



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월04일
 (11) 등록번호 10-0866823
 (24) 등록일자 2008년10월29일

(51) Int. Cl.
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/04* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7025442
 (22) 출원일자 2005년12월30일
 심사청구일자 2006년01월02일
 번역문제출일자 2005년12월30일
 (65) 공개번호 10-2006-0026908
 (43) 공개일자 2006년03월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2004/001616
 국제출원일자 2004년06월25일
 (87) 국제공개번호 WO 2005/003212
 국제공개일자 2005년01월13일
 (30) 우선권주장
 03/07908 2003년06월30일 프랑스(FR)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO 03/087209 A
 EP 061241 B
 EP 602638 B
 US 5347027 A

(73) 특허권자
로디아 쉬미
 프랑스 93300 오버빌러스 튀 드 라 에 꼬르 40
 (72) 발명자
블랑-마냐르 델핀
 프랑스 에프-69007 리옹 튀 세브뤼 42
스테린 세바스티앙
 프랑스 에프-69450 생 씨 오 몽 도 튀 뒤 라봐 3
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 67 항

심사관 : 신귀임

(54) 금속 촉매 존재 하의 탈수소 축합으로 가교될 수 있는실리콘 조성물

(57) 요약

이리듐의 촉매 착물을 이용하는 본 발명은 반응성 단위체 ≡SiH 및 ≡SiOH 사이의 탈수소 축합으로 가교될 수 있는 실리콘 조성물에 관한 것이다. 상기 언급된 이리듐의 촉매 착물은 하기를 반응시켜 수득될 수 있다:

(i) 화학식 I 의 이리듐 착물:

[화학식 I]



[식 중:

A) n 은 1 또는 2 이며, n 이 1 인 경우, S 는 3 원자를 가진 라디칼 리간드 LX 이며, n 이 2 인 경우, S 는 2 개의 이리듐 원자를 가진 3-전자 라디칼 리간드 LX 와 같이 작용하는 1 원자를 가진 라디칼 리간드 X 이며;

B) S' 는 상동이거나 또는 상이하하며, 바람직하게는 상동이며, 각각은 2 전자를 가진 리간드 L 이다],

ii) R₂S, R₂O, NR₃, 카르벤 및 유기인 리간드로부터 선택되는 리간드 S_d.

특허청구의 범위

청구항 1

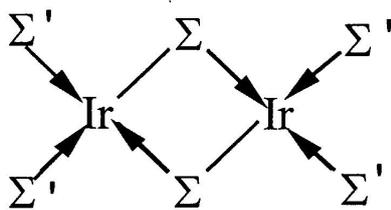
하기를 함유하며, 탈수소 축합에 의해 가교될 수 있는 실리콘 조성물로서:

- -A- 분자 당 하나 이상의 반응성 ≡SiH 단위체를 가진, 유기실록산 단량체, 올리고머 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 실록산 실체;
- -B- 분자 당 하나 이상의 반응성 ≡SiOH 단위체를 가진, 유기실록산 단량체, 올리고머 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 실록산 실체;
- -C- 하나 이상의 촉매 착물;
- -D- 임의로는 하나 이상의 가교 저해제 또는 지연제;
- -E- 임의로는 하나 이상의 폴리유기실록산 (POS) 수지;
- -F- 임의로는 하나 이상의 필러;

상기 촉매 착물 -C- 가 하기 -C1- 및 -C2- 를 함께 반응시켜 수득될 수 있는 이리듐 착물인 것을 특징으로 하는 조성물:

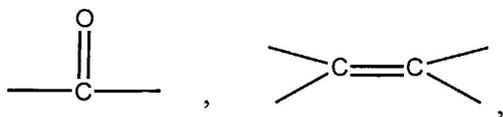
-C1- 하기 화학식 I' 의 이량체성 이리듐 착물:

[화학식 I']



[식 중:

- Σ 는, 2 개의 이리듐 원자를 가교하며, 1 개의 이리듐 원자에 대해서는 1-전자 라디칼 리간드 X 의 관능 및 2 개의 이리듐 원자의 조합에 대해서는 3-전자 라디칼 리간드 LX 의 관능을 가진 1-전자 라디칼 리간드 X 로서, 상기 1-전자 라디칼 리간드 X 는 할로, 알콕시 또는 아릴옥시로부터 선택되고,
- Σ' 는 하기 하나 이상의 단위체를 포함하는 탄화수소기:



로 형성된 2-전자 라디칼 리간드 L 이다];

-C2- 화학식 P(OR)_p(R)_q 의 유기인 화합물인 리간드 Σ_d :

[상기 식 중, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 30의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1 개 이상의 고리를 포함하는 알킬 라디칼로서, 탄소수 4 내지 14의 고리를 포함하는 알킬 라디칼; 또는 1 개 이상의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 탄소수 4 내지 14의 고리를 포함하는 라디칼이고; 여기서, 상기 고리는 알콕시, 할라이드, 아미노, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환될 수 있고; 페닐 라디칼은 상기와 같이 임의로 치환되고, p 및 q 는 0 내지 3 이며, p + q = 3 임].

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, Σ 는 할로 및 알콕시로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 리간드 Σ' 는 상동이거나 또는 상이하며, 탄화수소기는 0, S 및 N으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하며, 탄소수 2 내지 18 의 선형, 분지형, 방향족 또는 (폴리)시클릭임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 동일한 Ir 원자에 결합된 두 개의 Σ' 리간드가 동일한 분자에 의해 수용되는 관능성 (functionalities)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 분자가 1,5-시클로옥타디엔인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 유기인 화합물인 리간드 Σ_d 의 상기 고리는 알콕시, 할라이드, 아미노, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 이량체성 이리듐 착물이 비스(1,5-시클로옥타디엔)다이리듐(I)디클로라이드인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 리간드 Σ_d 가 트리페닐포스핀 및 트리스(파라-메톡시페닐)포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 촉매 착물 -C- 가 비스(1,5-시클로옥타디엔)다이리듐(I)디클로라이드 및 트리페닐포스핀의 혼합 생성물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, -A- 및 -B-의 총 중량에 대하여 이리듐 금속을 1 ppm 내지 1000 ppm 으로 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 0.5 내지 10 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

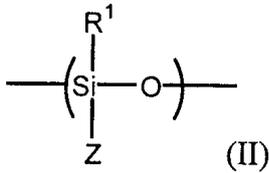
청구항 15

제 14 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 0.75 내지 1.5 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

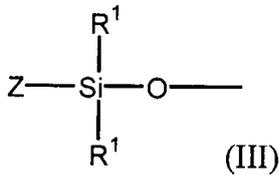
청구항 16

제 1 항에 있어서, -A- 가 하나 이상의 화학식 하기 II 의 단위체를 가지며 하기 화학식 III 의 단위체로 종결되거나, 또는 환형이며 하기 화학식 II 의 단위체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 II]



[화학식 III]



[식 중:

- 기호 R^1 은 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타내고:

- 하나 이상의 할로겐으로 임의 치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,
- 5 내지 8 개의 고리 탄소 원자를 포함하는 임의치환된 시클로알킬 라디칼,
- 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼.,
- 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에서 할로겐, 탄소수 1 내지 3 의 알킬 및 알콕실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의치환된 아르알킬 라디칼,

- 기호 Z 는 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타낸다:

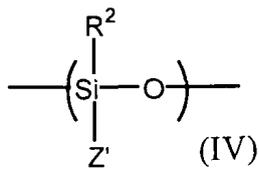
- H,
- R^1 에 대해 제시된 것과 동일한 정의에 대응하는 기,

여기서, 분자 당 기호 Z 의 하나 이상은 H 를 나타낸다].

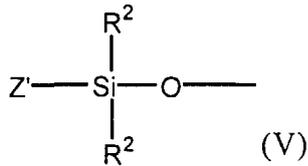
청구항 17

제 1 항에 있어서, -B- 가 하기 화학식 IV 의 하나 이상의 단위체를 가지며 화학식 V 의 단위체로 종결되거나, 또는 환형이며 하기 제시된 화학식 IV 의 단위체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 IV]



[화학식 V]



[식 중:

- 기호 R^2 는 상동이거나 또는 상이하며 하기를 나타내고:

- 하나 이상의 할로겐으로 임의치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,
- 고리 탄소수 5 내지 8 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼,
- 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 아릴 라디칼,
- 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에서 할로겐, 탄소수 1 내지 3 의 알킬 및 알콕실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의치환된 아르알킬 라디칼,

- 기호 Z' 는 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타내며:

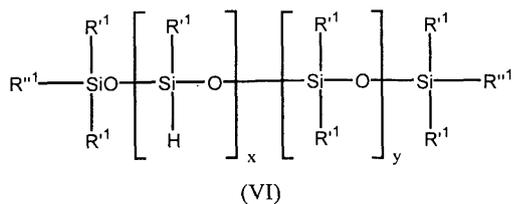
- 히드록실기,
- R^2 에 대해 상기 제시된 것과 동일한 정의에 상응하는 기,

여기서, 분자 당 하나 이상의 기호 Z' 는 OH 를 나타낸다].

청구항 18

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 -A- 가 하기 화학식 VI 에 상응하는 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 VI]



[식 중:

- x 및 y 는 0 내지 200 의 정수 또는 분수를 나타내며,

- R¹ 및 Rⁿ¹ 는 서로 독립적으로 하기를 나타내며:

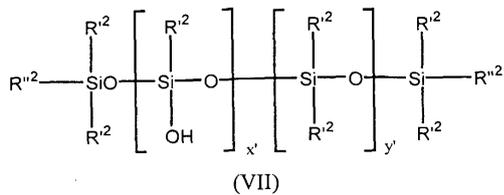
- 하나 이상의 할로겐으로 임의치환된 탄소수 1 내지 8 의, 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,
- 고리 탄소수 5 내지 8 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼,
- 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 아릴 라디칼,
- 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에 임의치환된 아르알킬 라디칼,

- x = 0 인 경우, 하나 이상의 Rⁿ¹ 라디칼이 수소에 상응하는 조건 하에 Rⁿ¹ 이 추가로 수소에 해당할 수 있다.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiOH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 -B- 가 하기 화학식 VII 에 해당하는 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 VII]



[식 중:

- x' 및 y' 는 각각 0 내지 1200 의 정수 또는 분수를 나타내며,

-R² 및 Rⁿ² 는 서로 독립적으로 하기를 나타내며:

- 하나 이상의 할로겐으로 임의치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,
- 고리 탄소수 5 내지 8 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼,
- 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 아릴 라디칼,
- 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에 임의치환된 아르알킬 라디칼,

- x' = 0 인 경우, 하나 이상의 Rⁿ² 라디칼이 OH 에 상응하는 조건 하에 Rⁿ² 이 추가로 OH 에 해당할 수 있다.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체가 분자 당 1 내지 50 개의 활성 ≡SiH 단위체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

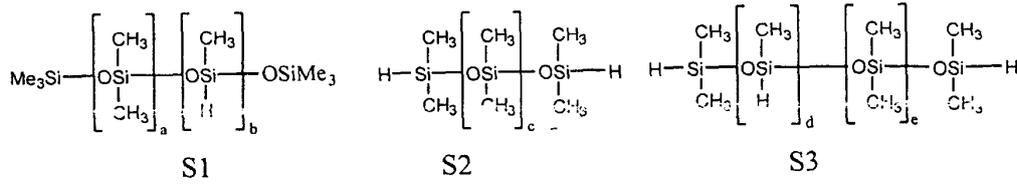
청구항 21

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiOH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체가 분자 당 1 내지 50 개의 활성 ≡SiOH 단위체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 -A- 가 하기 화

화합식의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중, a, b, c, d 및 e 는 하기와 같이 가변적인 숫자를 나타낸다:

- 화학식 S1 의 중합체에서는:

$$0 \leq a \leq 150 \text{ 및}$$

$$0 \leq b \leq 55,$$

- 화학식 S2 의 중합체에서는:

$$0 \leq c \leq 15,$$

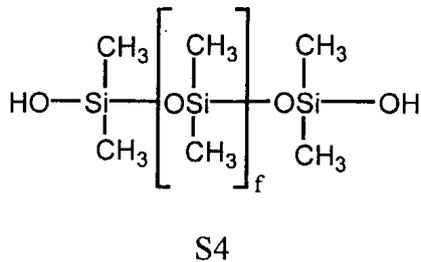
- 화학식 S3 의 중합체에서는:

$$0 \leq d \leq 200 \text{ 및}$$

$$0 \leq e \leq 50].$$

청구항 23

제 1 항에 있어서, 반응성 ≡SiOH 단위체를 보유하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 -B- 가 하기 화학식의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물:



[식 중, 1 ≤ f ≤ 1200 이다].

청구항 24

제 1 항에 있어서, ≡SiH/≡SiOH 비율이 1 내지 100 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25

제 1 항의 조성물의 중합, 가교, 또는 중합 및 가교 방법으로서, 탈수소 축합이 상기 화합물들 -A- 및 -B- 사이에서 수행되며, 상기 탈수소 축합이 촉매 착물 -C- 의 가열 활성화로 개시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

지지체 상에 하나 이상의 이형 코팅을 제조하는 방법으로서, 상기 지지체에 제 1 항의 조성물을 적용한 후 가교가 안전하게 발생하도록 하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

가교 실리콘 발포체로 제조된 하나 이상의 성형품의 제조 방법으로서, 상기 지지체에 제 1 항의 조성물을 적용한 후 가교가 안전하게 발생되도록 하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제 1 항의 조성물을 가교하는 것을 포함하는, 고체 재료로 이루어진 성형품의 코팅 방법.

청구항 29

고체 재료로 이루어진 성형품으로서, 상기 고체 재료의 한 표면 이상이 제 28 항의 방법에 의해 코팅된 성형품.

청구항 30

제 1 항의 조성물을 가교하여 수득되는 가교 실리콘 발포체.

청구항 31

반응성 $\equiv\text{SiH}$ 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 A' 와 반응성 $\equiv\text{SiOH}$ 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 B' 사이에서 탈수소 축합 반응이 수행되는, Si-O-Si 실록실기를 통해 서로 연결된 2 개 이상의 폴리유기실록산 사슬을 포함하는 분지형 폴리유기실록산의 제조 방법으로서, 상기 탈수소 축합 반응이 제 1 항에서 정의된 촉매 착물 C 의 존재 하에 수행되며 가열 활성화로 개시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서, $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ 비율이 1 을 초과하는, 분지형 폴리유기실록산의 제조 방법.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

제 1 항에 있어서, 화학식 I' 에서 Σ' 가 두번째의 단위체를 포함하는 탄화수소기로 형성된 2-전자 라디칼 리간드 L 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 39

제 1 항에 있어서, 화학식 I' 에서 Σ' 가 동일한 분자에 의해 수용되는 동일한 Ir 원자에 의해 수용된 2 개의 Σ' 와 함께 두번째의 단위체를 포함하는 탄화수소기로 형성된 2-전자 라디칼 리간드 L 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

제 1 항에 있어서, Σ 는 클로로인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 43

제 5 항에 있어서, Σ' 리간드가 상동인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 44

삭제

청구항 45

제 9 항에 있어서, 리간드 Σ_d 가 포스핀 PR_3 및 포스파이트 $P(OR)_3$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 46

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 47

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 또는 2 개의 고리를 포함하는 알킬 라디칼로서, 상기 고리는 탄소수가 4 내지 14 인 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 48

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 이상의 고리를 포함하는 알킬 라디칼로서, 상기 고리는 탄소수가 5 내지 8 인 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 49

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 또는 2 개의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 상기 고리에 대한 탄소수가 4 내지 14 인 아릴 또는 아르알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 50

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 이상의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 상기 고리에 대한 탄소수가 5 내지 8 인 아릴 또는 아르알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 51

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 이상의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 상기 고리에 대한 탄소수가 4 내지 14 인 아릴 또는 아르알킬 라디칼이고; 상기 고리 또는 고리들은 알콕시, 할라이드, 아미노 또는 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택되는 1 개 또는 2 개의 기로 치환된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 52

제 9 항에 있어서, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 1 개 이상의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 상기 고리에 대한 탄소수가 4 내지 14 인 아릴 또는 아르알킬 라디칼이고; 상기 고리 또는 고리들은 알콕시, 할라이드, 아미노 또는 탄소수 4 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 53

제 13 항에 있어서, -A- 및 -B-의 총 중량에 대하여 이리듐 금속을 1 ppm 내지 300 ppm 으로 함유하는 것을 특

징으로 하는 조성물.

청구항 54

제 14 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 0.5 내지 5 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 55

제 54 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 0.5 내지 2 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 56

제 14 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 0.75 내지 1.25 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 57

제 56 항에 있어서, 촉매 착물이 1 몰의 Ir 당 1 몰의 리간드 Σ_d 를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 58

제 16 항에 있어서, 화학식 II 및 화학식 III 에서 기호 R^1 이 상동이거나 또는 상이하하며, 하나 이상의 불소로 임의 치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 59

제 16 항에 있어서, 화학식 II 및 화학식 III 에서 기호 R^1 이 상동이거나 또는 상이하하며, 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 60

제 17 항에 있어서, 화학식 IV 및 화학식 V 에서 기호 R^2 가 상동이거나 또는 상이하하며, 하나 이상의 불소로 임의 치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 61

제 17 항에 있어서, 화학식 IV 및 화학식 V 에서 기호 R^2 가 상동이거나 또는 상이하하며, 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 62

제 18 항에 있어서, 화학식 VI 에서 기호 R^1 및 R''^1 가 서로 독립적으로 하나 이상의 불소로 임의 치환된 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 63

제 18 항에 있어서, 화학식 VI 에서 기호 R^1 및 R''^1 가 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 64

제 18 항에 있어서, 화학식 VI 에서 $x = 0$ 인 경우 두 R''^1 라디칼이 모두 수소에 상응하는 조건 하에 R''^1 이 수소에 해당할 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 65

제 19 항에 있어서, 화학식 VII 에서 기호 R^2 및 R''^2 가 서로 독립적으로 하나 이상의 불소로 임의 치환된 탄소 수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 66

제 19 항에 있어서, 화학식 VII 에서 기호 R^2 및 R''^2 가 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 67

제 19 항에 있어서, 화학식 VII 에서 $x' = 0$ 인 경우 두 R''^2 라디칼이 모두 OH 에 상응하는 조건 하에 R''^2 이 OH 에 해당할 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 68

제 22 항에 있어서, 화학식 S1 의 중합체에서 $0 \leq a \leq 200$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 69

제 68 항에 있어서, 화학식 S1 의 중합체에서 $0 \leq a \leq 20$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 70

제 22 항에 있어서, 화학식 S1 의 중합체에서 $10 \leq b \leq 55$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 71

제 70 항에 있어서, 화학식 S1 의 중합체에서 $30 \leq b \leq 55$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 72

제 22 항에 있어서, 화학식 S3 의 중합체에서 $20 \leq d \leq 50$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 73

제 22 항에 있어서, 화학식 S3 의 중합체에서 $10 \leq e \leq 30$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 74

제 23 항에 있어서, 화학식 S4 의 중합체에서 $50 \leq f \leq 400$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 75

제 74 항에 있어서, 화학식 S4 의 중합체에서 $150 \leq f \leq 250$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 76

제 24 항에 있어서, $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ 비율이 10 내지 50 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 77

제 76 항에 있어서, $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ 비율이 15 내지 45 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 78

제 26 항에 있어서, 지지체가 유연성 지지체인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 반응성 ≡SiH 및 ≡SiOH 단위체 사이의 탈수소 축합에 의해 가교될 수 있으며, 촉매로서 이리듐 착물을 이용하는 실리콘 조성물에 관한 것이다. 또한 그의 제조 방법, 이로써 수득되는 가교된 재료 및 상기 재료로 코팅되거나 또는 포함하여 이루어지는 성형품에 관한 것이다.
- <2> 따라서, 본 발명은 실리콘 중합/가교를 가능하게 하는 탈수소 축합 반응의 촉매 분야에 관한 것이다. 수반되는 반응 실체는 폴리유기실록산 (POS) 성질의 단량체, 올리고머 및/또는 중합체이다.

배경기술

- <3> 상기 실체와 관련된 반응성 단위체 중 하나는 ≡SiH 단위체이며 다른 하나는 ≡SiOH 단위체이다. 상기 실리콘 반응성 단위체들 및 실체들 사이의 탈수소 축합은 ≡Si-O-Si≡ 결합의 형성 및 수소 기체의 방출을 초래한다. 상기 탈수소 축합은 실리콘 분야에 공지된 중합/가교 경로, 즉 ≡SiH/≡Si-알케닐 (비닐) 중첨가 경로 및 ≡SiOR/≡SiOR (여기서 R = 알킬) 중축합 경로에 대한 대안이다. 모든 상기 중합/가교 경로는 하기의 다중적인 응용에서 유용한 생성물을 구성할 수 있는 다소 중합되고 다소 가교된 실리콘 생성물을 제공한다: 접착제, 기밀 생성물 (leaktightness product), 포인팅 생성물 (pointing product), 접착 마감, 이형 코팅, 발포체 등.
- <4> 본 출원은 더욱 특별하게는 본 발명으로써 각종 고체 지지체, 예컨대 유연성 섬유 지지체 (종이 또는 직물 등으로 제조된 것) 또는 유연성 비섬유성 지지체, 예컨대 중합체 필름 (폴리에스테르 또는 폴리올레핀 등) 또는 대안적으로는 알루미늄 또는 주석판과 같은 임의의 기타 금속으로 제조된 지지체 상의 이형 코팅으로서 이용되는 가교된 실리콘 엘라스토머 코팅을 표적으로 한다.
- <5> 본 발명과 더욱 특별히 관련된 또다른 적용은 가교된 실리콘 발포체를 표적으로 한다.
- <6> 탈수소 축합 반응은 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 붕소 또는 이리듐 기재의 금속 촉매를 수반하며, 백금 촉매가 가장 일반적이다 (FR-B-1 209 131, US-B-4 262 107, EP-A-1 167 424 및 FR-A-2 806 930).
- <7> FR-B-1 209 131 에서는 특히, 클로로플라티산 (H₂PtCl₆ · 6H₂O) 존재 하의 탈수소 축합에 의한 실라놀 Ph₂Si(OH)₂ 과 디유기실록산 [(Me₂HSi)₂O] (식 중, Me = 메틸이며, Ph = 페닐이다) 사이의 반응으로서, 디메틸 또는 디페닐 유형의 D 단위체, -R₂SiO₂/₂- 를 보유한 폴리디유기실록산을 제공하는 반응을 개시한다.
- <8> US-B-4 262 107 는, 더욱 구체적으로는 사슬 중에 ≡SiH 단위체를 보유하며 트리메틸실릴 말단을 보유하는 POS 로 이루어진 가교제 및 실라놀 말단을 보유하는 폴리디메틸실록산, 로듐 착물로 이루어진 촉매 (RhCl₃[(C₈H₁₇)₂S]₃) 및 가교 저해제 (예를 들어, 디에틸 말레에이트, 디에틸 아세틸렌디카르복실레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 비닐 아세테이트) 를 포함하는 폴리유기실록산 (POS) 유형의 실리콘 조성물에 관한 것이다.
- <9> EP-A-1 167 424 및 US-A-2002/0013441 은 금속 촉매 존재 하의 실라놀 말단을 보유한 POS 중합체 및 ≡SiH 말단을 보유한 방향족 POS 의 탈수소 축합에 의한 선형 블록 실리콘 공중합체의 제조법을 개시한다. 히드로실릴화 촉매가 적합하며, 금속 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬 및 이리듐, 바람직하게는 백금 및 상기 금속들의 화합물을 이용하는 것이 가능하다. 히드로실릴화 촉매는 특히 백금 착물, 예컨대 카르스테트 (Karstedt) 촉매이다.
- <10> FR-A-2 806 930 은 트리스(헨타플루오로페닐)보란 유형의 붕소 유도체의 용도에 관한 것이다.
- <11> 더 넓은 범위의 탈수소 축합 촉매, 특히 반응 속도 및 농도/촉매 비율의 유효성을 최적화할 수 있는 촉매를 이용할 수 있다면 매우 유용하다. 따라서, 본 발명의 목적은 특히 유효한 신규한 탈수소 축합 촉매를 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 또다른 목적은 백금 촉매보다 더 저렴한 비용의 촉매를 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명의 또다른 목적은 제조하기 용이하여, 상기 반응 및/또는 상기 조작 조건 하에 가장 적합한 촉매를 더욱 용이하게 제시하는 범위의 촉매를 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 또다른 목적은 적절한 활성화 온도 (탈수소 축합의 촉매를 위한 소량의 에너지 이동: θ °C < 150 °C) 를 갖고/갖거나 수소 기체의 발생 및 중합된 생성물 및/또는 가교된 네트워크의 품질 조절을 가능하게 하고/하거나

최종적으로 부반응을 제한할 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또다른 핵심적인 목적은 상기 촉매의 존재 하에 탈수소 축합에 의해 중합 또는 가교될 수 있는 ≡SiH/≡SiOH 실리콘 조성물을 제공하는 것이다.

<16> 2002 년 4 월 18 일에 출원된 특허 출원 PCT/FR02/01340 (본 출원의 출원시에는 공개되지 아니함) 은 탈수소 축합에 의해 가교되며 촉매로서 하기 화학식 I' 에 상응하는 이리듐 착물을 이용하는 실리콘 조성물을 개시한다:

<17> [화학식 I']

<18> IrX(L)(L')₂

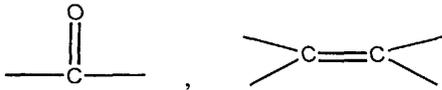
<19> [식 중:

<20> ° Ir 은 I 또는 III 가의 이리듐 원자이며,

<21> ° X 는, 바람직하게는 할로젠, 수소, 아세테이트, 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족기, CN, RO, RS, R₂N 또는 R₂P (식 중, R 은 알킬, 아릴 또는 아릴알킬 단위체에 상응한다) 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 1-전자 라디칼 리간드를 나타내며,

<22> ° L 및 L' 는 독립적으로, 바람직하게는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 2-전자 라디칼 리간드를 나타낸다:

<23> • 하나 이상의 하기 단위체를 포함하는 탄화수소 라디칼:



<25> • 하기의 라디칼:

<26> -PR'₃, -P(OR')₃, R'₂O, R'₂S, R'₃N 및 =CR'₂,

<27> 여기서, R' 은 독립적으로 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족기 또는 대안적으로는 알킬, 아릴 또는 아릴알킬 라디칼을 나타내고,

<28> • C_nH_{n+1}- (식 중, n 은 양의 자연수이다) 은, 바람직하게는 C₆H₅- 에 해당한다].

<29> 상기 특허 출원 PCT/FR02/01340 은 특허 Vaska 의 착물 IrCl(CO)(트리페닐포스핀)₂ 을 인용한다.

<30> 상기 제시된 목적 등은 본 발명에 의해 달성될 것이며, 이는 무엇보다도 탈수소 축합에 의해 가교될 수 있는 실리콘 조성물에 관한 것이고, 상기 조성물은 하기를 함유하며:

<31> ° -A- 분자 당 하나 이상의 반응성 ≡SiH 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 및/또는 중합체;

<32> ° -B- 분자 당 하나 이상의 반응성 ≡SiOH 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 및/또는 중합체;

<33> ° -C- 하나 이상의 촉매 착물;

<34> ° -D- 임의로는 하나 이상의 가교 저해제 또는 지연제;

<35> ° -E- 임의로는 하나 이상의 폴리유기실록산 (POS) 수지;

<36> ° -F- 임의로는 하나 이상의 필러;

<37> 상기 촉매 착물 -C- 는 하기 -C1- 및 -C2- 를 함께 반응시켜 수득되는 이리듐 착물임을 특징으로 한다:

<38> -C1- 화학식 I 의 이리듐 착물:

<39> [화학식 I]



<40>

<41> [식 중:

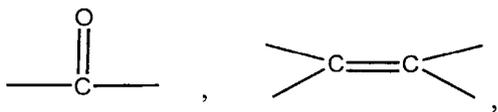
<42> 1) n 이 1 또는 2 인 경우:

<43> (a) n 이 1 이면, Σ 은 3-전자 라디칼 리간드 LX 이며, 문헌 ("Chimie Organometallic Chemistry" [Organometallic Chemistry], Didier Astruc, 2000 년도 출판, EDR science, 특히 제 1 장 "Les complexes monometalliques" [Monometallic Complex], 제 31 면 등) 에 제시된 정의에 따르면, 특히 아세틸아세톤, β -케 토에스테르, 말론 에스테르, 알릴 화합물, 카르바메이트, 디티오카르바메이트 또는 카르복실산에서 유도된 리간 드, 더욱 특별하게는 아세틸아세톤 또는 알릴 화합물의 유도체이며; 특히 아세틸아세토나토, 알릴, 시클로프로 페닐, 카르복실라토, 카르바마토 또는 디티오카르바메이트 리간드, 더욱 특별하게는 아세틸아세토나토 및 알릴 리간드, 바람직하게는 아세틸아세토나토 리간드로 제조된 것을 언급할 수 있고;

<44> (b) n 이 2 이면, Σ 은 이리듐 원자의 존재 하에 특이적인 거동을 갖는 1-전자 라디칼 리간드 X 유형 (상기 언급된 Chimie Organometallic 에 제시된 정의에 따라 정의됨) 이며; 상기 리간드는 2 개의 이리듐 원자를 가교 하며, 1 개의 이리듐 원자에 대해서는 1-전자 라디칼 리간드 X 로서 간주될 수 있고, 2 개의 이리듐 원자의 조 합에 대해서는 3-전자 라디칼 리간드 LX 로서 간주될 수 있고; 특히 할로게노, 알콕시 또는 아릴옥시, 바람직하 게는 할로게노, 더욱 특별하게는 클로로 또는 알콕시로부터 선택될 수 있다];

<45> 2) Σ' 은 상동이거나 또는 상이하며, 바람직하게는 상동이며, 각각 2-전자 라디칼 리간드 L (상기 인용된 Chimie Organometallic 에 제시된 정의에 의함), 예를 들어 하기를 나타내며: π 결합쌍의 공여자, 예컨대 올 레핀, 알킨, 알데히드 또는 케톤의 C=O 이중 결합, C=N 또는 C=S; σ 결합쌍의 공여자, 예컨대 H-H (디히드로젠) 결합 또는, 특히 실란 (H-SiR₃) 중의, H-Si 결합; 또는 하기의 군으로부터 선택되는 리간드: 유기인 화합물, R₂O, R₂S, NR₃ 및 THF; 상기 유기인 리간드는 특히 P(OR)_p(R)_q (식 중, p 및 q 가 0 내지 3 의 범위이며, p+q = 3 임이 공지되어 있다) 의 리간드, 바람직하게는 포스핀 PR₃ 및 포스파이트 P(OR)₃ (여기서, R 기는 -C2- 하에 하기에 정의된 바와 같다) 이며;

<46> 바람직한 리간드 Σ' 는 하기의 하나 이상의 단위체를 포함하는 탄화수소기이며:



<47>

<48> 여기서, 예를 들어 시클로옥텐과 같은 후자 유형의 것이 더욱 바람직하며;

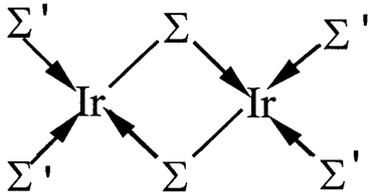
<49> 탄화수소기는 선형, 분지형, 방향족 또는 (폴리)시클릭일 수 있으며, 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, O, S 또는 N) 가 임의포함될 수 있고, 2 내지 18 개의 탄소 원자를 포함할 수 있는 것으로 명시될 수 있으며; 이들은 이리듐 원자에 결합할 수 있는 상기 단위체 중 2 개 (바람직하게는 상동인 단위체) 를 포함하는 리간드 (이 경 우, 두 관능 Σ' 는 바람직하게는 그의 두 개의 전자 공여 관능기를 통해 이리듐에 연결된 1 개의 동일한 분자 로 제공된다), 예를 들어 2 개의 이중 결합을 나타내는 환형 화합물, 예를 들어 1,5-시클로옥타디엔, 또는 멀리 떨어진 이중 결합을 나타내는 디엔 ("원거리 디엔") 을 나타낼 수 있다]. 이에 따라, 1,5-시클로옥타디엔이 바람직한 형태이다;

<50> 한편, -C2- 로서, R₂S, R₂O, NR₃, 카르벤 (예를 들어, W.A.Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2002, 41, 1290-1309 를 참조) 또는 유기인 화합물, 특히 화학식 P(OR)_p(R)_q (식 중, p 및 q 는 0 내지 3 의 범위이며, p + q = 3 로 공지되어 있다), 바람직하게는 포스핀 PR₃ 및 포스파이트 P(OR)₃ 로부터 선택되는 리간드 Σ_d 가 특 히 고려될 수 있으며; 상기 식 중, R 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 탄 소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1 개 이상의 고리, 특히 1 또는 2 개의 고리를 포함하는 알 킬 라디칼로서, 특히 탄소수 4 내지 14, 바람직하게는 탄소수 5 내지 8 의 고리를 포함하는 알킬 라디칼; 또는 하나 이상, 특히 1 또는 2 개의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 특히 1 또는 2 개의 고리를

포함하는 아릴 또는 아르알킬 라디칼로서, 탄소수 4 내지 14, 바람직하게는 탄소수 5 내지 8 의 고리를 포함하는 라디칼; 여기서, 상기 고리는 1 개 이상의 기, 특히 1 또는 2 개의 기, 예컨대 알콕시, 할라이드, 아미노, 또는 특히 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12 의, 선형 또는 분지형 알킬로 임의로 치환될 수 있으며; 상기 나타낸 바와 같이 임의로 치환된 페닐 라디칼이다.

<51> 바람직한 구현예에 따르면, 이리듐 착물은 하기 화학식 I' 의 이량체성 착물 (n = 2) 이다:

<52> [화학식 I']



<53>

<54> [식 중,

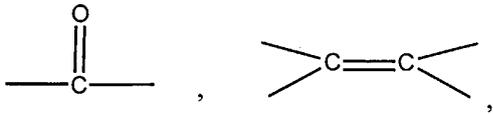
<55> Σ 및 Σ' 은 화학식 I 에 관해 상기 나타낸 선택사항과 같이 상기 제시된 의미를 갖는다].

<56> 특별한 구현예에 따르면, 촉매 착물 -C- 는 하기 C1a 및 C2a 사이의 반응에 의해 수득된다:

<57> C1a) 하기와 같은 화학식 I' 의 이량체성 착물:

<58> - Σ 가 할로, 알콕시 또는 아릴옥시, 바람직하게는 할로, 더욱 특별하게는 클로로, 또는 알콕시로부터 선택되는 1-전자 라디칼 리간드이며;

<59> - Σ' 가 하기의 하나 이상의 단위체를 포함하는 탄화수소기를 포함하는 2-전자 라디칼 리간드 L 이며:



<60>

<61> 바람직하게는 두번째 단위체를 포함하는 탄화수소기로 이루어진 2-전자 라디칼 리간드 L 이며, 더욱 바람직하게는 동일한 분자에 의해 수용되는 동일한 Ir 원자에 의해 수용되는 두 Σ' 리간드와 함께 두번째 단위체를 포함하는 탄화수소기로 이루어진 2-전자 라디칼 리간드 L, 예를 들어 1,5-시클로옥타디엔이며;

<62> C2a) R₂S, R₂O, NR₃, 카르벤 및 더욱 특별하게는 화학식 P(OR)_p(R)_q (식 중, p 및 q 는 0 내지 3 의 범위이며, p + q = 3 임) 의 유기인 화합물, 특히 포스핀 PR₃ 및 포스파이트 P(OR)₃ (식 중, R 은 상기 정의된 바와 같으며, 특히 R 은 상동이거나 또는 상이한, 바람직하게는 상동인, 하나 이상의 융합 또는 비융합 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 특히 1 또는 2 개의 고리를 포함하며, 상기 고리는 탄소수 4 내지 14, 바람직하게는 5 내지 8 을 가진 아릴 또는 아르알킬기, 예를 들어 페닐이다) 로부터 선택되는 리간드 Σ_d. 상기 고리는 상기 나타낸 바와 같이 하나 이상의 기, 예컨대 알콕시, 할라이드, 아미노 및 선형 또는 분지형 알킬로 임의로 치환될 수 있다.

<63> 바람직한 구현예에 따르면, 이량체성 이리듐 착물 I' 은 화학식 [IrCl(시클로옥타디엔)]₂ 의 비스(1,5-시클로옥타디엔)다이리듐(I) 디클로라이드이다. 이는 시판되는 제품이다.

<64> 바람직한 구현예에 따르면, 리간드 Σ_d 는 트리페닐포스핀 (TPP) 이다. 예시로서, 트리스(파라-메톡시페닐)포스핀을 언급할 수 있다.

<65> 바람직한 구현예에 따르면, 촉매 착물 -C- 는 비스(1,5-시클로옥타디엔)다이리듐(I) 디클로라이드 및 TPP 의 혼합 생성물이다.

<66> 하기 나타낸 바와 같이, 촉매 착물 -C- 은 바람직하게는 상기 언급된 실체들을 상온, 예를 들어 25°C 부근에서 개방된 대기 중에, 임의로는 필요한 경우 반응성 실체들을 용해할 수 있는 용매의 존재 하의 반응으로 수득된다. 상이한 반응 조건이 동등한 방식에 적용되어 촉매성 착물을 수득할 수 있다는 것이 명확히 이해

된다.

<67> 상기 촉매 착물 -C- 를 사용하는 것이, 마일드한 온도 조건, 일반적으로는 150℃ 미만, 특히 100℃ 미만, 또는 임의로는 상온에서 ≡SiH 및 ≡SiOH 실록산 실체 사이의 탈수소 축합 반응을 유효하게 촉매하는 것을 가능하게 할 수 있다. 이에 따라 실리콘 네트워크 또는 중합체는 수 분 내에 각종 ≡SiH 및 ≡SiOH 비율로 수득된다.

<68> 본 발명에 따라 주의하여 선별된 촉매 착물은 유효하며 특히 백금계 촉매보다 경제적이다.

<69> 각종 이리듐 착물/리간드 Σ_d 쌍을 시험하고 그의 특징 및 거동을 관찰하는 것은 매우 간단하다. 실시예 부분에서 설명된 바와 같이, 촉매 착물의 제조는 복잡한 과정 또는 엄격한 조작 조건을 필요로 하지 않는다. 예를 들어, 시험할 이리듐 착물 및 리간드 Σ_d 의 혼합물을 제조하고, 임의로는 상기 혼합물을 톨루엔과 같은 용매에 용해시키고, 출발 실체가 고체 형태인 경우, 후속적으로 조합되는 생성물을 본 발명에 따라 하나 이상의 POS A 및 하나의 POS B, 및 임의로는 가교 지연제를 함유하는 실리콘 조성물과 혼합하고, 상온 및/또는 더 높은 온도, 예를 들어 원하는 실체 적용시와 유사한 온도 조건에서 가교 시간을 관찰한다. 포스파이트 및 포스핀은 예를 들어 광범위하게 이용가능한 화학 실체이다. 특히, 리간드 Σ_d 및 시판되어 이용가능한 이리듐 착물, 예컨대 포스파이트 및 포스핀 및 비스(1,5-시클로옥타디엔)다이리듐 디클로라이드 및 (1,5)-시클로옥타디엔(아세틸아세토나토)이리듐의 조합을 시험하는 것이 가능하다. 이에 따라, 실리콘 조성물 제조에서의 촉매 착물 제조를 위한 간단한 단계의 포함은 매우 유리한 점을 나타내며, 여기에는 상황에 맞는 (예를 들어, 가교 시간 및 온도 조건) 이용가능한 각종 촉매 착물의 가능성이 포함된다.

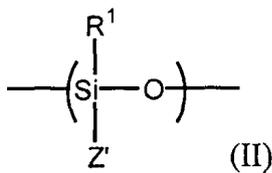
<70> 상기 촉매 착물은 특히 마일드하며 경제적인 조건 하의 엘라스토머성 실리콘 네트워크의 제조에서 유리하다. 상기 경우를 표적으로 하는 적용은 특히 기존의 계를 덜 비싼 계 및 실리콘 발포체로 치환하는 것이 요망되는 종이, 수소 발생 및 네트워크의 품질을 제어하는 것이 요망되는 실리콘 발포체이다. 첫번째 적용시, 접촉 저항성 및 버블 생성을 방지하기 위해 수소의 확산을 제어하는 것이 바람직하다. 두번째 적용시, 최종 발포체의 특징을 최적화하기 위해 버블의 크기를 조정하는 것이 필요하다. 상기 결과들은 모두 특히 비선형 (가교된) 생성물의 제조시 실록산 실체로서 더욱 유의미하며, 탈수소 축합에서의 히드로실란 및 알콜의 것과 비교하면 별로 유의미하지 않다.

<71> 정량적으로, ≡SiH 및 ≡SiOH 을 보유하는 오일의 혼합물로 이루어진 바디에 대하여 1 ppm 내지 1000 ppm, 특히 1 ppm 내지 300 ppm 의 이리듐 금속이 사용된다. 본 특허 출원이 다루는 범위에서는, 한계값도 포함된다.

<72> 촉매 착물은 Ir 1 몰 당 특히 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 5, 더욱 특별하게는 0.2 내지 2 몰의 리간드 Σ_d 를 이용한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, Ir 1 몰 당 0.75 내지 1.5, 특히 0.75 내지 1.25, 더욱이 1 몰의 리간드 Σ_d 를 이용한다.

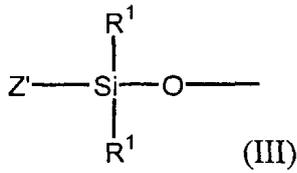
<73> 반응성 ≡SiH 단위체를 포함하는 실록산 실체 -A- 는 바람직하게는 하나 이상의 화학식 II 의 단위체를 가지며 화학식 III 의 단위체로 종결되는 실체 또는 화학식 II 의 단위체를 포함하여 이루어지는 환형 실체 (일반적으로 3 내지 12 개의 Si 원자 포함) 로부터 선택되며, 상기 화학식들은 하기와 같다:

<74> [화학식 II]



<75>

<76> [화학식 III]



<77>

<78> [식 중:

<79> - 기호 R¹ 은 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타내고:

<80> • 하나 이상의 할로겐, 바람직하게는 불소로 임의 치환된 탄소수 1 내지 8 의, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필인, 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,

<81> • 5 내지 8 개의 고리 탄소 원자를 포함하는 임의치환된 시클로알킬 라디칼,

<82> • 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼.,

<83> • 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에서 할로겐, 탄소수 1 내지 3 의 알킬 및/또는 알콕실로 임의로 치환된 아르알킬 라디칼,

<84> - 기호 Z 는 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타낸다:

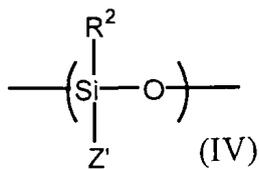
<85> • H,

<86> • R¹ 에 대해 제시된 것과 동일한 정의에 대응하는 기,

<87> 여기서, 분자 당 기호 Z 의 하나 이상은 H 를 나타낸다].

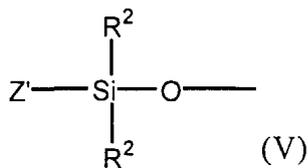
<88> 반응성 ≡SiH 단위체를 포함하는 실록산 실체 -B- 에 있어서, 본 발명의 문맥상 특히 화학식 IV 의 하나 이상의 단위체를 가지며 화학식 V 의 단위체로 종결되거나, 또는 그의 환형 실체 (일반적으로 Si 원자가 3 내지 12 개 임) 가 화학식 IV 의 단위체로 이루어진 것이 선택되며, 상기 화학식은 하기에 제시된다:

<89> [화학식 IV]



<90>

<91> [화학식 V]



<92>

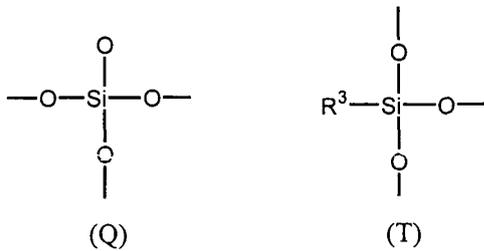
<93> [식 중:

<94> - 기호 R² 는 상동이거나 또는 상이하며 하기를 나타내고:

<95> • 하나 이상의 할로겐, 바람직하게는 불소로 임의치환된 탄소수 1 내지 8 의, 바람직하게는 메틸, 에틸,

프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필로부터 선택되는, 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,

- <96> • 고리 탄소수 5 내지 8 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼,
- <97> • 탄소수 6 내지 12 의 임의치환된 아릴 라디칼,
- <98> • 탄소수 5 내지 14 의 알킬 부분 및 탄소수 6 내지 12 의 아릴 부분을 가지며, 아릴 부분 상에서 할로겐, 탄소수 1 내지 3 의 알킬 및/또는 알콕실로 임의치환된 아르알킬 라디칼,
- <99> - 기호 Z' 는 상동이거나 또는 상이하며, 하기를 나타내며:
- <100> • 히드록실기,
- <101> • R² 에 대해 상기 제시된 것과 동일한 정의에 상응하는 기,
- <102> 여기서, 분자 당 하나 이상의 기호 Z' 는 OH 를 나타낸다].
- <103> 실체 -A- 및 -B- 유형은 또한 그의 구조 내에 하기와 같이 나타내어 정의되는 "Q" 또는 "T" 단위체를 포함할 수 있다:



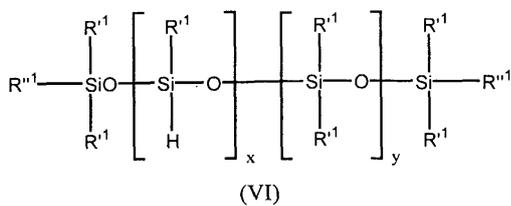
- <104>
- <105> [식 중, R³ 는 R¹ 또는 R² 에 대해 제공된 치환기 중 하나를 나타낼 수 있다].

<106> 본 발명의 유리한 구현예에 따르면, 사용된 폴리유기실록산 -A- 는 분자 당 1 내지 50 개의 SiH 단위체를 포함한다.

<107> 본 발명의 유리한 구현예에 따르면, 사용된 폴리유기실록산 -B- 는 분자당 1 내지 50 개의 SiH 단위체를 포함한다.

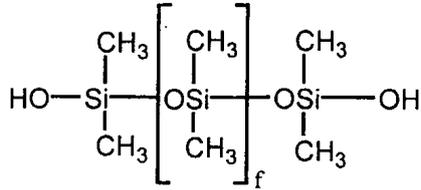
<108> 바람직한 구현예에 따르면, 폴리유기실록산 -A- 는 화학식 VI 에 상응한다:

<109> [화학식 VI]



- <110>
- <111> [식 중:
- <112> - x 및 y 는 각각 0 내지 200 의 정수 또는 분수를 나타내며,
- <113> - R¹ 및 R¹ 는 서로 독립적으로 하기를 나타내며:
- <114> • 하나 이상의 할로겐, 바람직하게는 불소로 임의치환된 탄소수 1 내지 8 의, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 옥틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필로부터 선택되는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,
- <115> • 고리 탄소수 5 내지 8 의 임의치환된 시클로알킬 라디칼,

- <139> $0 \leq d \leq 200$, 바람직하게는 $20 \leq d \leq 50$, 및
- <140> $0 \leq e \leq 50$, 바람직하게는 $10 \leq e \leq 30$].
- <141> 본 발명에서 폴리유기실록산 -A- 로서 매우 특히 적합하다.
- <142> 하기 화학식의 화합물은:



S4

- <143>
- <144> [식 중, $1 \leq f \leq 1200$, 바람직하게는 $50 \leq f \leq 400$, 더욱 바람직하게는 $150 \leq f \leq 250$ 이다],
- <145> 본 발명에서 폴리유기실록산 -B- 로서 매우 특히 적합하다.
- <146> 실록산 실체 -A- 및 -B- 가 올리고머 또는 중합체인 한, 이들은 하기에 나타낸 대로 기재될 수 있을 것이다.
- <147> POS -A- 는 선형 (예를 들어, VI), 분지형 또는 환형일 수 있다. 경제성을 이유로, 그의 점도는 바람직하게는 25°C 에서 100 mPa·s 미만이며; 상동이거나 또는 상이한 유기 라디칼은 바람직하게는 메틸, 에틸 및/또는 페닐이다. POS 가 선형인 경우, ≡SiH 관능기의 수소 원자는 사슬 말단(들) 및/또는 사슬 중의 규소 원자와 직접 결합한다.
- <148> 선형 구성원 -A- 의 예시로서, 트리메틸실록실 및/또는 히드로디메틸실록시 말단을 포함하는 폴리메틸히드로실록산을 언급할 수 있다.
- <149> 환형 중합체들 중에서는 하기 화학식에 상응하는 것을 언급할 수 있다:



- <150>
- <151> 분지형 중합체의 구체적인 예시로서 하기:
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{CH}_3]_3 [\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2; \text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}] [\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_3$
- <152>
- <153> 및 SiOH₂ 단위체 및 H(CH₃)₂SiO_{0.5} 단위체로 이루어지며, CH₃Si 비율이 1 내지 1.5 인 것을 언급할 수 있다.
- <154> 구성원 -B- 는 200,000 mPa·s 에 이를 수 있는 점도를 나타낼 수 있다. 경제성을 이유로, 20 내지 10,000 mPa·s 의 점도를 일반적으로 가진 구성원이 선택된다.
- <155> α, ω-히드록실화 오일 또는 검에 일반적으로 존재하는 상동이거나 또는 상이한 유기기는 메틸, 에틸, 페닐 또는 트리플루오로프로필 라디칼이다. 바람직하게는, 상기 유기기의 80% 이상이 규소 원자에 직접 결합된 메틸기이다. 본 발명의 문맥에서, α, ω-비스(히드록시)폴리디메틸실록산이 특히 바람직하다.
- <156> -B- 실체는 하나 이상의 R'SiO_{0.5} 단위체 (T 단위체) 및 SiO 단위체 (Q 단위체) 와 조합된, 분자 당 하나 이상의 R'SiO_{0.5} 단위체 (M 단위체) 및 R¹²SiO 단위체 (D 단위체) 를 나타내는 실라놀 관능기를 보유하는 수지를 포함할 수 있다. 존재하는 R' 라디칼은 일반적으로 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 및 n-헥실이다. 수지의 예시로서, 수지 MQ(OH), MDQ(OH), TD(OH) 및 MDT(OH) 를 언급할 수 있다.
- <157> POS -A- 또는 -B- 용 용매를 이용하여 조성물의 점도를 조정할 수 있다. 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 유형 용매의, 실리콘 중합체를 위한 상기 통상적인 용매의 예시로서 포화 지방족 용매, 예컨대 헥산, 헵탄, White Spirit[®], 테트라히드로퓨란 및 디에틸 에테르, 또는 염소화 용매, 예컨대 메틸렌 클로라이드 및 퍼클로

로에틸렌을 언급할 수 있다. 그러나, 본 발명의 문맥에서, 바람직하게는 용매를 사용하지 않는다.

- <158> 실록산 실체 -A- 및 -B- 의 각각의 양은 또한 본 발명에 따른 조성물의 탈수소 축합을 만족스럽게 수행할 수 있게 하기 위해 결정한다.
- <159> 이에 따라, $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ 비율은 유리하게는 1 내지 100, 바람직하게는 2 내지 50, 더욱 바람직하게는 2 내지 25 이다.
- <160> 본 발명에 따른 조성물은 또한 적어도 가교 저해제 또는 지연제 -D- 를 포함할 수 있다. 상기 구성원은 일반적으로 즉시 사용가능한 조성물에 대한 용기 내에서의 수명 정도를 참고하기 위해 이용된다. 조성물 (제시된 가교 비율을 제공함) 내에서의 축합 조합의 특성 및 그의 농도, 다른 한편으로는 지연제의 특성 및 그의 농도를 변화시키면서, 용기내 수명을 조정할 수 있다. 축합 조합의 활성은 가열 (가열 활성화) 로써 보존된다. 지연제는 바람직하게는 아세틸렌계 알콜 (에티닐시클로헥사놀: ECH) 및/또는 디알릴 말레에이트 및/또는 트리알릴 이소시아누레이트 및/또는 디알킬 말레에이트 (디에틸 말레에이트) 및/또는 디알킬 알킨디카르복실레이트 (디에틸 아세틸렌디카르복실레이트) 또는 대안적으로는 폴리유기실록산으로부터 선택되며, 유리하게는 환형이며 하나 이상의 알케닐, 테트라메틸비닐시클로테트라실록산에 의해 치환된 것이 특히 바람직하며, 또는 알킬화 말레에이트이다.
- <161> 아세틸렌계 알콜 (예를 들어, FR-B-1 528 464 및 FR-A-2 372 874 참조) 은 바람직한 지연제이다. 이들은 특히 하기 화학식에 상응하는 것이다:
- <162> $\text{R}^1-(\text{R}^2)\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$
- <163> [식 중:
- <164> • R^1 은 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이며;
- <165> • R^2 는 H 또는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼이며;
- <166> R^1 및 R^2 라디칼 및 삼중 결합에 대해 알파 위치에 있는 탄소 원자가 임의로 고리를 형성할 수 있으며;
- <167> R^1 및 R^2 에 존재하는 탄소 원자의 총 갯수는 5 이상, 바람직하게는 9 내지 20 이다].
- <168> 상기 알콜은 바람직하게는 250°C 초과와 융점을 나타내는 것들로부터 선택된다. 예시로서, 하기를 언급할 수 있다:
- <169> · 1-에티닐시클로헥산-1-올;
- <170> · 3-메틸도데스-1-인-3-올;
- <171> · 3,7,11-트리메틸도데스-1-인-3-올;
- <172> · 1,1-디페닐프로프-2-인-1-올;
- <173> · 3-에틸-6-에틸논-1-인-3-올;
- <174> · 3-메틸펜타데스-1-인-3-올.
- <175> 상기 α -아세틸렌계 알콜은 시판되는 제품이다.
- <176> 상기 지연제는 화합물 -A- 및 -B- 의 총 중량에 대하여 3000 ppm 이하의 비율, 바람직하게는 100 내지 2000 ppm 의 비율로 존재한다.
- <177> 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 POS 수지 -E- 를 함유할 수 있다. 상기 수지들은 널리 공지된 시판되어 입수가 가능한 분지형 POS 올리고머 또는 중합체이다. 이들은 용액의 형태, 바람직하게는 실록산 용액의 형태로 존재한다. 이들은, 그의 구조 내에 $\text{R}_3^*\text{SiO}_{0.5}$ (M 단위체), R_2^*SiO (D 단위체), $\text{R}^*\text{SiO}_{1.5}$ (T 단위체) 및 SiO_2 (Q 단위체) 의 것으로부터 선택되는 2 개 이상의 상이한 단위체를 나타내며, 이들 단위체들 중 하나 이상은 T 또는 Q 단위체이다.

- <178> R* 라디칼은 상동이거나 또는 상이하며, 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 라디칼, C₂-C₄ 알케닐 라디칼, 페닐 라디칼 또는 3,3,3-트리플루오로프로필 라디칼로부터 선택된다. R* 알킬 라디칼로서, 예를 들어 메틸, 에틸, 이소프로필, tert- 부틸 및 n-헥실 라디칼을 언급할 수 있으며, R* 알케닐 라디칼로서는 비닐 라디칼을 언급할 수 있다. 상기 언급된 유형의 POS 수치 -E- 에서 이들의 일부로서 R* 라디칼이 알케닐 라디칼임을 이해해야 한다.
- <179> -E- 의 예시로서 MQ 수치, MDQ 수치, TD 수치 및 MDT 수치의 분지형 오르가노폴리실록산 올리고머 또는 중합체를 언급할 수 있으며, M, D 및/또는 T 단위체에 의해 수용되는 알케닐 관능기가 언급될 수 있다. 특히 적합한 수치 -E- 의 예시로서, 0.2 내지 10 중량% 의 비닐기 중량 함량을 가진 비닐화된 MDQ 또는 MQ 수치를 언급할 수 있으며, 이들 비닐기는 M 및/또는 D 단위체에 의해 수용된다.
- <180> 상기 구조의 수치 -E- 는 유리하게는 조성물의 조합된 구성원에 대하여 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량% 의 농도로 존재한다.
- <181> 본 발명에 따른 조성물은 또한 필러 -F-, 바람직하게는 규산질 또는 비규산질 재료로부터 선택되는 무기성 필러를 함유할 수 있다.
- <182> 규산질 재료를 고려하는 경우, 이들은 강화 또는 반-강화 필러로서 작용할 수 있다. 강화 규산질 필러는 바람직하게는 콜로이드성 실리카, 발연 및 침전 실리카 분말 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 반-강화 규산질 필러, 예컨대 구조도 또는 분쇄된 석영이 또한 이용될 수 있다. 상기 분말은 0.1 μm 미만의 주된 입자 크기 및 50 m²/g 초과, 바람직하게는 100 내지 300 m²/g 의 비표면적을 나타낸다.
- <183> 비규산질 유기성 재료에 있어서, 이들은 반-강화 또는 부피가 엄청 큰 무기성 필러로서 포함될 수 있다. 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있는 상기 비규산질 필러의 예시는, 카본 블랙, 티탄 디옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 히드라이드, 팽창된 질석 (expanded vermiculite), 지르코니아, 지르코네이트, 비팽창 질석 (non-expanded vermiculite), 칼슘 카르보네이트, 아연 옥사이드, 미카, 탈크, 철 옥사이드, 바륨 셀레이트 및 소화 석회이다. 상기 필러들은 일반적으로 0.001 내지 300 μm 의 입자 크기 및 100 m²/g 미만의 비표면적을 갖는다.
- <184> 한정 의미는 아니지만, 실제에서 사용되는 필러는 실리카이다.
- <185> 필러는 임의의 적당한 혼화제, 특히 헥사메틸디실라잔을 이용하여 처리될 수 있다. 이에 관한 더욱 상세한 설명에 대해서는, 예를 들어 특허 FR-B-2 764 894 를 참조한다.
- <186> 중량으로, 제제의 조합된 내용물을 기준으로, 바람직하게는 5 내지 30%, 바람직하게는 7 내지 20 중량% 의 필러가 사용된다.
- <187> 원래, 조성물은, 최종 목적의 적용에 따라 모든 종류의 첨가제를 이용하여 풍부화될 수 있다.
- <188> 유연성 지지체 (종이 또는 중합체 필름) 에 대한 접착 저항성 적용에서, 조성물은 공지된 계로부터 선택되는 접착 조정계를 포함할 수 있다. 프랑스 특허 FR-B-2 450 642, 특허 US-B-3 772 247 또는 유럽 특허 출원 EP-A-0 601 938 에 개시된 것들을 고려할 수 있다. 예를 들어, 하기 기재의 조정계를 언급할 수 있다:
- <189> ◦ 하기 유형의 하나 이상의 반응성 폴리유기실록산 수치 (A) 96 내지 85 부: MDB^{Vi}Q, MM^{Vi}Q, MD^{Vi}T, MM^{헥세닐}Q 또는 MM^{알릴옥시프로필}Q
- <190> ◦ 하기 유형의 하나 이상의 반응성 수치 (B) 4 내지 15 중량부: MD'Q, MDD'Q, MDT', MQ 또는 MDQ.
- <191> 본 조성물의 기타 관능성 첨가제는 안정화제, 살균제, 감광제, 살진균제, 부식 방지제, 부동제, 습윤제, 발포억제제, 합성 라텍스, 착색제 또는 산성화제일 수 있다.
- <192> 접착 촉진제의 통상적인 첨가제들 중에서, 예를 들어 하나 이상의 알콕실화 오르가노실란, 하나 이상의 에폭시화 유기규소 화합물 및 하나 이상의 금속 킬레이트 및/또는 하나의 금속 알콕시드를 포함하는 것, 예를 들어 VTMO (비닐트리메톡시실란), GLYMO (글리시독시프로필트리메톡시실란) 또는 TBT (tert-부틸 티타네이트) 를 언급할 수 있다.
- <193> 본 조성물은 용액 또는 에멀전의 형태일 수 있다. 후자의 경우, 이는 이어서 하나 이상의 계면활성제 및 임

의로는 하나 이상의 pH 고정제, 예컨대 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 및/또는 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 를 함유할 수 있다.

- <194> 본 발명의 또다른 대상은 탈수소 축합에 의해 가교되는 실리콘 조성물에 대한 탈수소 축합 촉매로서 본 출원에서 정의된 바와 같은 촉매 이리듐 착물의 용도이며, 상기 조성물은 본 출원에서 추가로 정의된다.
- <195> 본 발명의 추가적인 대상은 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 이리듐 착물 및 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 리간드의 반응에 의해 본 발명에 따라 수득될 수 있는 촉매 착물이다.
- <196> 그의 또다른 국면에 따르면, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 조성물의 중합 및/또는 가교 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 탈수소 축합이 상기 화합물 -A- 및 -B- 사이에서 수행되며, 상기 탈수소 축합이 촉매 착물 -C- 의 가열 활성화에 의해 개시되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 촉매 착물은 상기 기재된 바와 같이 상기 언급된 실체들을 혼합함에 의한 제 1 단계에서 제조될 수 있다.
- <197> 본 발명의 또다른 대안적인 형태에 따르면, 본 발명은 Si-O-Si 실록실기를 통해 서로 연결되는 2 개 이상의 폴리유기실록산 사슬을 포함하는 분지형 폴리유기실록산의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서 상기 탈수소 축합 반응은 반응성 $\equiv\text{SiH}$ 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 A', 및 반응성 $\equiv\text{SiOH}$ 단위체를 포함하는 유기실록산 단량체, 올리고머 또는 중합체 B' 사이에서 수행되며, 상기 탈수소 축합 반응이 상기 정의된 바와 같은 촉매 착물 C 의 존재 하에 수행되며, 임의로는 가열 활성화에 의해 개시되는 것을 특징으로 한다. 바람직한 형태에 따르면, $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ 비율은 1 을 초과한다.
- <198> 촉매 착물은 화합물 A 및 B 의 혼합물, 예를 들어 S4 유형의 중합체와 함께 S1 또는 S2 또는 S3 유형의 중합체의 혼합물에 첨가되거나, 또는 바람직하게는 화합물 A, 예를 들어 중합체 S1 또는 S2 또는 S3 와 접촉시키기 전에 S4 유형의 중합체 화합물 B 와 미리혼합된다. 일반적으로, 혼합물은 상온에서 교반하며 제조한다.
- <199> 촉매 착물은 있는 그대로 또는 용매 중 용액으로 사용될 수 있다.
- <200> 촉매 착물 용액은, 예를 들어 탈수소 축합에 의해 중합 및/또는 가교되는 단량체(들), 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)이 있는 바스를 제조하기 위해 사용될 수 있으며, 그리하여 존재하는 촉매 착물(들)의 농도가 상기 바스 내에서 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량% 일 수 있다.
- <201> 사용될 수 있는 용매는 특히 에스테르, 에테르, 방향족 용매, 미량물 형태의 물, 카르보네이트 및 힌더드 알콜 일 수 있다. 알콜에 대해서는, 이소프로필벤질 알콜 또는 벤질 알콜을 언급할 수 있다. 에테르에 대해서는, 디(n-부틸) 에테르를 언급할 수 있다. 에스테르에 대해서는, 디부틸 말레이트, 디메틸 에틸말로네이트, 메틸 살리실레이트, 디옥틸 아디페이트, 부틸 타르타레이트, 에틸 락테이트, n-부틸 락테이트 또는 이소프로필 락테이트를 언급할 수 있다. 기타 용매는 톨루엔 및 테트라히드로퓨란이다.
- <202> 본 발명에 따른 실리콘 조성물은, 특히 방수 특성을 가진 이형 코팅 제조용 코팅 베이스로서 사용될 수 있는데, 용매 존재 또는 부재 하의 조성물이든 에멀전이든 당업자에게 공지된 수단 및 혼합 방법에 따라 제조된다.
- <203> 본 발명은 또한 지지체, 바람직하게는 유연성 지지체 상에서의 하나 이상의 이형 코팅 제조 방법에 관한 것으로, 이는 상기 지지체에, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 POS -A- 및 -B- 를 이용하는, 상기 정의된 바와 같은 조성물의 적용, 및 후속적인 가교 발생 보장을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <204> 상기 방법에 따르면, 조성물은 유연성 지지체 또는 재료 상의 코팅 용지에 대한 공업용 기계 또는 장치, 예컨대 롤 코팅 헤드, 예를 들어 5-롤 코팅 헤드, 또는 에어 나이프 또는 스무딩 랫 시스템 (smoothing rod system) 을 이용하여 적용된 후, 적당한 가열 장치, 예컨대 70 내지 200°C 로 가열되는 터널 오븐을 통해 이동함으로써 경화될 수 있으며; 상기 오븐에서의 통과 시간은 온도에 좌우되고; 일반적으로, 100°C 의 온도에서는 5 내지 15 초, 180°C 의 온도에서는 1.5 내지 3 초이다.
- <205> 상기 조성물은 임의의 유연성 재료 또는 기관, 예컨대 각종 유형의 종이 (예를 들어, 수퍼캘린더지, 코팅지 또는 글래스지), 보드, 셀룰로오스 시트, 금속 시트 또는 플라스틱 필름 (폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등) 에 침적될 수 있다.
- <206> 침적되는 조성물의 양은 처리될 표면의 m² 당 0.5 내지 2 g 일 수 있으며, 이는 0.5 내지 2 μm 의 침적에 해당한다.
- <207> 이에따라 코팅된 재료 또는 지지체는 후속적으로 임의의 접착 재료, 예를 들어 고무, 아크릴 등에 접촉되는데,

이는 압력에 감수성이다. 이어서, 상기 접착 재료는 상기 지지체 또는 재료로부터 쉽게 탈착될 수 있다.

- <208> 방출 실리콘 필름으로 코팅된 유연성 지지체는 예를 들어 하기일 수 있다:
- <209> - 접착 테이프, 압력 감수성 (pressure-sensitive) 접착제의 층으로 코팅된 내면 및 방출 실리콘 코팅을 함유하는 외면;
- <210> - 또는 자가 접착식 또는 압력 감수성 접착원의 접착면을 보호하기 위한 종이 또는 중합체 필름;
- <211> - 폴리(비닐 클로라이드)(PVC), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 유형.
- <212> 본 발명의 또다른 대상은 가교된 실리콘 발포체로 만든 하나 이상의 성형품의 제조 방법에 관한 것으로, 이는 생성된 수소 기체의 적어도 일부가 반응 매질로부터 방출되지 않도록 하면서, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 POS A 및 POS B 를 이용하여, 상기 정의된 바와 같은 조성물을 가교하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <213> 본 발명에 따른 조성물은 페인트에 대한 이형 코팅, 전기 및 전자 부속의 캡슐화 또는 직물 코팅의 분야 및 광섬유의 외피 분야에서 이용된다.
- <214> 본 발명의 또다른 대상은 반응성 SiH 단위체, 예를 들어 상기 정의된 바와 같은 S1, S2 또는 S3 유형의 것을 가진 실록산 실체 -A- 및 상기 정의된 바와 같은 S4 유형의 실록산 실체 -B- 를 포함하는 조성물을 가교하여 수득되는 임의의 코팅이다. 상기 코팅은 바니쉬, 접착 코팅, 이형 코팅일 수 있다.
- <215> 본 발명은 또한 하기를 표적으로 한다:
- <216> - 고체 재료를 포함하여 이루어진 임의의 성형품으로서, 그의 하나 이상의 표면이 가열 중합 및/또는 가교되는 상기에서 표적으로 하는 조성물로 코팅된 것,
- <217> - 가교 실리콘 발포체, 특히 성분 -A- 로서 S1 및/또는 S2 및/또는 S3 성분을 함유하며, 성분 B 로서 S4 유형의 실체를 함유하는 조성물을 탈수소 축합으로 가교하여 수소 기체를 생성하면서 수득되는 발포체.
- <218> 본 발명의 또다른 대상은 상기 기재된 조성물로부터 수득될 수 있는 수지 또는 중합체이다.
- <219> 본 발명은 하기 비제한적인 실시예를 이용하여 더욱 상세하게 설명될 것이다.

실시예

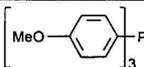
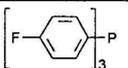
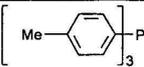
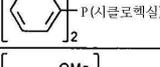
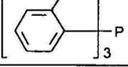
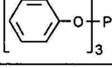
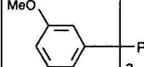
- <220> **실시예 1 내지 10 및 비교예 1**
- <221> 실시예 1 내지 10 에 대한 일반적인 과정:
- <222> 실리콘 오일의 혼합물은 하기의 반응성 오일로부터 제조된다:
- <223> - 1600 meq. SiH/100 g 을 함유하며 점도가 30 mPa · s 인 폴리메틸히드로실록산 오일, 이후 SiH 오일로 명명함.
- <224> - 14 meq. SiH/100 g 을 함유하며 점도가 750 mPa · s 인 α, ω -디히드록실화 폴리디메틸실록산 오일, 이후 SiOH 오일로 명명함.
- <225> 더욱이, 원하는 양의 이리듐 착물 $[\text{IrClCod}]_2$ 및 리간드 Σ_d 를 자석 교반기가 설치된 30 ml 플라스크 내에서 칭량하고, 이어서 소량의 탈황 톨루엔 (0.5 ml) 으로 희석했다. 필요한 양의 미리제조된 실리콘 오일의 혼합물을 상기 용액에 첨가했다. 경과 시간은 상기 시점부터 측정했고, 동시에 자석 교반도 시작했다.
- <226> 상온에서 교반한 후, 고정 (가교) 시간을 측정했다. 조건 및 결과는 표 1 에 조합했다.
- <227> **비교예 1 에 대한 일반적인 과정**
- <228> 실리콘 오일의 혼합물을 하기 반응성 오일로부터 제조했다:
- <229> - 1600 meq. SiH/100 g 을 함유하며 점도가 30 mPa · s 인 폴리메틸히드로실록산 오일, 이후 SiH 오일로 명명함.
- <230> - 14 meq. SiH/100 g 을 함유하며 점도가 750 mPa · s 인 α, ω -디히드록실화 폴리디메틸실록산 오일, 이후 SiOH

오일로 명명함.

<231> 추가로, 원하는 양의 이리듐 착물 $[\text{IrClCod}]_2$ 을 자석 교반기가 설치된 30 ml 플라스크 내에서 칭량하고, 이어서 소량의 탈황 톨루엔 (0.5 ml) 으로 희석했다. 10 분 동안 교반한 후, 필요한 양의 미리제조된 실리콘 오일의 혼합물을 상기 용액에 첨가했다. 경과 시간은 상기 시점부터 측정했고, 동시에 자석 교반도 시작했다.

<232> 상온에서 교반한 후, 고정 (가교) 시간을 측정했다. 조건 및 결과는 표 1 에 조합했다.

<233> 표 1 - 결과

	[IrClCod] ₂ (mg)	리간드 Σ _d		SiOH 오일 (g)	SiH 오일 (g)	몰비			가교 상온
		구조	(mg)			Σ _d /Ir	SiH/ SiOH	Ir/ SiOH	
비교예 1	2.2	-	0	11.1	0.19	-	2	4.2x10 ⁻³	NR *
실시예 1	4.7		3.8	23.5	0.4	1	2	4.2x10 ⁻³	2 분
실시예 2	3.5		5.6	17.5	0.3	2	2	4.2x10 ⁻³	1 시간
실시예 3	5		4.3	25	0.43	1	2	4.2x10 ⁻³	2 분
실시예 4	4.8		4.3	24	0.41	1	2	4.2x10 ⁻³	2 분
실시예 5	3.9		3.5	19.5	0.34	1	2	4.2x10 ⁻³	4 분
실시예 6	3.4		2.5	17	0.29	1.1	2	4.2x10 ⁻³	7 분
실시예 7	3.5		2.7	17.5	0.3	1	2	4.2x10 ⁻³	7 분
실시예 8	4		4.0	20	0.34	1	2	4.2x10 ⁻³	12 분
실시예 9	3.5		3.0	17.5	0.3	1	2	4.2x10 ⁻³	18 분
실시예 10	3.5		3.5	17.5	0.3	1	2	4.2x10 ⁻³	3 분

* NR : 상온에서 6 시간 동안 교반 후 가교하지 않음

<234> <235> 첨부된 청구의 범위로 정의되는 본 발명은 상기 명세서에 표시된 특별한 구현예로만 한정되지 않으며, 본 발명의 범위 및 진의를 벗어나지 않는 한 그의 대안적인 형태를 포함한다는 것이 명확히 이해되어야 한다.