



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월01일
(11) 등록번호 10-1644349
(24) 등록일자 2016년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/12 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)
C08G 77/442 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7032339(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년04월15일
심사청구일자 2014년11월18일
(85) 번역문제출일자 2014년11월18일
(65) 공개번호 10-2014-0141724
(43) 공개일자 2014년12월10일
(62) 원출원 특허 10-2012-7029107
원출원일자(국제) 2011년04월15일
심사청구일자 2014년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/032609
(87) 국제공개번호 WO 2011/133408
국제공개일자 2011년10월27일
(30) 우선권주장
61/327,141 2010년04월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP03255183 A
JP11335509 A
JP2001115376 A
KR1020090100353 A

(73) 특허권자
헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
리우 유시아
미국 08810 뉴저지주 데이튼 리버티 드라이브 34
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

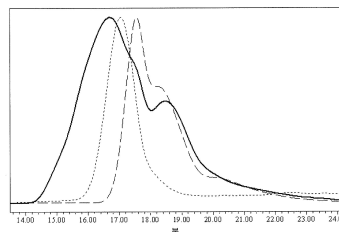
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 실리콘-아크릴 공중합체

(57) 요약

본 발명은 -Si-O-Si- 연결을 통해서 공유 결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함하는 신규 실리콘-아크릴 공중합체에 관한 것이다. 상기 실리콘-아크릴 공중합체는 (a) 실리콘 중합체, (bi) 아크릴 예비중합체를 형성시키기 위한 아크릴 단량체의 혼합물 (하나 이상의 아크릴 단량체는 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 포함한다) 과 라디칼 개시제 또는 (bii) 실란 또는 실록산 작용기를 함유하는 아크릴 중합체; 및 (c) 스크램블링 촉매의 반응 생성물이며, 상기 실리콘 중합체 (a) 와 아크릴 단량체의 혼합물 (bi) 또는 아크릴 중합체 (bii) 의 비는 50:1 내지 1:50 이다. 상기 실리콘-아크릴 공중합체는 접착제, 실란트, 코팅 등으로서 유용하다.

대표도 - 도1



실리콘 중합체 (.....), 아크릴 중합체 (-----) 및
실리콘-아크릴 공중합체 (—) 의 GPC 크로마토그램

명세서

청구범위

청구항 1

-Si-O- 연결을 통해서 공유결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함하는 실리콘-아크릴 공중합체로서,

상기 실리콘 중합체와 아크릴 중합체의 중량비는 50:1 내지 1:50 이고,

상기 아크릴 중합체는 하나 이상의 실란 또는 실록산 작용기를 갖는 골격에 따라 작용하고, 상기 하나 이상의 실란 또는 실록산 작용기는 트리메톡시실릴기, 디메톡시메틸실릴기, 트리에톡시실릴기 및 디에톡시메틸실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알콕시실릴 작용기이고,

상기 아크릴 중합체는 아크릴 단량체로부터 제조되고, 상기 아크릴 단량체는 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-옥틸 아크릴아미드, 히드록시 에틸 아크릴레이트 및 아크릴산, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록실프로필 메타크릴레이트 및 질소 함유 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이고,

상기 실리콘-아크릴 공중합체는 아크릴 중합체 골격 위에 복수의 실리콘 중합체가 그래프트된 구조인,

실리콘-아크릴 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 실리콘 중합체가 히드록실 작용기, 알콕시 작용기, 하이드라이드 작용기 및 비닐 작용기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 말단-캡핑된 오르가노이치환 폴리실록산인 실리콘-아크릴 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 실리콘 중합체가 100 g/mol 내지 2,000,000 g/mol 의 분자량을 가지는 실리콘-아크릴 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 질소 함유 단량체는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-3 차 옥틸 아크릴아미드, 디메틸 아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N-3 차 부틸 아크릴아미드, N-이소프로필 아크릴아미드, 시아노에틸 아크릴레이트, N-비닐 아세트아미드 및 N-비닐 포름아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 실리콘-아크릴 공중합체.

청구항 5

(1) 실리콘 수지 및 (2) -Si-O- 연결을 통해서 공유결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함하는 실리콘-아크릴 공중합체를 포함하는 조성물로서,

상기 실리콘 수지는 하나 이상의 4작용성 실록실 단위 $\text{SiO}_{4/2}$ 및 하나 이상의 트리오르가노실록시 단위 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ (식 중, R 은 메틸, 히드록실, 비닐, 페닐 및 (메트)아크릴옥시로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다) 를 함유하며, 상기 단위 $\text{SiO}_{4/2}$ 대 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 의 몰비가 1:2 내지 2:1 이고,

상기 실리콘 중합체와 아크릴 중합체의 중량비는 50:1 내지 1:50 이고,

상기 아크릴 중합체는 하나 이상의 실란 또는 실록산 작용기를 함유하고,

상기 실리콘-아크릴 공중합체는 아크릴 중합체 골격 위에 복수의 실리콘 중합체가 그래프트된 구조인,

조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 추가로 점착제, 용해보조제, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 천연 고무, 합성 고무, 산화방지제, 점도 개질제 및 충전제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서, R 이 실리콘 수지의 총 중량에 대해서 0.05 wt% 내지 10 wt% 인 조성물.

청구항 8

제 1 항에 따른 실리콘-아크릴 공중합체를 포함하는 물품.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 물품은 코팅, 실란트 또는 점착제인 물품.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 점착제가 용액 점착제, 에멀전 점착제 또는 핫 멜트 점착제인 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 전후 참조

[0002] 본 출원은 그 내용이 본원에 참고로 포함되는 2010 년 4 월 23 일 출원된 미국 가특허 출원 번호 61/327,141 호의 잇점을 주장한다.

[0003] 본 발명은 실리콘-아크릴 공중합체 및 상기 공중합체를 포함하는 조성물 및 이의 최종 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 아크릴계 중합체는 비용이 비교적 저렴하고, 다양한 상이한 표면에 잘 점착하며, 필요에 따라서, 표면에 대한 점착을 형성하도록 제형화될 수 있기 때문에, 점착제, 코팅 및 실란트로서 널리 사용되고 있다. 아크릴계 중합체의 단점은 부족한 고온 성능, 부족한 저온 성능, 저 표면 에너지 기판에 대한 점착 불능 및 고 표면 에너지 기판에 대한 과도한 점착 형성 잠재성을 포함한다.

[0005] 실리콘계 중합체는 점착제, 코팅 및 실란트로서 양호한 고온 및 저온 성능을 모두 발휘한다. 실리콘계 중합체는 우수한 화학적 불활성, 전기 절연성, 생체적합성, 및 저 표면 에너지 기판에 대한 점착능을 가진다. 실리콘계 중합체의 주된 단점은 다른 유형의 기술과 비교해서 비용이 높다는 것이다. 기타의 제약은, 필요에 따라 아크릴계 중합체와 비교해 볼 때, 낮은 점착 및 제한된 점착 형성을 포함한다.

[0006] 개개의 실리콘 점착제 및 아크릴 중합체는 분명한 잇점을 가지며, 이들을 물리적으로 배합하여 혼성 중합체계를 형성시킬 수 있지만, 그 배합물은 열역학적으로 불안정하며, 궁극적으로는 거시적인 상 분리 및 배합물 특성의 경시적 변화를 일으킨다.

[0007] WO 2007/145996 에는, 복합 공정에 의해 아크릴 그래프트화 실리콘 점착제를 형성시키는, 상기 비상용성을 극복하기 위한 시도가 기재되어 있다. 그러나, 상기 복합 공정은 잔류 단량체의 제거가 어려우며, 가교 수준을 충분하게 제어할 수 없다. 임의의 미반응 실리콘 및 아크릴 성분이 잔류하는 경우에는, 나머지 성분이 공유 그래프트화되더라도, 이 미반응 성분은 경시적 상 분리를 일으킨다.

[0008] 실리콘 및 아크릴의 공유 그래프트화는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 반응시킴으로써 형성시킬 수 있지만, 실리콘 수지는 필수적으로 혼성 중합체계를 형성시킨다. 수득되는 혼성 중합체계는 실리콘 수지를 중심 부위로서 형성시키고, 그 부위에 실리콘 중합체 및 아크릴이 부착된다. 그러므로, 수득되는 혼성 중합체계는 격자형 중합체를 형성시키기 위해 중심 부위로서 실리콘 수지를 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 당해 기술 분야에서는 선행 기술 고유의 단점 없이 아크릴- 및 실리콘계 기술의 잇점을 모두 발휘하는 접착제, 코팅 및 실란트가 요구되고 있다. 본 발명은 이러한 요구를 다루고 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 -Si-O-Si- 연결을 통해서 공유 결합하는 아크릴 중합체와 실리콘 중합체를 포함하는 신규 실리콘-아크릴 공중합체를 기재한다.

[0011] 하나의 구현예는 -Si-O- 연결을 통해서 공유 결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함하는 실리콘-아크릴 공중합체에 관한 것으로서, 상기 실리콘 중합체와 아크릴 단량체의 비는 50:1 내지 1:50 이고, 상기 아크릴 중합체는 하나 이상의 실란 또는 실록산 작용기를 함유한다.

[0012] 또다른 구현예에 있어서, 실리콘-아크릴 공중합체는 실리콘 중합체, 아크릴 단량체의 혼합물 (하나 이상의 아크릴 단량체는 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 포함한다), 라디칼 개시제 및 스क्र램블링 촉매 (scrambling catalyst) 의 반응 생성물을 포함하며, 상기 실리콘 중합체와 아크릴 단량체의 비는 50:1 내지 1:50 이다.

[0013] 또다른 구현예에 있어서, 실리콘-아크릴 공중합체는 실리콘 중합체, 실란 또는 실록산 작용기를 함유하는 아크릴 중합체 및 스क्र램블링 촉매의 반응 생성물을 포함하며, 상기 실리콘 중합체와 아크릴 중합체의 비는 50:1 내지 1:50 이다.

[0014] 또다른 구현예는 라디칼 개시제 및 용매의 존재하에서 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 반응시켜 아크릴 예비중합체를 형성시키는 단계, 용매중에서 실리콘 중합체 및 스क्र램블링 촉매를 첨가하는 단계, 및 용매를 제거하는 단계를 포함하는 실리콘-아크릴 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0015] 또다른 구현예에 있어서, 실리콘-아크릴 공중합체는 스क्र램블링 촉매 및 용매의 존재하에서 실리콘 중합체와 하나 이상의 실란 및/또는 실록산 작용기를 함유하는 아크릴 중합체를 반응시킴으로써 제조된다.

[0016] 또다른 구현예는 실리콘-아크릴 공중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0017] 또다른 구현예는 실리콘-아크릴 공중합체를 포함하는 물품에 관한 것이다. 상기 물품은 용액 접착제, 수성 접착제 또는 핫 멜트 접착제로 형성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은 실리콘 중합체 (·····), 아크릴 중합체 (-----) 및 실리콘-아크릴 공중합체 (——) 의 GPC 크로마토그램이다.

도 2 는 (1) MQ 수지를 사용한 실리콘-아크릴 공중합체로부터 제조된 접착제 (-----) 및 (2) 실리콘 중합체, 아크릴 중합체 및 MQ 수지로부터 제조된 접착제 (——) 의 GPC 크로마토그램이다.

도 3 은 MQ 수지를 사용한 실리콘-아크릴 공중합체로부터 제조된 접착제 (왼쪽, 투명 용액) 및 실리콘 중합체, 아크릴 중합체 및 MQ 수지로부터 제조된 접착제 (오른쪽, 불투명 용액) 의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 중량% 는 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 건조 중량% 를 의미한다.

[0020] 본 발명은 -Si-O-Si- 연결을 통해서 공유 결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함하고, 상기 아크릴 중합체가 하나 이상의 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 함유하는 실리콘-아크릴 공중합체를 제공한다. 상기 공중합체는 -Si-O-Si- 연결을 통해서 공유 결합하는 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 포함한다.

[0021] 상기 공중합체는 실리콘 중합체의 혼합물 및 하나 이상의 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 포함하는 아크릴 단량체의 혼합물을 라디칼 개시제 및 스क्र램블링 촉매와 반응시킴으로써 제조된다. 상기 실리콘 중합체와 아크릴 단량체의 비는 50:1 내지 1:50 이다.

[0022] 상기 공중합체는 또한 실리콘 중합체와 하나 이상의 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 포함하는 아크릴 중합체의 혼합물을 스क्र램블링 촉매와 반응시킴으로써 제조된다. 상기 실리콘

중합체와 아크릴 단량체의 비는 또한 50:1 내지 1:50 이다.

- [0023] 본 발명의 실시예에 사용할 수 있는 유용한 실리콘 중합체는 오르가노치환 폴리실록산을 포함하는 실리콘 중합체를 포함한다. 디오르가노 치환기는, 예를 들어 디메틸, 메틸비닐, 메틸페닐, 디페닐, 메틸에틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필을 포함한다. 하나의 구현예에 있어서, 디오르가노 치환기는 모두 디메틸 치환기이다. 실리콘 중합체는 일반적으로 히드록실, 알콕실, 하이드라이드, 비닐 작용기 등의 기와 같은 작용기로 말단-캡핑된다. 하나의 구현예에 있어서, 말단-캡핑된 작용기는 히드록실기, 알콕시 작용기, 하이드라이드 작용기, 비닐 작용기 또는 이들의 혼합물이다. 폴리디오르가노실록산의 분자량은 일반적으로 약 100 내지 약 2,000,000, 바람직하게는 약 20,000 내지 약 150,000 g/mol 의 범위이다.
- [0024] 본 발명의 아크릴 단량체는 하나 이상의 실란 (메트)아크릴 단량체 및/또는 실록산 (메트)아크릴 거대단량체를 포함한다.
- [0025] 실란 (메트)아크릴 단량체의 예는 트리알콕실실릴 (메트)아크릴레이트, 디알콕시실릴 (메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 실란 (메트)아크릴 단량체는 일반적으로 아크릴 중합체의 총 중량의 0.2 내지 50 중량% 의 양으로 사용되며, 보다 바람직하게는 실란 (메트)아크릴 단량체의 양은 아크릴 중합체의 약 1.0 내지 약 10 중량% 범위이다.
- [0026] 실록산 (메트)아크릴 거대단량체의 예는 폴리디메틸실록산 모노(메트)아크릴레이트, 예를 들어 트리알콕실실릴 (메트)아크릴레이트, 디알콕시실릴 (메트)아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함한다. 바람직한 실록산 (메트)아크릴 거대단량체는 트리메톡실실릴 및 디메톡시메틸실릴 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다. 이러한 단량체의 예는 메타크릴옥시프로필 트리메톡실실란이다. 실록산 (메트)아크릴 거대단량체는 아크릴 단량체의 총 중량에 대해서 약 0.2 내지 50 중량% 의 함량으로 존재한다.
- [0027] 기타 아크릴 단량체는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 군에서 선택된다. 본 발명의 실시예에 사용할 수 있는 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트는 알킬기내에 약 18 개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 알킬기내에 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 가진다. 이들 아크릴 중합체 성분은 저 유리 전이 온도 (T_g) 알킬 아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 저 T_g 단량체는 약 0 °C 미만의 단일중합체 T_g 를 가지는 것이다. 본 발명에 사용하는 바람직한 저 T_g 알킬 아크릴레이트는 알킬기내에 약 4 내지 약 10 개의 탄소 원자를 가지며, 부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-옥틸 아크릴아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트 및 아크릴산, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록실프로필 메타크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 이들의 이성질체, 및 이들의 배합물을 포함한다. 특히 바람직한 것은 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이소옥틸 아크릴레이트이다.
- [0028] 저 T_g 아크릴 단량체는 반드시 아니지만, 아크릴 중합체의 총 단량체 중량에 대해서 약 40 wt% 초과 의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 아크릴 중합체 성분은 또한 높은 유리 전이 온도를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 이의 비제한적인 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 이소부틸 메타크릴레이트를 포함한다. 당업자는 단량체의 선택이, 접착체 특성, 기타 접착체 매트릭스 성분과의 상용성, 약물 용해성 등을 고려하여 이루어진다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 단량체 T_g 는 임의의 특정한 중합체 디자인에서 고려되는 여러가지 변수중 단지 하나이다.
- [0029] 유용한 아크릴 단량체는 질소 함유 화합물, 특히 N-치환 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드일 수 있다. 그 예는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-3 차 옥틸 아크릴아미드, 디메틸 아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N-3 차 부틸 아크릴아미드, N-이소프로필 아크릴아미드, 시아노에틸 아크릴레이트, N-비닐 아세트아미드 및 N-비닐 포름아미드를 포함한다.
- [0030] 유용한 아크릴 단량체는 또한 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 및/또는 히드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 하나 이상의 히드록실 함유 작용성 단량체의 군에서 선택할 수 있다. 이러한 히드록시 작용성 단량체는 아크릴 중합체의 총 단량체 중량에 대해서, 일반적으로 약 40 wt% 이하, 보다 일반적으로 약 0.5 내지 약 10 wt% 의 양으로 사용된다.
- [0031] 유용한 아크릴 단량체는, 필요에 따라서, 카르복실산 작용성 단량체의 군에서 선택할 수 있다. 유용한 카르복실산은 바람직하게는 약 3 내지 약 6 개의 탄소 원자를 함유하며, 특히 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, β -카르복시에틸 아크릴레이트 등을 포함한다. 아크릴산이 특히 바람직하다. 이러한 카르복시 작용성 단량체는 아크릴 중합체의 총 단량체 중량에 대해서, 일반적으로 약 25 wt% 이하, 더욱 일반적으로는 약 0.5 내지

약 10 wt% 의 양으로 사용된다.

- [0032] 아크릴 단량체에는 공단량체를 첨가할 수 있다. 유용한 공단량체는 비닐 아세테이트, 스티렌, 알킬 디(메트)아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르, 및 예를 들어 폴리(스티릴)메타크릴레이트와 같은 거대단량체를 포함한다.
- [0033] 라디칼 개시제는 아크릴 예비중합체를 형성시키기 위해서 아크릴 단량체와 함께 첨가된다. 실시예에는 특정한 중합 방법에 대해서 기재하였지만, 본 발명의 아크릴 중합체 성분은 당업자에게 친숙한 통상적인 중합 방법으로 제조할 수 있다. 이들 방법은 비제한적으로, 용액 중합, 현탁 중합, 벌크 중합 및 유화 중합을 포함한다. 또한, 본 발명의 실시예에 있어서는, 잔류 단량체 함량을 감소시키거나, 또는 용매 레벨 및/또는 기타 휘발물을 제거 또는 감소시킨 후, 당업계에 공지된 통상적인 방법을 이용하여 중합을 실시하는 것이 유리할 수 있다. 접착제는 유기 용액, 수성 분산액 또는 용융물로부터 적용할 수 있다.
- [0034] 아크릴 예비중합체는 상기 기술한 바와 같이 형성시킬 수 있거나, 또는 아크릴 중합체를 직접 실리콘-아크릴 공중합체를 형성시키는데 사용할 수 있다. 본 발명의 아크릴 중합체는 적어도 알콕시실릴 작용성 단량체 또는 /및 폴리실록산-함유 거대단량체를 함유한다. 폴리실록산-함유 거대단량체의 예는 폴리디메틸실록산 모노아크릴레이트 또는 모노메타크릴레이트를 포함한다.
- [0035] 폴리실록산-함유 (메트)아크릴 거대단량체의 양은 일반적으로 아크릴 중합체의 0.2 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량% 의 양으로 사용된다.
- [0036] 본 발명의 실시예에 유리하게 사용될 수 있는 다른 아크릴 중합체는 말단-캡핑된 알콕시실릴 작용기를 함유하는 아크릴 중합체 또는 폴리실록산-블록화 또는 -그래프트화 공중합체이다. 말단-캡핑된 알콕시실릴 작용기의 예는 트리알콕시실릴, 디알콕시실릴 작용기이다. 바람직한 말단-캡핑된 알콕시실릴 작용기는 트리메톡시실릴, 디메톡시메틸실릴, 트리에톡시실릴 및/또는 디에톡시메틸실릴 작용기이다. 이러한 중합체의 예는 MS-중합체 (Kaneka) 이다. 또한, 블록 공중합체도 유용하다. 폴리실록산 블록 공중합체의 예는 폴리디메틸실록산-아크릴 블록 공중합체이다. 실록산 블록의 바람직한 양은 전체 블록 중합체의 10 내지 50 중량% 이다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 사용할 수 있는 한가지 아크릴 중합체 성분은 2-에틸헥실 아크릴레이트 약 90 내지 약 99.5 wt% 및 디메톡시메틸실릴 메타크릴레이트 약 0.5 내지 약 10 wt% 를 포함하는 아크릴 중합체이다.
- [0038] 알콕시실릴 작용성 단량체를 약 0.2 wt% 초과로 함유하는 중합체는 본 발명의 접착제 조성물에 사용하는데 특히 매우 적합하고, 접착제 또는 접착제 조성물을 종이, 천 또는 플라스틱 필름과 같은 베이스 재료에 도포함으로써, 예를 들어 접착 테이프 및 접착 시이트와 같은 접착 상품의 제조에 사용할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0039] 실리콘 중합체와 아크릴 단량체 및/또는 중합체의 비는 50:1 내지 1:50 이다.
- [0040] 한가지 바람직한 중합 방법은 라디칼 개시제, 용매 및 실리콘 중합체의 존재하에서 아크릴 단량체의 중합을 개시하여 실리콘-아크릴 공중합체를 형성시키는 것이다. 라디칼 중합 종료시, 동일한 반응 용기에서 스크램블링 촉매를 주입하고 아크릴 중합체를 실리콘 중합체와 반응시켜 공중합체를 제조한다. 알콕시실릴 작용성 단량체는 일단 아크릴 중합체 골격에 혼입되면, 실리콘 중합체의 말단-캡핑된 OH 작용기와 축합 반응을 하게 되며, 물/수분 및 강산 또는 강염기 촉매의 존재하에서 동적인 -Si-O-Si- 결합 분열과 재형성으로 빠른 재평형을 유지한다. 이 단계는 2 개의 고유의 비혼화성 중합체인 실리콘 중합체와 아크릴 중합체의 완전한 혼화를 야기하기 때문에, "스크램블링 반응 (scrambling reaction)" 이라고 불린다. 아크릴 중합체의 알콕시실릴 작용기는 스크램블링 반응으로부터 물/수분 및 촉매의 존재하에서 자체-가교 반응을 한다.
- [0041] 또다른 바람직한 중합 방법에서는, 동일한 반응 용기에서 실리콘 중합체 및 아크릴 중합체에 스크램블링 촉매를 주입하여 공중합체를 제조한다. 또한, 스크램블링 반응이 일어나고, 그 결과 공중합체가 생성된다.
- [0042] 유용한 스크램블링 촉매는 -6 이하 또는 15 이상의 pKa 값을 가진다.
- [0043] 스크램블링 촉매의 예는 KOH, NaOH, LiOH, 유기리튬 시약, 그리나르 시약, 메탄술폰산, 황산, 산성 클레이, 산성 이온 교환 수지, 및 이들의 혼합물이다. 촉매의 다른 예는 주석, 티타늄, 알루미늄, 비스무트와 같은 금속의 유기금속염을 포함한다. 또한, 상기 촉매의 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0044] 스크램블링 반응은 실온에서 일어날 수 있으며, 한가지 바람직한 방법은 50-160 °C 에서 가열하면서 반응을 실시하는 것이다. 스크램블링 단계의 바람직한 온도는 100-150 °C 이다. 스크램블링 반응은 적어도 물,

알코올 및 이산화탄소와 같은 축합 부산물의 전개 속도가 실질적으로 제거될 때까지 진행되는 것이 바람직하다.

가열은 점도, 용액의 투명도 및 점착값과 같은 원하는 물성이 수득될 때까지 계속한다. 일반적으로, 각 단계의 혼합물은 약 1 내지 약 24 시간 동안 반응시킨다.

[0045] 바람직하게는, 용매 또는 보조용매는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0046] 또다른 구현에는 실리콘-아크릴 공중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 실리콘-아크릴 공중합체는 용액 점착제, 에멀전 점착제 및 핫 멜트 점착제를 비롯한 다양한 점착제로 제형화할 수 있다. 원하는 특성을 수득하기 위해서 추가의 성분을 실리콘-아크릴 공중합체에 첨가할 수 있다.

[0047] 실리콘-아크릴 공중합체를 추가의 성분과 배합하여 점착제, 코팅, 실란트 등과 같은 조성물을 형성시킬 수 있다. 조성물의 원하는 특성을 추가로 증대 또는 저하시키기 위해서, 추가의 성분을 본 발명의 공중합체와 배합시킬 수 있다. 이러한 성분은 실리콘 수지, 점착제, 용해보조제, 첨가제, 산화방지제, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 천연 고무, 합성 고무, 점도 개질제, 충전제 등을 포함한다.

[0048] 본 발명의 실시예에 사용할 수 있는 유용한 실리콘 수지 성분은 실리콘-결합 히드록실기 0.05 내지 5 중량%를 함유하고, $R_3SiO_{1/2}$ 의 트리오르가노실록시 단위 및 $SiO_{4/2}$ 의 4작용성 실록실 단위를 각 $SiO_{4/2}$ 에 대해 $R_3SiO_{1/2}$ 단위 0.5-1.5의 몰비로 함유하는 실리콘 수지를 포함한다. 이 실리콘 수지는 고체 형태 또는 톨루엔, 자일렌 또는 헵탄 등과 같은 용액으로 실리콘-아크릴 공중합체와 배합할 수 있다. 실리콘 수지의 바람직한 유기 기 R은 메틸, 히드록실, 비닐, 페닐, (메트)아크릴옥시, 및 이들의 혼합물이다. 한가지 바람직한 R기는 메틸기이다. 또한, 상기 수지를 $Me_3SiOSiMe_3$, $ViMe_2SiOSiMe_2Vi$, $MeViPhSiOSiPhViMe$, $Me_3SiNHSiMe_3$, 또는 Me_3SiCl , $Me_2ViSiCl$ 또는 $MeViPhSiCl$ 과 같은 트리오르가노실란으로 추가로 처리하여 실리콘 수지중의 OH의 양을 감소시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 공중합체에 실리콘 수지를 첨가하면, 공중합체로 형성되지 않은 실리콘 중합체 및 아크릴 중합체에 실리콘 수지를 첨가하는 것과는 상이한 조성물을 산출한다. 임의의 이론에 구애되지 않지만, 후자의 조성물에서는, 실리콘 수지가 실리콘 중합체와 아크릴 중합체를 가교시키는 중심 부위를 형성시킨다. 이들 조성물은 열역학적으로 불안정하며, 궁극적으로는 경시적으로 미시적 또는 심지어 거시적 상 분리를 일으킨다. 상기 공중합체로 제조된 조성물에서는, 실리콘 중합체상의 반응성 부위가 이미 아크릴 단량체/중합체와 반응하고 있으므로, 실리콘 수지는 본 발명의 혼성 점착제중의 아크릴 중합체와 실리콘 중합체를 연결시키기 위한 중심 부위 또는 가교 부위를 형성시키지 않는다.

[0050] 실리콘-아크릴 공중합체에 실리콘 수지를 첨가하는 것은 "보딩 반응 (bodying reacting)"으로서 간주되며, 보딩 촉매 (bodying catalyst)의 존재하에서 수행된다. 이 보딩 반응용 보딩 촉매의 예는 $(NH_4)_2CO_3(s)$, 암모늄 카르바메이트, $NH_4OH(aq)$, 메탄술폰산, 황산, 산성 클레이, 산성 Amberlyst™ 이온 교환 수지 (Rohm and Haas), KOH, NaOH, LiOH, n-BuLi, 및 이들의 혼합물이다. 보딩 반응은 실온에서 일어날 수 있지만, 한가지 바람직한 방법은 반응을 50-160 °C에서 가열하면서 수행하는 것이다. 보딩 단계의 바람직한 온도는 40-150 °C이다.

[0051] 보딩 반응은 적어도 물, 알코올 및 이산화탄소와 같은 축합 부산물의 전개 속도가 실질적으로 제거될 때까지 진행되는 것이 바람직하다. 가열은 점도, 용액의 투명도 및 점착값과 같은 원하는 물성이 수득될 때까지 계속할 수 있다. 일반적으로, 각 단계의 혼합물은 약 1 내지 약 24 시간 동안 반응시킨다. 보딩 반응 단계가 완료되면, 용매를 첨가 또는 제거함으로써, 수득된 조성물의 고체 함량을 조절할 수 있다.

[0052] 적합한 점착제는 (1) 지방족 탄화수소; (2) 혼합 지방족 및 방향족 탄화수소; (3) 방향족 탄화수소; (4) 치환 방향족 탄화수소; (5) 수소화 에스테르; (6) 폴리테르펜; (7) 광유; 및 (8) 목질 수지 또는 로진 및 이의 수소화체를 비롯한, 당업계에 공지된 것들이다. 점착제의 유용한 수준은 일반적으로 전체 조성물의 중량에 대해서 약 1 wt% 내지 약 30 wt%이다.

[0053] 본 발명의 공중합체는 또한 원하는 물성을 강화하기 위해서 추가의 중합체와 배합할 수 있다. 배합에 유용한 중합체의 예는 비제한적으로, 기타 아크릴레이트, 폴리실록산, 폴리이소부틸렌, 폴리에스테르, PPO, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌계 블록 중합체 등을 포함한다. 스티렌계 블록 공중합체의 예는 비제한적으로, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 (SIS), 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체 (SBS), 스티렌-

에틸렌부텐-스티렌 공중합체 (SEBS), 및 이들의 이블록 유사체를 포함한다.

- [0054] 본 발명의 조성물은 당업자에게 공지된 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 비제한적으로, 안료, 충전제, 형광 첨가제, 유동 및 레벨링 첨가제, 습윤제, 계면활성제, 소포제, 유동성 개질제, 침투 증진제, 안정화제 및 산화방지제를 포함할 수 있다.
- [0055] 산화방지제는 접착제 조성물의 제조 및 사용 동안에 성분이 열화되는 것을 방지하고 장기간 열안정성을 보장하기 위해서, 단독으로 또는 조합으로 첨가될 수 있다. 일반적으로, 접착제 조성물에는 하나 이상의 산화방지제가 약 1 중량% 이하, 통상적으로 약 0.1 내지 약 0.5 중량% 포함될 수 있다.
- [0056] 또한, 추가의 중합체를 실리콘-아크릴 공중합체와 배합할 수 있다. 이러한 중합체의 예는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 천연 고무, 합성 고무 등을 포함한다.
- [0057] 실시예
- [0058] 실시예 1
- [0059] 부틸 아크릴레이트 20.0 g, 메틸 메타크릴레이트 5.0 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 0.5 g, 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 40.8 g, Vazo-67 (2,2'-아조디(2-메틸부티로니트릴)) 0.05 g 및 자일렌 50.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 500-ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 자일렌 30 g 및 Vazo-67 0.3 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH (물 중 1.0 N) 0.1 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 정치 기간 종료시, 내용물을 실온으로 냉각시키고, 중합체 용액을 배출시켰다. 진공하에서 회전식 증발기로 자일렌을 제거하고, 헵탄을 고체 함량이 50 % 가 되도록 첨가하였다.
- [0060] 실시예 2
- [0061] 2-EHA 98.0 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 2.0 g, 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 400.0 g, Vazo-67 0.07 g 및 헵탄 650.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 2-L 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 50 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH (물 중 1.0 N) 0.2 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 정치 기간 종료시, 내용물을 실온으로 냉각시키고, 중합체 용액을 배출시켰다. 진공하에서 회전식 증발기로 헵탄 일부를 제거하여, 고체 함량을 50 % 로 조절하였다.
- [0062] 실시예 3
- [0063] 2-EHA 20.0 g, 메틸 아크릴레이트 5.0 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 0.5 g, Vazo-67 0.05 g 및 자일렌 50.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 500-ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 자일렌 30 g 및 Vazo-67 0.3 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH (물 중 1 N) 0.1 g 및 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 40.8 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 정치 기간 종료시, 내용물을 실온으로 냉각시키고, 중합체 용액을 배출시켰다. 진공하에서 회전식 증발기로 자일렌을 제거하고, 헵탄을 첨가하여 고체 함량을 50 % 로 조절하였다.
- [0064] 실시예 4
- [0065] 2-EHA 98.0 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 2.0 g, Vazo-67 0.07 g 및 헵탄 1.0 L 를 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 2-L 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 50 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH (물 중 1.0 N) 0.2 g 및 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 400.0 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 정치 기간 종료시, 내용물을 실온으로 냉각시키고, 중합체 용액을 배출시켰다. 진공하에서 회전식 증발기로 약간의 헵탄을 제거하여, 고체 함량을 50 % 로 조절하였다.
- [0066] 실시예 5
- [0067] 2-EHA 98.0 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 2.0 g, Vazo-67 0.07 g 및 헵탄 80.0 g 을 함유하는 초기 공

급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 500-ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 20 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, 플라스크 내용물을 2 시간 동안 환류하에 정치시켰다. 정치 기간 종료시, 내용물을 실온으로 냉각시키고, 중합체 용액을 배출시켰다. 헵탄을 첨가하여 고체 함량을 50 % 로 조절하였다.

[0068] 실시예 6

[0069] 실시예 2 의 실리콘-아크릴 공중합체 (50 g), 메틸 MQ 수지 (20 g), 촉매 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.5 g) 및 헵탄 (30 g) 의 혼합물을 60 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 2 시간 동안 가열하여 헵탄을 환류시켰다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 2 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0070] 실시예 7

[0071] 실시예 2 의 실리콘-아크릴 공중합체 (50 g), 메틸 MQ 수지 (20 g), 촉매 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ (30 % NH_3 , 0.2 g) 및 헵탄 (30 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 3 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 2 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0072] 실시예 8

[0073] 실시예 1 의 실리콘-아크릴 공중합체 (50 g), 메틸 MQ 수지 (20 g), 촉매 $\text{KOH}(\text{aq})$ (0.1 g) 및 헵탄 (200 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 3 시간 동안 100 °C 에서 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 2 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0074] 실시예 9

[0075] 실시예 3 의 실리콘-아크릴 공중합체 (50 g), 메틸 MQ 수지 (20 g), 촉매 KOH (0.1 g) 및 헵탄 (30 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 3 시간 동안 100 °C 에서 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 2 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0076] 실시예 10

[0077] 실시예 4 의 실리콘-아크릴 공중합체 (50 g), 메틸 MQ 수지 (20 g), 촉매 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ (30 % NH_3 , 0.2 g) 및 헵탄 (30 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 3 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 2 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0078] 실시예 11

[0079] 실시예 5 의 아크릴 공중합체 (50 g), 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N, 50 g), 촉매 $\text{KOH}(\text{aq})$ (물 중 1.0 N) (0.2 g) 및 헵탄 (300 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 이어서, 메틸 MQ 수지 (50 g) 및 $\text{KOH}(\text{aq})$ (물 중 1.0 N) (0.1 g) 을 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ (30 % NH_3 , 0.05 g) 를 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (2.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 회전식 증발기로 헵탄 용매를 제거하고, 수득된 핫멜트 접착제를 유리병에 담았다.

[0080] 실시예 12

[0081] 실시예 5 의 아크릴 공중합체 (50 g), 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N, 50 g), 촉매 $\text{KOH}(\text{aq})$ (물 중 1.0 N) (0.2 g) 및 헵탄 (300 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0082] 실시예 13: 비교예

[0083] 실시예 5 의 아크릴 공중합체 (50 g), 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N, 50 g), 메틸 MQ 수지 (50 g), 촉

매 KOH(aq) (물 중 1.0 N) (0.2 g) 및 헵탄 (300 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0084] 실시예 14

[0085] 실시예 5 의 아크릴 공중합체 (50 g), 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N, 50 g), 촉매 KOH(aq) (물 중 1.0 N) (0.2 g) 및 헵탄 (300 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. $\text{NH}_4\text{OH(aq)}$ (30 % NH_3 , 0.2 g) 및 이어서 메틸 MQ 수지 (50 g) 를 첨가하고, 혼합물을 3 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0086] 실시예 15

[0087] 실시예 5 의 아크릴 공중합체 (50 g), 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N, 50 g), 촉매 KOH(aq) (물 중 1.0 N) (0.2 g) 및 헵탄 (300 g) 의 혼합물을 질소 기체의 저속 흐름하에서 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.5 g) 및 이어서 메틸 MQ 수지 (50 g) 를 첨가하고, 혼합물을 60 °C 에서 3 시간 동안 교반한 후, 1 시간 동안 환류시켰다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0088] 실시예 16

[0089] 2-EHA 24.5 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 0.5 g, 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 50.0 g, Vazo-67 0.03 g 및 헵탄 250.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 1-L 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 50 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH(aq) (물 중 1.0 N) 0.2 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. $\text{NH}_4\text{OH(aq)}$ (30 % NH_3 , 0.2 g) 및 이어서 메틸 MQ 수지 (50 g) 를 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0090] 실시예 17

[0091] 2-EHA 24.5 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 0.5 g, 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 50.0 g, Vazo-67 0.03 g 및 헵탄 250.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 1-L 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 50 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, KOH(aq) (물 중 1.0 N) 0.2 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.5 g), NaHCO_3 (0.1 g) 및 메틸 MQ 수지 (50 g) 를 첨가하고, 혼합물을 60 °C 에서 3 시간 동안 교반한 후, 1 시간 동안 환류시켰다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고, 유리병에 담았다.

[0092] 실시예 18

[0093] 2-EHA 24.5 g, 트리메톡시실릴프로필아크릴레이트 0.5 g, Vazo-67 0.03 g 및 헵탄 50.0 g 을 함유하는 초기 공급물을 혼합하고, 스테인리스강 교반기, 온도계, 응축기, 수조 및 저속 첨가 깔때기가 장착된 1-L 4-목 둥근 바닥 플라스크에 공급하였다. 이 초기 공급물을 교반하면서 가열 환류시켰다. 15 분 환류 후, 헵탄 50 g 및 Vazo-67 0.5 g 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료시, 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) 50.0 g, KOH(aq) (물 중 1.0 N) 0.2 g 및 헵탄 200 g 을 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 아세트산 (0.03 g) 을 첨가하고, 혼합물을 0.5 시간 동안 환류하에 교반하였다. $\text{NH}_4\text{OH(aq)}$ (30 % NH_3 , 0.2 g) 및 메틸 MQ 수지 (50 g) 를 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류하에 교반하였다. 헥사메틸디실라잔 (5.0 g) 을 첨가하고, 1 시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 생성물을 실온으로 냉각시키고,

고, 유리병에 담았다.

[0094] 실시예 19

[0095] 도 1 에 실리콘 중합체 (Wacker Elastomer 80N) (…………), 아크릴 중합체 (실시예 5) (-----) 및 실시예 12 의 실리콘-아크릴 공중합체 (——) 의 GPC 크로마토그램 (Waters Alliance 2695 GPC) 을 나타냈다.

[0096] 도 1 은 실리콘-아크릴 공중합체가 개개의 중합체보다 높은 분자량을 가지는 것을 보여주며, 이는 실리콘-아크릴 공중합체의 형성을 나타낸다.

[0097] 실시예 20: GPC 그래프

[0098] 도 2 에 (1) MQ 수지를 사용한 실리콘-아크릴 공중합체 (실시예 14) 로부터 제조된 접착제 (-----) 및 (2) 실리콘 중합체, 아크릴 중합체 및 MQ 수지 (실시예 13) 로부터 제조된 접착제 (——) 의 GPC 크로마토그램 (Waters Alliance 2695 GPC) 을 나타냈다.

[0099] 도 2 는 2 개의 접착제가 상이한 GPC 특성을 가지는 것을 보여준다. 실리콘-아크릴 공중합체 (실시예 14) 로부터 제조된 접착제는 실시예 13 으로부터 제조된 접착제보다 넓고 높은 분자량 분포 및 피크를 가진다.

[0100] 실시예 21: 사진

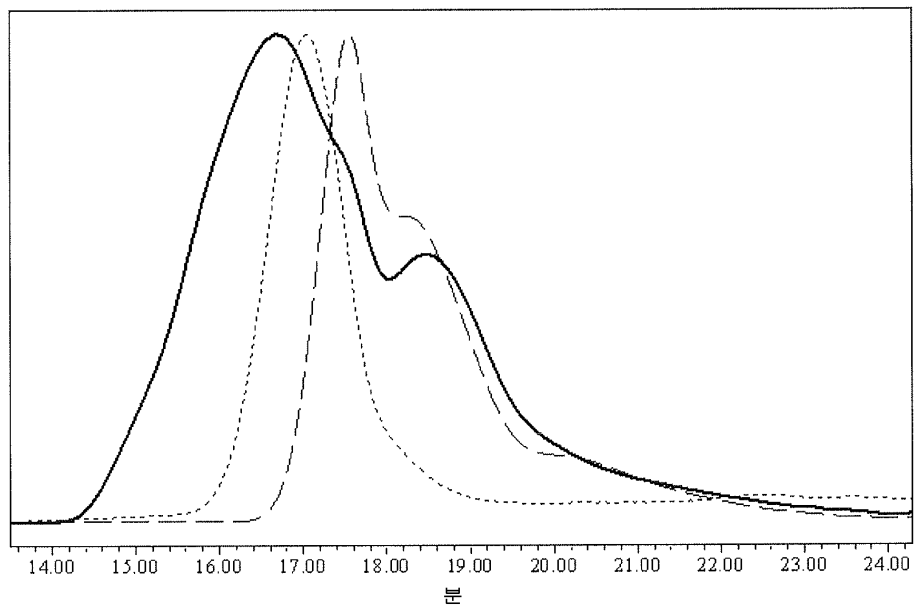
[0101] Sony Cyber-Shot DSC-S85, 4.0 Mega Pixels 로 상기 실시예 20 의 샘플을 촬영하였다.

[0102] 본 발명의 실리콘-아크릴 혼성 접착제 (실시예 14) 는 투명한 헵탄 용액이다 (왼쪽). 실시예 13 의 접착제는 불투명한 헵탄 용액이다. 이 접착제는 열역학적으로 불안정하며, 궁극적으로는 경시적으로 미시적 또는 심지어 거시적 상 분리를 일으킬 것이다.

[0103] 당업자에게 자명한 바와 같이, 본 발명은 이의 원리 및 범위를 벗어나지 않고서 많은 수정 및 변화가 이루어질 수 있다. 본원에 기재된 특징의 구현에는 단지 예로서 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항으로 불리는 등가물의 완전한 범위와 함께, 오직 첨부된 청구항에 의해서 한정된다.

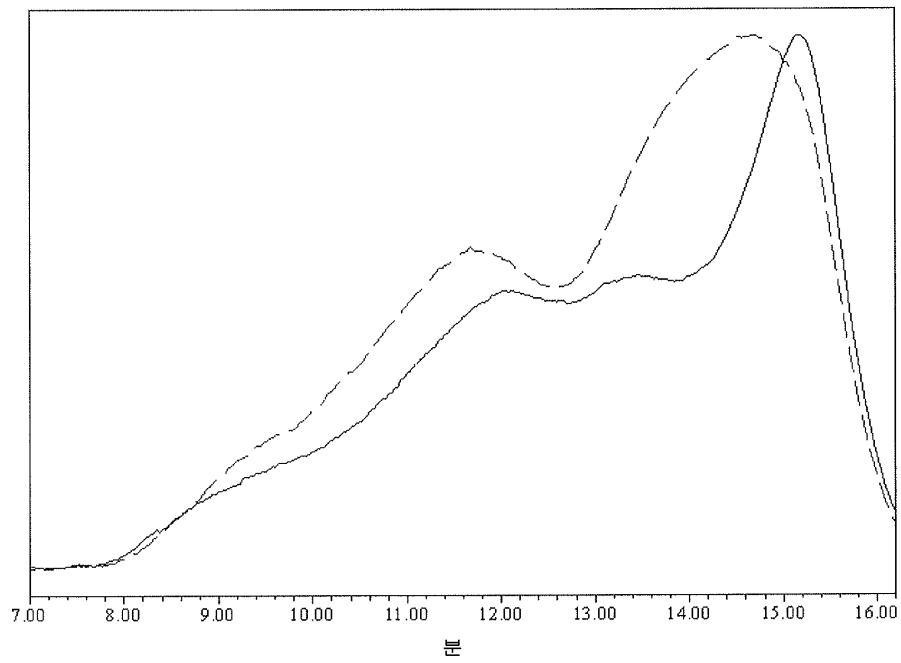
도면

도면1



실리콘 중합체 (·····), 아크릴 중합체 (-----) 및
실리콘-아크릴 공중합체 (——) 의 GPC 크로마토그램

도면2



실시예 14 (-----) 및 실시예 13 (——) 의 GPC 크로마토그램

도면3



헵탄중의 실시예 14 (왼쪽) 및 헵탄중의 실시예 13 (오른쪽) 의 사진