 임의로, 바람직하게는 1 내지 3개의 치환기가 예를 들어 각각 탄소 원자수 12 이하인 알킬, 알콕시, 알킬렌, 알케닐옥시, 및 할로겐, 바람직하게는 불소로부터 선택될 수 있다. 방향족 기는 규소 원자에 직접 결합되거나 규소 원자에 결합된 알킬기의 치환기로서 존재할 수 있다. 치환기 R^3 으로서 바람직한 방향족 단위는, 예를 들어 방향족 기가 규소 원자에 직접 결합된 방향족 단위, 예를 들어 페닐, C_1-C_{10} 알킬 페닐, C_2-C_{10} 알킬렌 페닐, C_1-C_{10} 알콕시페닐, C_2-C_{10} 알킬렌 옥시페닐, 할로겐 페닐 및 나프틸, 및 방향족 기가 알킬기에 의해 규소 원자에 결합된 방향족 단위, 예를 들어 페닐(C_1-C_{12})알킬을 포함한다. 규소 원자에 직접 결합된 페닐이 바람직하다. 라디칼 R^3 이 방향족 기를 함유하지 않는다면, 이는 R에 대해 명시된 정의를 포함하는 것이 바람직하다. 실록시 단위는 통계적으로 분포하거나, 임의의 순서로 블록으로 정렬되어 존재할 수 있다.

유기수소 실록산 b2)는 유효하게는 점도가 20 ℃에서 1 내지 50,000 mPa · s이고, 바람직하게는 점도가 10 내지 5000 mPa · s이고(이거나), 용융 점도가 상기 범위인 90 ℃ 미만에서 용융되는 고체, 또는 통상의 용매 또는 실록산 중합체에 가 용성인 고체이다.

아릴실록시 단위는 바람직하게는 디아릴실록시, 메틸아릴실록시 또는 삼관능성 아릴실록시 단위이고, 특히 바람직하게는 디페닐실록시 및 2-페닐에틸렌 메틸실록시/(스티릴)(메틸)실록시 단위이다.

방향족기의 함량은 Si에 결합된 유기 라디칼에 대해 유효하게는 1 내지 67 mol%, 바람직하게는 2 내지 20 mol%, 특히 바람직하게는 2 내지 11.8 mol%로, 이 때 SiH는 유기기로 간주되지 않는다.

또한, 다른 유기실록시 단위외에, MeHSiO 및(또는) $Me_2HSiO_{0.5}$ 단위, 바람직하게는 디메틸실록시 단위가 존재한다. SiH 함량은 유효하게는 약 0.1 내지 16.7 mmol SiH/g이고, 바람직하게는 3 내지 15 mmol SiH/g이다.

경제적인 이유로, 방향족 실록시 단위의 백분율을 최소화하고, 비용 효과를 높일 수 있는 단위를 선택할 것이다.

유기수소 실록산 b2)는 공지된 방법(예컨대 US 5,536,803에 기재된 바와 같이 별도로 상응하는 유기실록시 단위를 갖는 선형 또는 환형 실록산의 산 평형 및(또는) 축합, 또는 적절한 유기클로로실란의 동시가수분해 및 후속되는 산 평형 및(또는) 축합)에 따라 제조할 수 있다.

유기수소 실록산 b2)의 바람직한 양은 성분 a) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부이다.

본 발명의 관점에서 유기수소 실록산 b3)은 함량이 7 mmol SiH/g 미만이지 만, 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖는, 상기 성분 b1)의 정의에 따른 유기수소 실록산이다. 유기수소 실록산 b3)은 임의로 사용된다. 이들은 특히 인열 전달 저항과 같은 고무의 기계적 특성, 또는 열기 중의 안정성과 같은 노화 특성을 최적화시켜야 할 때 사용된다.

b3)의 특성은 SiH 함량이 7 mmol SiH/g 미만, 바람직하게는 0.2 내지 6.9 mmol/g이다. 유기수소 실록산 b3)의 경우, 실록시 단위의 수는 3 내지 1000, 바람직하게는 10 내지 200, 더욱 바람직하게는 20 내지 50이다.

b3) 중의 실록시 단위는 액체 및(또는) 실록산-가용성 수소 실록산의 점도가 20 ℃에서 0.5 내지 50,000 mPa · s가 되도록 조정되는 것이 바람직하다. 실록산 b3)은 또한 용융 점도가 상기 범위인 90 ℃ 이하에서 용융되는 고체, 또는 통상의 용매 또는 실록산 중합체에 가용성인 고체이다.

바람직한 대표 물질은 트리메틸 및(또는) 수소디메틸실록시 말단을 갖는 폴리메틸 수소 이유기실록산이다.

b1)에서 기재된 바와 같이, a)와의 히드로실릴화에 의해 제조된 반응 생성물 또는 a) 또는 d)와의 축합에 의해 제조된 반응 생성물을 사용할 수 있다.

유기수소 실록산 b3)은 공지된 방식으로, 예를 들어 US 5,536,803에 기재된 바와 같이 제조할 수 있으며, 이로써 유기실록시 단위에 대한 수소 유기실록시의 적합한 중량비를 선택함으로써 SiH 함량을 조절할 수 있다.

유기수소 실록산 b3)의 바람직한 양은 성분 a) 100 중량부를 기준으로 0 내지 30 중량부이다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 c) 가교 반응 및(또는) 히드로실릴화를 위한 1종 이상의 Pt, Ru 및(또는) Rh 촉매를 함유한다. 백금 촉매가 바람직하다. 특히 바람직한 촉매 c)는 바람직하게는 Pt(0) 착물, Pt(II) 착물 또는 그의 염 또는 Pt(IV) 착물 또는 그의 염이고, 이들은 착화제로서 리간드, 예컨대 알케닐 실록산, 시클로알킬 디엔, 알켄, 할로겐 및(또는) 유사할로겐, 카르복실, S, N 또는 P기를 함유하는 리간드를 금속에 대해 1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 1 내지 100 ppm, 특히 바람직하게는 1 내지 20 ppm의 촉매량으로 함유한다. Ru 및(또는) Rh 촉매로는, 예를 들어 Rh 또는 Ru 착물 및(또는) 염, 예컨대 디-μ,μ'-디클로로-디(1,5-시클로옥타디엔)디로듐이 포함된다. 문헌[J. Appl. Polym. Sci 30, 1837-1846 (1985)]에 기재된 화합물도 Rh 화합물로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 임의로 1종 이상의 억제제를 함유한다. 본 발명의 관점에서 억제제는 모두 현재까지 히드로실릴화의 지연 및(또는) 억제에 사용되어온 시판 화합물이다. 이러한 바람직한 억제제의 예로는 비닐 메틸실록산, 예컨대 1,3-디비닐-테트라메틸 디실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸 시클로테트라실록산, 알키놀, 예컨대 20 메틸부티놀-(2) 또는 1-에티닐 시클로헥사놀 (US 3,445,420) 50 내지 10,000 ppm, 및 성분 c)의 순수한 Pt, Ru 또는 Rh 촉매의 반응에 의한 히드로실릴화를 지연시킬 수 있는, S, N 및(또는) P를 함유하는 다른 모든 공지된 억제제 (DE-A 36 35 236)가 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 또한 1개 이상의 에폭시기를 갖는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)를 함유한다. 에폭시기 는 Si에 알칸디일기를 통해 결합된 에폭시기(에폭시-$(CH_2)_x$-Si)가 효과적이다. 바람직하게는 알콕시 관능기 내에 최대 5개의 C 원자를 갖고, 분자당 통상적으로는 2개, 바람직하게는 3개의 알콕시기를 갖는다. 여기에는 EP 691 364에 기재된 에폭시 실란 및 에폭시 실록산이 포함된다.

또한, 알콕시실란 d)에는 글리시독시프로필 트리알콕시실란 및 디알콕시실란 또는 2-(3,4-에폭시시클로-헥실)에틸 트리알콕시실란, 에폭시리모닐트리알콕시실란, 에폭시드화 노르보르네닐에틸 트리알콕시실란 및(또는) 에틸리덴 노르보르닐 트리알콕시실란 및 다른 C_3 내지 C_{14} 에폭시드화 알케닐 및(또는) 알케닐아릴 트리알콕시실란, 에폭시드화 트리스알콕시실릴 프로필알릴 시아누레이트 및(또는) 이소시아누레이트 뿐만 아니라, 이들의 디알콕시 유도체, 아크릴옥시 프로필 트리알콕시실란 및(또는) 메타크릴옥시 프로필 트리알콕시실란 및 이들을 물, 알코올 또는 실라놀 및(또는) 실록산 디올과 반응시킨 후의 축합 생성물이 포함된다.

바람직하게는 모노(에폭시유기)트리알콕시 실란, 예컨대 글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리알콕시실란 또는 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및(또는) 이들의 실록산, 특히 바람직하게는 글리시독시프로필트리메톡시실란 및 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란의 혼합물을, 성분 a) 100 부에 대해 0.01 내지 10 부 및(또는) 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 총량에 대해 약 0.002 내지 9.1 중량% 함유한다.

성분 b1)에 대해 기재된 바와 같이, a) 및 b)와 d)의 히드로실릴화에 의해 제조된 반응 생성물 및(또는) b)와 d)의 축합에 의해 제조된 반응 생성물도 또한 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 또한 임의로 1종 이상의, 임의로는 표면-개질된 충전제 (f)를 함유한다. 여기에는, 예를 들어, 모두 미세-분포된 충전제, 즉, 엘라스토머 코팅, 성형 부품 또는 압출물을 제조할 수 있도록 Pt-촉매 가교 반응을 방해하지 않는 100 ㎛ 미만의 입자를 갖는 충전제가 포함된다.

이것은 무기 충전제, 예컨대 규산염, 탄산염, 질화물, 산화물, 매연(soot) 또는 규산일 수 있다. 이것은 바람직하게는 고무의 기계적 특성을 강화시키는 충전제, 예컨대 또한 표면 처리될 수 있는 50 내지 400 ㎡/g의 BET 표면을 갖는 화성(pyrogenic) 또는 침전 규산을 성분 a) 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 10 내지 50 중량부의 양으로 포함한다.

50 ㎡/g 초과의 BET 표면을 갖는 충전제는 고무의 기계적 특성이 개선된 실리콘 엘라스토머의 제조를 가능하게 한다. 고무의 기계적 강도 및 투명도는 그 표면에 예를 들어 화성 규산, 예컨대 에어로실(Aerosil), HDK, 캅-오-실(Cab-O-Sil)을 더해 증가시킬 수 있다.

그 외에, 1 내지 50 ㎡/g의 BET 표면을 갖는 소위 증량 충전제, 예컨대 석영 분말, 규조토, 크리스토발라이트(cristobalite) 분말, 운모, 알루미늄 산화물, Ti, Fe, Zn 산화물, 초크 또는 매연을 추가로 또는 대체물로 사용할 수 있다.

충전제 f)라는 용어는 충전제와 중합체의 상호작용(예컨대, 침전농축 효과) 에 영향을 주는, 표면 상에 결합된 방수제 및(또는) 분산제 및(또는) 가공 보조제를 포함하는 충전제를 의미한다. 충전제의 표면 처리에는 바람직하게는 실란 또는 실록산, 예컨대 헥사메틸 실라잔 및(또는) 디비닐 테트라메틸디실라잔 및 물에 의한 방수 처리가 포함되고, '동일 반응계(in situ)' 방수 처리가 바람직하다. 이것은 또한 다른 시판 충전제 처리제, 예컨대, 가교 반응을 위한 반응 부위를 생성하기 위한 쇄 길이 2 내지 50의 비닐알콕시 실란, 예컨대 비닐 트리메톡시실란, 유기실록산 디올 뿐만 아니라, 지방산 또는 지방 알코올 유도체로 수행할 수도 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 또한 임의로 1종 이상의 첨가제 (g), 예를 들어 자가-윤활 가황물을 제공하는 페닐실록산 오일, 예컨대 디메틸실록시 및 디페닐실록시 또는 메틸페닐실록시기의 공중합체 뿐만 아니라 바람직하게는 점도가 0.1 내지 10 Pas인, 메틸페닐실록시기를 갖는 폴리실록산, 또는 착색 페이스트로서 염료 및(또는) 착색 안료, 추가로 성형물 분리용 화합물(예컨대 지방산 또는 지방 알코올 유도체), 압출 첨가제(예컨대 붕산 또는 PTFE 페이스트), 살생물제(예컨대 살진균제), Fe, Ti, Ce, Ni, Co 화합물과 같은 열기 안정화제를 함유한다. 첨가제의 양은 성분 a) 100 중량부를 기준으로 0 내지 15 중량부가 바람직하고, 고무 블렌드의 총량을 기준으로 13 중량% 미만이 바람직하다.

본 발명의 또다른 목적은 성분 a) 내지 d) 및 임의로 성분 e) 내지 g)의 혼합을 포함하는, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조 방법을 제공하는 것이다.

혼합은 바람직하게는 불활성 기체 분위기하에서, 고점도 페이스트에 적합한 혼합기, 예컨대 혼련기, 용해기 또는 플라네타리 믹서(planetary mixer)로 수행한 다.

바람직한 실시양태에서, 소위 강화 충전제, 즉, 50 ㎡/g 초과의 BET 표면을 갖는 충전제를 혼합 과정 중에 소수성화되고(되거나) 소수성 '동일 반응계'가 얻어지도록 혼합한다.

이 경우, 바람직하게는 유기폴리실록산 a), 충전제 및 소수성화제, 바람직하게는 헥사메틸디실라잔 및(또는) 디비닐테트라메틸디실라잔을 고점도 물질에 적합한 혼합기, 예컨대 혼련기, 용해기 또는 플라네타리 믹서에서 바람직하게는 90 내지 100 ℃의 온도로, 규산 성분 f)의 존재하에 물과 함께 20분 이상 교반한 다음 먼저 상압에서, 및 이어서 100

내지 20 mbar의 진공에서 증발시켜 150 내지 160 ℃에서 과량의 소수성화제 및 물을 제거한다. 이어서, 다른 성분을 유효하게는 10 내지 30분에 걸쳐 혼합한다.

부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조 방법의 바람직한 실시양태에서, 성분 a) 내지 g)를 하나 초과를 함유하나 전부를 함유하지는 않는 부분 혼합물을 먼저 제조한다.

이렇게 부분 혼합물로 나누면 성분 a) 내지 d) 및 임의로는 e) 내지 g)의 반응성 혼합의 취급이 용이해진다. 특히, 성분 b1), b2) 및 b3)은 촉매 c)와 별도로 보관하는 것이 바람직하다. 성분 d) 및 억제제 e)는 서로 반응하는 성분 a), b) 및 c)가 동시에 존재하지 않는 한 각각의 성분 중에 제공되는 것이 다소 유리할 수 있다.

본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조 방법의 바람직한 실시 양태에서, 먼저 제1 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g),

- 1종 이상의 촉매 c) 및

- 임의로는, 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)

의 조합에 의해 제조하고, 제2 부분 혼합물을

- 임의로는, 유기폴리실록산 a),

- 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 1종 이상의 유기수소 폴리실록산 b2),

- 임의로는, 1종 이상의 유기실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d),

- 임의로는, 1종 이상의 억제제 e) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조한 다음 2가지 부분 혼합물을 혼합한다. 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조 방법의 또다른 바람직한 실시양태에서, 먼저 제1 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g),

- 1종 이상의 촉매 c) 및

- 제2 또는 제3의 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)

의 조합에 의해 제조하고, 제2 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 임의로는, 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 제3 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 방향족기를 갖는 1종 이상의 유기수소 실록산 b2),

- 임의로는, 1종 이상의 유기실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 제1 또는 제3 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d),

- 임의로는, 1종 이상의 억제제 e) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조하며, 제3 부분 혼합물을

- 방향족기를 함유하는 1종 이상의 유기수소 실록산 b2), 및(또는)

- 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)

(각 경우에서, 성분 b2) 및(또는) d)가 제1 또는 제2 부분 혼합물에 포함되지 않음),

- 제2 부분 혼합물에 포함되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 제2 부분 혼합물에 포함되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 유기수소 실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조한 다음 3가지 부분 혼합물을 혼합한다.

'부분 혼합물' 및(또는) '반응 성분'이라는 용어는 또한 부분 혼합물이 단일 성분만을 함유하는 경우도 포함한다.

본 발명의 또다른 목적은 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 가교 및(또는) 가황에 의해 수득되는 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 제공하는 것이다. 가교 및(또는) 가황은 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 반응성에 따라, 0 내지 300 ℃의 온도 범위에서 수행된다.

가교는 주변 공기의 존재하에서 상압, 진공 내지 20 mbar 또는 과압력하에서 수행할 수 있다. 주변 공기 존재하의 과압력에는 성형 부품의 표면적당 중량과 관련된 사출 조건, 즉, 300 bar 이하에서의 기판 표면 상의 사출 성형 및 가교가 포함된다.

부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 일반적으로 엘라스토머 성형 부품을 포함한다.

본 발명의 또다른 목적은 본 발명에 따른 1종 이상의 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 무기, 금속, 듀로플라스틱 및(또는) 열가소성 기판 상에서 가교시키는 것을 특징으로 하는, 복합 성형 부품의 제조 방법을 제공하는 것이다.

열가소성 기판이 바람직한 기판이며, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드 또는 폴리페닐렌 술피드의 기판이 특히 바람직하다.

복합 성형 부품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 사전에 제조된 열가소성 성형 부품의 표면에 임의로는 코팅, 캐스팅, 칼렌더라이징(calenderizing), 블레이드 및 롤링(rolling)으로, 바람직하게는 상압에서 도포한 다음 0 내지 300 ℃, 바람직하게는 50 내지 250 ℃의 온도에서 가교시키고, 상기 방법에서 결합시킨다.

특히 바람직하게는, 바람직한 열가소성 성형 부품을 제조한 후, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 즉시 도포한다.

복합 성형 부품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법의 또다른 바람직한 일 실시양태에서, 바람직하게는 바로 전 분무 코팅된 열가소성 성형 부품의 표면 상에서 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 50 내지 300 ℃ 온도의 사출 성형 다이에서 가황하여 결합시킨다.

복합 성형 부품의 제조를 위한 상기 언급된 방법에서, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 일반적으로 기판의 표면이 발견되는 가황 공간 내의 기판 상에 놓는다. 이 방법에서, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드는 제조한 후 성분 a) 내지 g)를 즉시 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 기재된 반응성 부분 혼합물을 제조한 후 혼 합하는 것이 특히 바람직하다. 이 방법에서, 또한 반응성 부분 혼합물을 기판 상에 직접 분무하여 코팅시킨 후, 가교시킨다.

또한, 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드로 코팅되는 기판은, 예를 들어 유리, 임의로 전처리된 금속 또는 바람직하게는, 임의로 전처리된 플라스틱을 포함한다. 열가소성 물질로서, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 완전 방향족 폴리에스테르, 유체-결정성 폴리에스테르, 폴리시클로헥실렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 지방족 폴리아미드, 폴리프탈아미드, 부분 방향족 폴리아미드, 폴리페닐 아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 방향족 폴리에테르케톤, PMMA, 폴리카르보네이트, ABS 중합체, 플루오로중합체, 신디오탁틱 폴리스티렌, 에틸렌-일산화탄소 공중합체, 폴리페닐렌 술폰, 폴리아릴렌 술피드 및 폴리페닐렌 술폭시드가 바람직하다. 듀로플라스틱 플라스틱은, 예를 들어 멜라민, 우레탄, 에폭시드, 페닐렌 옥사이드 또는 페놀 수지를 포함한다.

가교 및(또는) 가황 공정 동안, 이 기판 표면은 본 발명에 따른 1종 이상의 부가 가교 및(또는) 가교된 실리콘-고무 블렌드와 결합된다.

2 내지 3종의 반응성 부분 혼합물로 나누어진 실리콘-고무 블렌드를 합친 후, 자동 사출 성형기 또는 상류 혼합 헤드 및 임의로는 후속 정적 혼합기 내에서 혼합하여 가황시키고, 이어서 0 내지 300 ℃에서 가교시키고, 결합시킨다. 혼합 후, 성분을 50 내지 250 ℃의 승온에서 성형 다이 내로 사출하는 것이 바람직하다. 상기 기기의 실리콘-고무 블렌드 보유 성형 네스트(nest)는 성형물의 이형을 위해 기 기 표면 상의 부착성을 적절하게 낮게 유지하기 위해 성형물 분리용 화합물로 코팅시키거나 또는 처리할 필요가 없다. 관련 정보는 바람직하게는 서로 번갈아가며 듀로플라스틱 또는 열가소성 물질 및 엘라스토머 물질로 코팅된 성형물의 디자인 구조에 대한 문헌[Schwarz; Ebeling; Furth: Kunststoffverarbeitung [Plastic Processing], Vogel-Verlag, ISBN: 3-8023-1803-X], 문헌[Walter Michaeli: Einfuehrung in die Kunststoffverarbeitung [Introduction to Plastic Processing], Hanser-Verlag, ISBN 3-446-15635-6]에서 발견할 수 있다.

성형물을 유도하고 그들이 닫혀있도록 하기 위해, 성형 부품 표면 ㎠ 당 3000 N을 초과하는 보유력을 가진 자동 사출 성형기를 선택하는 것이 바람직하다.

시판되는 모든 자동 사출기가 본 발명에 따른 방법을 위해 사용될 수 있다. 기술적인 선택은 실리콘-고무 블렌드의 점도 및 성형 부품 치수에 따라 결정한다.

사용된 반응성 부분 혼합물들의 정량비는 본 발명에 따라 기재된 실리콘-고무 블렌드를 혼합한 후 생성되는 정량비에 상응한다. 이들은 목적하는 Si 알케닐 대 SiH 비 및 성분 b1) 내지 b3)의 결합제 구성 성분의 필요량으로 결정한다.

또한, 본 발명의 목적은 복합 성형 부품(예를 들어, 실링 및(또는) 감쇠 블래킷 부재, 손잡이, 키보드, 스위치, 샤워 헤드, 전구 소켓 또는 다른 패스너(fastener)가 있으며, 동시에 이들은 열가소성 및 실리콘-고무 부품을 갖음)을 제조하기 위한 본 발명에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 용도를 제공하는 것이다.

실시예

실시예 1 (본 발명에 따름)

기초 혼합물 BM1 및 반응성 성분 (Ia)의 제1 반응성 '부분 혼합물'의 제조 :

용해기에서, 10 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a1) 19부 및 65 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a2) 35부를 헥사메틸디실라잔 5.1부 및 물 1.8부와 혼합한 후, 300 ㎡/g의 BET 표면적을 갖는 화성 규산 (f) (에어로실 300 (등록상표) 데구사 (Degussa)) 23.5부와 혼합하고, 약 100 ℃로 가열하고 약 1시간 동안 교반하여, 150 ℃ 내지 160 ℃ (최종적으로 p = 20 mbar의 진공하)에서 물 및 과량의 방수제의 잔류물을 제거한 후, (a1) 19부 및 0.2 Pa.s의 점도를 갖고, 비닐 함량이 2 mmol/g인 메틸비닐실록시기를 갖는 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a3) 0.5부로 희석하여 기초 혼합물 BM1을 얻었다.

냉각 후, 기초 혼합물 BM1 약 100부를 테트라메틸테트라비닐 시클로테트라실록산 중 리간드로서 알케닐 실록산을 갖는 Pt 착화합물 (c) (Pt 함량: 15 중량%) 0.0135부와 혼합하였다. 이 시점에서 합쳐진 혼합물 성분은 하기의 실시예에서 반응성 성분 Ia로 지칭한다.

제2 기초 혼합물 BM2 및 제2 반응성 성분 Ib의 제조 :

용해기에서, 10 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a1) 20부 및 65 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a2) 36부를 헥사메틸디실라잔 5.2부 및 물 1.9부와 혼합한 후, 300 ㎡/g의 BET 표면적을 갖는 화성 규산 (f) 24부와 혼합하고, 약 100 ℃로 가열 하고 약 1시간 동안 교반하여, 150 ℃ 내지 160 ℃ (최종적으로 p = 20 mbar의 진공하)에서 물 및 과량의 방수 화합물의 잔류물을 제거한 후, (a1) 13부로 희석했다. 얻어진 혼합물은 기초 혼합물 BM2로 지칭한다.

냉각 후, 평균 SiH 함량이 15 mmol/g이고, 성분 (b1) 1분자 당 평균 MeHSiO기 함량이 30인 트리메틸실릴 말단을 갖는 메틸수소 실록산 (b1) 1부, 평균 SiH 함량이 4.9 mmol/g이고, 성분 (d)로서 글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 1.4부와의 음이온 평형으로부터 제조되고, 억제제 (e)로서 에티닐시클로헥산올 0.1부가 혼합된 평균 Si-페닐 함량이 1.5 mmol/g인 6.5 mol%의 트리메틸실릴 말단을 갖는 디페닐 메틸수소 디메틸 폴리실록산 (b2) $M_{2}D_{7}D^{H}_{6}D^{phe2}_{0.9}$ 1.9부를 기초 혼합물 BM2 96부와 혼합하여 반응성 성분 Ib를 얻었다.

중량비가 0.96:1인 본 발명에 따른 화합물 Ia와 Iab의 혼합물을 표 1에 기술된 조건하에서 가황 주형 내에 위치한 열가소성 부품상에서 가황시켰다. 시험된 모든 열가소성 물질에서 뛰어난 결합 결과를 얻었다.

실시예 2 (본 발명에 따름)

반응성 성분 IIb의 제조 . 기초 혼합물 BM3의 제조는 첨가제의 양이 상이함으로 인한 밀도차를 상당히 보상할 수 있는, 이하와 같은 변경을 가하고, 반응성 성분 Ia는 그대로 두어 실시예 1의 기초 혼합물 BM2와 유사하게 수행되었다.

그러나, 실시예 1의 기초 혼합물 BM1의 변경으로서, 기초 혼합물 BM3은 10 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a1) 19부, 65 Pa.s의 점도를 갖고, 디메틸비닐실록시 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 (a2) 35부 및 300 ㎡/g의 BET 표면적을 갖는 화성 규산 (f) 23.5부를 함유했다. 그 후, 이 혼합물을 실시예 1과 같이 (a1) 13부로 희석했다. 냉각 후, 기초 혼합물 BM3 93.6부를 실시예 1과 같이 평균 SiH 함량이 15 mmol/g이고, 1분자 당 평균 SiH기 함량이 30인 유기수소 실록산 (b1) 1부, 실시예 1과 같이 평균 SiH 함량이 4.9 mmol/g이고, 평균 Si-페닐 함량이 1.5 mmol/g인 유기수소 실록산 (b2) 1.9부, 글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 1.4부, 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 1.7부 및 억제제로서 에티닐시클로헥산올 0.1부와 혼합하여 반응성 성분 IIb를 얻었다.

반응성 성분 Ia 및 IIb를 0.93:1의 비율로 혼합하고, 실시예 1과 같이 열가소성 물질상에서 가황시켰다.

이 실시예는 성분 (d) 중 알콕시실란을 더 사용하는 경우의 영향을 나타낸다.

실시예 3 (비교예)

실시예 1에서와 같은 기초 혼합물 BM2의 제조 :

냉각 후, 기초 혼합물 BM2 96부를 유기수소 실록산 (b3) 1부와 혼합하고, 실시예 1과 같이 유기수소 실록산 (b2) 1.9부를 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (d) 1.7부 및 억제제 (e)로서 에티닐시클로헥산올 0.1부와 혼합하여 반응성 성분 IIIb를 얻었다.

반응성 성분 Ia 및 IIIb를 실시예 1과 같이 0.95:1의 비율로 혼합하고, 가황시켰다.

실시예 3은 에폭시를 함유하는 성분 (d)를 배제하는 경우 접착에 부정적인 효과를 미친다는 것을 나타낸다.

실시예 4 (비교예)

실시예 2에서와 같은 기초 혼합물 BM3의 제조 :

잔류하는 기초 혼합물 BM3 93.6부를 냉각시킨 후, 이를 트리메틸실록시 말단을 갖는 메틸수소 디메틸실록산 (b3) 2.0부와 혼합하고, 평균 SiH 함량이 7.3 mmol/g인 것 및 1분자 당 SiH기의 평균 개수가 20인 것을 실시예 1로부터의 유기수소 실록산 (b2) 1.8부, 글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 1.4부, 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (d) 1.7부 및 억제제 (e)로서 에티닐시클로헥산올 0.1부와 혼합하였다. 반응성 성분 IVb를 얻었다.

반응성 성분 Ia 및 IVd를 상기와 같이 0.95:1의 비율로 혼합하고, 열가소성 물질상에서 가황시켰다.

실시예 4는 성분 (b1) 대신에 성분 (b3)을 사용하는 경우 성분 (b1)보다 접착 결과가 불량함을 나타낸다.

실시예 5 (비교예)

반응성 성분 Vb의 제조 . 기초 혼합물 BM2의 제조는 실시예 1과 같이 수행되었다:

탈기 및 냉각 후, 잔류하는 기초 혼합물 BM2 96부를 실시예 1과 같이 평균 SiH 함량이 15 mmol/g인 유기수소 폴리실록산 (b1) 1.7부, 글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 1.4부, 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 (d) 1.7부 및 억제제 (e) 로서 에티닐시클로헥산올 0.1부와 혼합하였다.

반응성 성분 Vb를 얻었다. 반응성 성분 Ia 및 Vb를 상기와 같이 0.95:1의 비율로 혼합하고, 상기 열가소성 물질상에서 가황시켰다.

실시예 5는 페닐을 함유하는 SiH 성분 (b2)를 배제하는 경우 접착에 부정적인 효과를 미친다는 것을 나타낸다.

실시예 6 (비교예)

반응성 성분 VIb의 제조. 실시예 1과 같이 기초 혼합물 BM2의 제조를 수행하였다. 냉각 후, 기초 혼합물 BM2 96부를 실시예 1과 같이 평균 SiH 함량이 15 mmol/g인 유기수소 폴리실록산 (b1) 1부, 실시예 1과 같이 평균 SiH 함량이 5 mmol/g이고, 평균 Si-페닐 함량이 1.5 mmol/g인 유기수소 폴리실록산 (b2) 1.9부 및 억제제 (e)로서 에티닐시클로헥산올 0.1부와 혼합하였다.

반응성 성분 VIb를 얻었다. 반응성 성분 Ia 및 VIb를 상기와 같이 0.97:1의 비율로 혼합하고, 상기 열가소성 물질상에서 가황시켰다.

실시예 6은 성분 (d)를 배제하는 경우 접착에 부정적인 효과를 미친다는 것을 나타낸다.

복합 부품의 제조 및 평가

성형 다이는 300 ℃까지 가열할 수 있었다. 본 발명에 따른 실리콘-고무 블렌드는 실제적으로 이 온도에서 가공 및 가황될 수 있지만, 본 발명에 따른 성형 부품은 바람직하게는 각각의 열가소성 물질의 비캣 (VIcat) 열변형 온도 (HDT)보다 15 ℃ 낮은 온도 (이 범위는 약 110 ℃ 내지 210 ℃임)에서 열가소성 물질의 표면 상에서 가황된다.

복합 성형 부품을 제조하기 위해, 실리콘-고무의 두 반응성 성분 (I + II)은 각각 25 ℃ 내지 100 ℃에서 가압하에 1:1의 비율로 자동 사출 성형기를 통해 연결된 정적 혼합기를 갖는 혼합 헤드에 의해 2-성분 계량 시스템 중 성형 다이로 공급된다. 다이 중 성형 네스트는 슬라이더에 의해 감소될 수 있는 치수 100 x 30 x 6 mm의 판으로 고안되었다. 복합재료 제조의 일 실시양태에서, 먼저 각각의 열변형 온도의 기준에 따라 80 ℃ 내지 350 ℃에서 각각의 열가소성 물질을 제2 자동 사출 성형기 및 별도로 임의로 냉각된 사출 도관(injection duct) 및 슬라이더에 의해 감소된 100 x 30 x 3 mm의 성형 네스트를 사용하여 사출시켰다. 비캣 열변형 온도보다 15 ℃ 이상 낮은 온도로 20초 동안 냉각시킨 후, 실리콘-고무 블렌드를 슬라이더의 개구로 방출되는 100 x 30 x 6 mm의 완결된 성형 네스트의 개구로 사출시켰다.

제2 실시양태에서, 두께 약 3 mm의 열가소성 성형 부품을 가열된 주형의 성형 네스트에 위치시켰다.

표 1에서 평가된 시험편은 이 방법에 따라 제조되었다. 이 경우, 주형의 온도는 각각의 열가소성 물질의 비캣 열변형 온도보다 적어도 15 ℃ 낮았다. 예를 들면, 폴리아미드 6.6 (PA 6.6), 폴리아미드 6 (PA 6), 다이 온도 140 ℃ 내지 155 ℃에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT) 또는 다이 온도 140 ℃ 내지 210 ℃에서 폴리페닐렌 술피드 (PPS)상의 실리콘-고무의 경화. 이 성형 다이의 보유압은 35 t였다. 실리콘-고무의 경화 시간은 여기서 10초 내지 100초였다.

비캣 열변형 온도는 PBT 셀레낙스(Celenax):HDT/A용으로 ISO 75, 파트 1 및 2에 따라 1.8 Mpa에서 180 ℃ 내지 190 ℃로 측정되었고, PPS 포트론(Fortron) HDT/A는 ISO 75, 파트 1 및 2에 따라 1.8 Mpa에서 270 ℃로 측정되었다.

복합 성형 부품의 제조예에서 사용되는 주형은 강철 품질 1.2343의 연마 표면을 갖는 강철 주형이었다. 각종 기판상에서 경화된 실리콘-고무 블렌드의 접착성은 각각의 경우 시험편에 추가의 열처리를 하지 않고 제조 24시간 후 3개 이상의 시험편을 100 mm/분의 견인 속도로 DIN 53 289 (부유 롤러 박리 검사)에 기준하여 시험되었다. 부유 롤러

박리 검사의 결과를 표 1에 요약했다.

표 1은 실시예 1 내지 실시예 6의 각각의 조성물이 기판에 따라 접착성에서 다소 큰 장점 및 단점을 나타낼 수 있다는 것을 나타낸다. 본 발명에 따른 실리콘-고무 블렌드로 모든 기판에 대해 항상 높은 접착값을 달성할 수 있다. 표 1은 [N/mm] 단위의 개별적인 접착력의 합에 대한 전반적인 평가를 나타낸다.

[표 1]

기판	실시예 1 [N/mm]	실시예 2 [N/mm]	실시예 3 [N/mm]	실시예 4 [N/mm]	실시예 5 [N/mm]	실시예 6 [N/mm]
PA 6.6	2.9	2.7	1.9	1.7	1.7	1.3
PA 6	2.5	2.3	0.4	1.2	1.4	1.6
PBT	2.9	3.5	3.3	2.4	3.4	1.9
PPS	1.7	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7
합	**10**	**10.3**	**7.2**	**7**	**6.5**	**6.5**

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 2개 이상의 알케닐기를 가지며, 점도가 0.01 내지 30,000 Pa · s인 1종 이상의 선형 또는 분지형 유기폴리실록산,

b) i) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 함량이 7 mmol SiH/g 초과이고,

ii) 유기수소 실록산 중 적어도 1종은 분자내에 1개 이상의 방향족 기를 가지며,

iii) i) 및 ii)의 특성이 동일한 유기수소 실록산 또는 상이한 유기수소 실록산에서 만족될 수 있는,

분자당 각각 2개 이상의 SiH 단위를 갖는 1종 이상의 유기수소 실록산,

c) 1종 이상의 Pt, Ru 및(또는) Rh 촉매,

d) 각각 1개 이상의 에폭시 기를 갖는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산,

e) 임의로는, 1종 이상의 억제제,

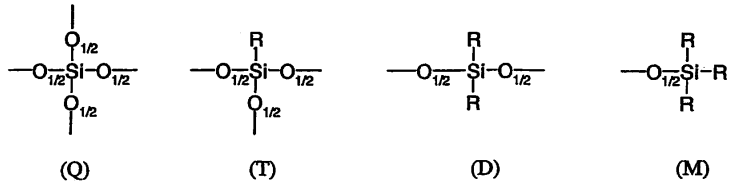
f) 임으로는, 임의로 표면 개질되는 1종 이상의 충전제,

g) 임으로는, 1종 이상의 첨가제

를 함유하며, 혼합물의 모든 성분들에서 Si-결합된 알킬기의 총량에 대한 SiH 기의 총량의 몰비가 0.7 이상인, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유기폴리실록산 a)가 바람직하게는 하기 실록시 단위를 나 타낼 수 있는 선형 또는 분지형 폴리실록산인 것을 특징으로 하는, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.



(Q) (T) (D) (M)

상기 식 중,

치환기 R은 동일하거나 상이할 수 있고,

- 페닐 및 할로겐, 특히 불소로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼,

- 페닐 라디칼,

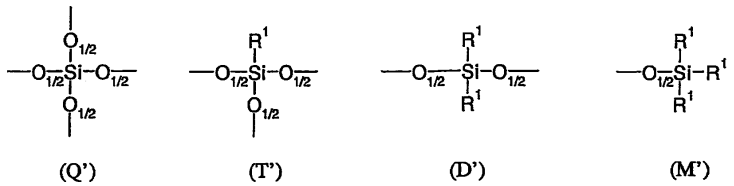
- 히드록실 및

- 탄소 원자수 6 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위로부터의 2개의 치환기 R이 함께 2개의 규소 원자 사이에서 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있으며, 이 때 동일하거나 상이할 수 있는 2개 이상의 치환기 R은 각 분자에 대해 상기 알케닐 라디칼을 나타낸다.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(들) b)가 하기 실록시 단위를 가질 수 있는 선형, 분지형 또는 환형 폴리실록산으로부터 선택되는 것인 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.



(Q') (T') (D') (M')

상기 식 중,

치환기 R^1은 동일하거나 상이할 수 있고,

- 수소,

- 방향족 기로 치환될 수 있는, 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 라디칼,

- 탄소 원자수 12 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알케닐 라디칼,

- 히드록실,

- 방향족 기 및

- 탄소 원자수 6 이하의 직쇄, 분지형 또는 환형 알콕시 라디칼

로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있거나, 상이한 실록시 단위로부터의 2개의 기 R^1이 함께 2개의 규소 원자 사이에 탄소 원자수 2 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸디일 라디칼을 형성할 수 있다.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 b)가 성분 b1), b2) 및 임의로는 성분 b3)를 포함하며,

b1)은 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 함량이 7 mmol SiH/g 초과인, 방향족 기를 함유하지 않는 1종 이상의 유기수소 실록산이고,

b2)는 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 1개 이상의 방향족 기가 분자내에 함유된 1종 이상의 유기수소 실록산이며,

b3)은 존재하는 경우, 분자당 2개 이상의 SiH 단위를 갖고, 함량이 7 mmol SiH/g 미만이며, 방향족 기를 함유하지 않는 1종 이상의 유기수소 실록산인 것인, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.

청구항 5.
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)의 알콕시실란이 2-(3,4-에폭시시클로-헥실)에틸트리알콕시실란 및 메타크릴옥시프로필트리알콕시실란으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.

청구항 6.
성분 a) 내지 d) 및 임의로는 성분 e) 내지 g)의 혼합을 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조 방법.

청구항 7.
제6항에 있어서, 성분 a) 내지 g) 중 하나 초과를 포함하나 전부를 포함하지는 않는 1종 이상의 부분 혼합물의 제조를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.
제6항 또는 제7항에 있어서, 제1 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g),

- 1종 이상의 촉매 c) 및

- 임의로는, 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)

의 조합에 의해 제조하고, 제2 부분 혼합물을

- 임의로는, 유기폴리실록산 a),

- 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 1종 이상의 유기수소 실록산 b2),

- 임의로는, 1종 이상의 유기실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d),

- 임의로는, 1종 이상의 억제제 e) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조한 다음 2가지 부분 혼합물을 혼합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제6항 또는 제7항에 있어서, 제1 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g),

- 1종 이상의 촉매 c) 및

- 제2 또는 제3의 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d)

의 조합에 의해 제조하고, 제2 부분 혼합물을

- 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 제3의 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 방향족 기를 함유하는 1종 이상의 유기수소 실록산 b2),

- 임의로는, 1종 이상의 유기실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f),

- 제1 또는 제3 부분 혼합물에 함유되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d),

- 임의로는, 1종 이상의 억제제 e) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조하며, 제3 부분 혼합물을

- 방향족 기를 함유하는 1종 이상의 유기수소 실록산 b2), 및(또는)

- 1종 이상의 알콕시실란 및(또는) 알콕시실록산 d) (각 경우에서, 성분 b2) 및(또는) d)는 제1 또는 제2 부분 혼합물에 포함되지 않음),

- 제2 부분 혼합물에 포함되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 유기수소 실록산 b1),

- 제2 부분 혼합물에 포함되지 않는 경우, 임의로는 1종 이상의 유기수소 실록산 b3),

- 임의로는, 1종 이상의 유기폴리실록산 a),

- 임의로는, 1종 이상의 충전제 f) 및

- 임의로는, 1종 이상의 첨가제 g)

의 조합에 의해 제조한 다음 3가지 부분 혼합물을 혼합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 조합물을 가교시켜 얻어진 부가 가교 실리콘-고무 블렌드.

청구항 11.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 부가 가교 실리콘-고무 블렌드를 가교시키기 위해 기판에 위치시키는 것을 특징으로 하는, 복합 성형 부품의 제조 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 기판이 무기, 금속, 듀로플라스틱(duroplastic) 및(또는) 열가소성 기판으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13.
제11항 또는 제12항에 있어서, 실리콘 고무 혼합물을 사전에 제조된 열가소성 성형 부품의 표면에 임의로는 코팅, 캐스팅, 칼렌더라이징(calenderizing), 블레이드 및 롤링(rolling)으로, 바람직하게는 상압에서 도포한 다음 0 내지 300 ℃의 온도에서 가교시키고, 상기 방법에서 결합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.
제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘-고무 블렌드를 사전에 사출시킨 듀로플라스틱 또는 열가소성 성형 부품의 표면상에서 50 내지 300 ℃의 온도의 사출 성형 다이에서 가황시켜 결합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.
제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 물질이 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드 또는 폴리페닐렌 술피드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.
제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 제조를 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 부분 혼합물을 혼합시켜서 수행하는 것인 방법.

청구항 17.
무기, 금속, 듀로플라스틱 및(또는) 열가소성 기판 및 제10항에 따른 부가 가교 실리콘-고무 블렌드의 복합 성형 부품.

청구항 18.
제17항에 있어서, 실링 및(또는) 감쇠 블래킷 부재, 손잡이, 키보드, 스위치, 샤워 헤드, 전구 소켓 또는 다른 패스너(fastener)를 포함하는 복합 성형 부품.