

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08L 83/07

C08L 83/05

(21) 출원번호

(22) 출원일자

(30) 우선권주장

(71) 출원인

(45) 공고일자 1995년02월06일

(11) 공고번호 특 1995-0000996

특 1987-0001112

1987년02월11일

(65) 공개번호 특 1987-0007986

(43) 공개일자 1987년09월23일

61-30117 1986년02월14일 일본(JP)

신에쓰 가가꾸 고오교 가부시끼가이사 고사까 유따로

일본국 도오쿄도 지요다꾸 오오떼마찌 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

아오끼 히사시

일본국 군마肯 안나까시 이소베 2쵸메 13방 1고 신에쓰 가가꾸 고오교
가부시끼가이사 실리콘 덴시자이료 기쥬쓰 켙큐쇼내

(74) 대리인

장수길, 이주기, 이세진

심사과 : 정순성 (책자공보 제3864호)**(54) 오르가노폴리실록산 경화물의 제조방법****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

오르가노폴리실록산 경화물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

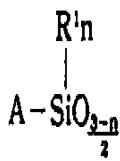
본 발명은 오르가노폴리실록산 경화물의 제조방법, 및 특히 표면 이형성이 우수하고 박리력을 자유롭게 조절할 수 있는, 박리용 이형제, 플라스틱 기재의 코우팅제, 발수제, 도포제 등으로서 유용한 오르가노폴리실록산 경화물을 저선량(低線量)의 전자선 조사에 의해서 얻을 수 있는, 오르가노폴리실록산 경화물의 제조방법에 관한 것이다.

전자선 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 대해서는 이미 각종의 것이 제안되어 있으며, 이러한 것으로는 예를 들면 올레핀성 불포화 유기기를 함유하는 오르가노폴리실록산과 감광제로 이루어지는 조성물(미합중국 특허 제 3,726,710 호 명세서 참조), 비닐기 함유 오르가노폴리실록산, 규소 원자에 결합한 수소 원자(=SiH 기)를 함유하는 오르가노하이드로젠플리실록산 및 감광제로 이루어지는 조성물(영국 특허 제 1,433,461 호 명세서 참조)이 알려져 있지만, 전자에 있어서는 유속이 매우 높은 에너지를 발생하는 비교적 값비싼 방사선 발생장치를 사용해야 한다는 결점이 있고, 후자에 있어서는 조성물의 경화속도가 공업적인 목적을 부합시키기에는 너무 완만하다는 결점이 있다.

상기 조성물들이 가지는 문제점 때문에, 분자중에 적어도 1개의 아크릴옥시기 또는 메타크릴옥시기를 함유하는 오르가노폴리실록산, 저분자량의 실록산폴리아크릴레이트 및 감광제로 이루어지는 조성물(일본국 특허공고(소) 제 57-57,096 호 참조), 또한 염소 원자를 함유하는 오르가노폴리실록산을 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트와 반응시켜서 얻은 오르가노폴리실록산을 주성분으로 하는 조성물(일본국 특허공고(소) 제 58-53,656 호 참조)이 제안되고 있지만, 이들은 모두 경화성은 좋지만, 전자선 조사에 의해서 얻어진 경화막이 박리 성능면에서 만족스럽지 않으며, 특히 점착제로서 아크릴계 점착제를 사용한 경우에는 박리를 약하게 하는 것이 곤란하다는 결점이 있고, 또한 동일 분자중에 SiC 결합으로서 아크릴옥시알킬기와 =SiH기를 함유하는 오르가노폴리실록산을 주성분으로 하는 조성물(일본국 특허공개(소) 제 59-6,222 호 참조)은 이들 관능기가 동일 분자중에 함유되어 있으므로 반응의 완결이 불완전하고, 시간 경과에 따른 박리력의 변수가 발생하기 쉬우며, 접합에 이징으로 박리되지 않는다는 결점이 있다.

본 발명은 이와 같은 결점을 해결하는 오르가노폴리실록산 경화물의 제조방법에 관한 것으로서,

a) 1분자중에 하기 일반식(I)의 단위를 적어도 1개 함유하는 오르가노폴리실록산 100종량부



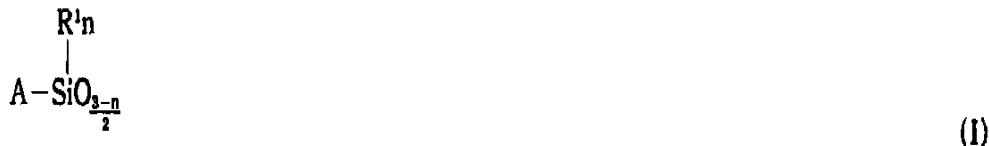
(I)

[여기에서, A는 탄소 원자수 2 내지 20의 아크릴 관능성 유기기이고, R¹은 탄소 원자수 1 내지 12의 치환되지 않거나 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, n은 0,1 또는 20이다.]

b) 1분자중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 1개 함유하는 오르가노하이드로젠플리실록산 0.5 내지 50종량부로 이루어지는 오르가노플리실록산 조성물에 전자선을 조사하는 것을 특징으로 한다.

즉, 본 발명자들은 전자선 조사에 의해서 경화하고, 그 경화막이 이형성을 잃지 않는 오르가노플리실록산 경화물의 제조방법에 대해서 여려가지로 검토한 결과, 전자선을 조사하기 전의 오르가노플리실록산 조성물을 구성하는 주성분인 오르가노플리실록산을 아크릴 관능성 유기리를 함유하는 것으로 하고, 이것과 오르가노하이드로젠플리실록산의 공존 하에 전자선을 조사하면, 이 아크릴 관능성 유기기와 오르가노하이드로젠플리실록산기의 반응에 의해서 이 조성물이 경화하고, 이 경화막은 우수한 이형성을 갖는다는 것을 발견함과 동시에, 이 조성물은 비교적 저선량의 전자선 조사로도 경화하고, 박리력도 아크릴 관능성 유기기의 함유량을 조절함으로써 용이하게 조절할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성시켰다.

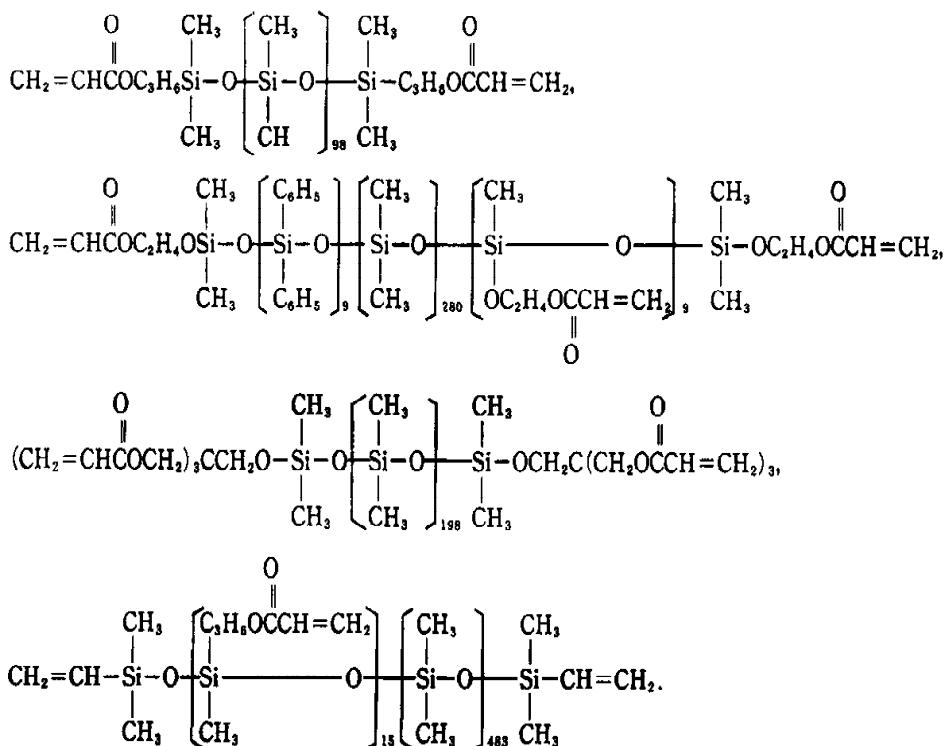
본 발명의 방법에 사용되는 오르가노플리실록산 조성물을 구성하는 상기 a)성분인 오르가노플리실록산은 1분자중의 하기 일반식(I)의 기를 적어도 1개 함유한다.



여기에서, A는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴아미드, 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트 등에서 선택되는 히드록시 관능성 아크릴레이트로부터 유도되는 유도체, 또는 γ-아크릴옥시프로필, γ-메타크릴옥시프로필 등의 알킬옥시알킬기로부터 유도되는 유도체 등과 같은 탄소 원자수 2 내지 20의 아크릴 관능성 유기기이고, R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기, 비닐기, 아릴기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 또는 이들 기의 탄소원자에 결합한 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환한 클로로메틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등에서 선택되는 탄소 원자수 1 내지 12의 치환되지 않거나 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, n은 0,1 또는 20이다.

상기 오르가노플리실록산으로서는 구체적으로 디메틸실록산 단위, 메틸실록산 단위, 디페닐실록산 단위, 메틸페닐실록산 단위, 메틸비닐실록산 단위, 비닐실록산 단위, 트리메틸실록산 단위, 디메틸페닐실록산 단위, 메틸디페닐실록산 단위 등으로 이루어지는 것으로 하면 좋고, 상기 오르가노플리실록산의 25°C에서의 점도는 30 내지 100,000cS의 범위이고, 바람직하기로는 이 조성물을 용제 없이 도포하기 위한 편리성을 고려하여 500 내지 20,000cS의 범위이지만, 이 오르가노플리실록산 중에서 상기 식(I)의 아크릴 관능성 유기기의 함유량이 0.1몰% 이하이면 경화성이 저하됨으로 고선량의 전자선 조사가 필요하게 되고, 얹어지는 경화물의 박리 성능이 현저하게 저하되며, 30몰% 이상이면 경화성은 우수하지만 박리력을 약하게 하는 것이 어려워지므로, 0.1 내지 30몰%의 범위로 하는 것이 좋다.

또한, 상기 오르가노폴리실록산에 대해서는 하기의 것이 예시된다.



또한, 이 오르가노폴리실록산 조성물을 구성하는 상기 (b)성분인 오르가노하이드로젠플리실록산은 1 문자중에 규소 원자에 결합한 수소 원자($\equiv\text{SiH}$ 기)를 적어도 1개 갖는 것으로 되지만, 이것은 상기 한 a)성분인 오르가노폴리실록산과 마찬가지로 디메틸실록산 단위, 메틸실록산 단위, 비닐메틸실록산 단위, 디페닐실록산 단위, 메틸페닐실록산 단위, 트리메틸실록산 단위, 디메틸페닐실록산 단위, 메틸 디페닐실록산 단위 등으로 이루어지는 것으로 하면 좋고, 상기 오르가노하이드로젠플리실록산은 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상 구조중 어느 것이라도 좋고, 또한 단독 중합체 또는 공중합체이어도 좋다.

또한, 이 오르가노하이드로젠플리실록산의 점도에는 특별한 제한이 없지만, 25°C에서의 점도가 10 내지 500cS의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 조성물에서 주성분인 오르가노폴리실록산 100중량부에 대해서 오르가노하이드로젠플리실록산이 0.5중량부 이하의 양으로 존재하면 조성물에 전자선을 조사했을 때 경화성이 불충분하게 되고, 얻어지는 경화물의 박리성능이 저하되며, 50중량부 이상의 양으로 존재하면 이 경우도 조성물의 경화성이 저하되고, 얻어지는 경화물의 잔류 접착성이 나빠지므로, 0.5 내지 50중량부의 양으로 존재할 필요가 있으며, 바람직하기로는 1.0 내지 10중량부의 양으로 존재하는 것이 좋지만, 이것은 a)성분인 오르가노폴리실록산중의 아크릴 관능성 유기기와 b)성분인 오르가노하이드로젠플리실록산 중의 $\equiv\text{SiH}$ 기의 몰비가 1 : 100 내지 100 : 1의 범위, 바람직하기로는 1 : 2 내지 2 : 1의 범위가 되도록 하는 것이 좋다.

본 발명의 방법에 사용되는 오르가노폴리실록산 조성물은 상기한 a)성분과 b)성분의 소정량을 균일하게 혼합함으로써 얻을 수 있지만, 필요한 경우 광증감제, 희석 용제, 산화 방지제 등을 임의로 첨가할 수 있고, 또한 이 조성물의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 통상의 디오르가노폴리실록산이나 실리카등의 충전제, 수산화세륨 등의 내열성 향상제, 착색제 등을 첨가하여도 좋다.

본 발명의 방법은 상기한 오르가노폴리실록산 조성물을 목적물에 도포하고, 이 도포면에 전자선을 조사함으로써 행하여지며, 이 조성물은 5Mrad 이하와 같은 저에너지의 조사로 완전하게 경화된 피막을 제공해주고, 이 경화막은 우수한 박리 성능을 나타내므로, 박리용 이형제로서 유용함은 물론, 플라스틱 등의 기재면에 대한 코우팅제, 발수제 등으로서도 널리 사용할 수 있다.

또한, 여기에 사용하는 전자선으로는 판데그래프형, 공진변압기형, 다이나미크론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 선원(線源)으로 하는 것으로서, 50 내지 1,000KeV, 바람직하기로는 100 내지 300KeV 범위의 에너지를 갖는 것으로 하면 좋다. 또한 이 전자선 조사에 있어서는 스포트 비임(spot beam)을 고속주사하거나, 또는 리니어필라멘트에서 연속하는 커튼(curtain)상 비임으로서 조사하면 좋고, 이 조사선량은 0.1 내지 10Mrad로 하면 좋다.

이하, 본 발명 방법의 실시예를 열거하면, 실시예에서 부는 중량부를, 점도는 25°C에서의 측정치를 나타낸 것이고, 박리력, 잔류 접착율은 다음 방법에 의한 시험결과를 나타낸 것이다.

박리력

기재 표면의 실리콘 경화막에 접착제(상기에서 설명)를 도포하고, 100°C에서 3분간 가열한 후, 첨합지를 붙이고, 25°C에서 3시간 방치하고 나서, 인장 시험기를 사용하여 180°의 각도로 첨합지를 인장하고, 이것을 박리하는데 필요한 힘(g)을 측정하였다.

잔류 접착율

기재 표면의 실리콘 경화막에 빛또 폴리에스테르 테이프 31B(日東電工社 제품, 상품명)를 붙이고나서, 20g/cm^2 의 하중을 가하고, 70°C 에서 20시간 동안 방치한 후, 테이프를 벗겨서, 이것을 스테인레스판 +280에 붙여서, 이 테이프를 스테인레스판으로부터 박리하는데 필요한 힘(g)을 측정하고, 이 측정치를 미처리 표준 테이프를 스테인레스판으로부터 박리하는데 필요한 힘(g)을 측정하고, 이 측정치를 미처리 표준 테이프를 스테인레스판으로부터 박리하는데 필요한 힘에 대한 백분율로 나타내었다.

[실시예 1-4, 비교예 1-2]

분자쇄의 양쪽 말단이 트리메틸실릴기로 봉쇄되고, 디메틸실록산 단위 95몰%, 및 γ -아크릴로일프로필메틸실록산 단위 5몰%로 이루어지며, 정도가 1,500cS인 아크릴로일알킬기 함유 오르가노폴리실록산 100부에, 분자쇄의 양쪽 말단이 트리메틸실릴기로 봉쇄되고, $=\text{SiH}$ 기를 1.56몰/100g 함유하며, 정도가 20cS인 메틸하이드로젠플리실록산을 0.5부, 1부, 3부, 5부 첨가하고, 균일하게 혼합하여 조성물(I) 내지 (IV)를 제조하고, 이들과 비교하기 위하여, 메틸하이드로젠플리실록산을 전혀 첨가하지 않은 조성물(V) 및 메틸하이드로젠플리실록산을 0.2부 첨가한 조성물(VI)을 제조하였다.

이어서, 이들 조성물을 폴리에틸렌 라미네이트 상질지(上質紙)에 $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 의 양으로 도포하고, 산소 농도 150ppm 의 분위기에서 저에너지 전자 가속기(에너지·사이언스사 제품)로부터 3Mrad 의 전자선을 조사하여 도막을 경화시킨 후, 이 경화막면에 점착제 BPS-2411, BPS-5127, 15PW-3110H[모두 토오요 잉끼 가부시끼가이사 제품임, 상품명]를 도포하고, 가열건조하고 나서, 이 점착제 층을 박리하여 도막의 박리력, 잔류 점착율을 측정한 바, 하기 표1에 나타낸 바와 같은 결과를 얻었다.

[표 1]

실시예 및 비교예 번호		실시예				비교예		
항목	조성률 번호	1	2	3	4	1	2	
		I	II	III	IV	V	VI	
메틸하이드로젠플리실록산 첨가량(부)		0.5	1.0	3.0	5.0	0	0.2	
경화성*	2	×	△	○	◎	×	×	
전자선량	3	△	○	◎	○	△	△	
(Mrad)	4	○	◎	○	○	△	△	
	5	○	○	○	○	○	○	
박리력	BPS 2411		120	88	73	72	134	131
(g/5cm)	BPS 5127		124	97	64	63	172	151
	BPW 3110H		158	120	70	52	263	204
잔류접착율(%)		95	96	95	97	89	90	

(주) * 경화성 : ○...완전경화 양호

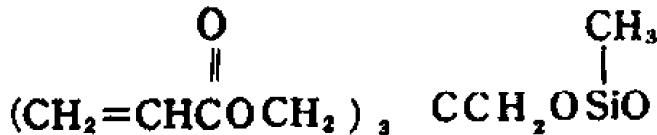
○...약간 흐림 (양호)

△ …조금 흐림 (불량)

× …경화되지 않음 불량

[실시예 5-8, 비교예 3]

분자쇄의 양쪽 말단이 트리메틸실릴기로 봉쇄되고, 디메틸실록산 단위 97몰%, 식



의 단위 3몰%로 이루어지며, 점도가 600cS

인 히드록시 관능성 아크릴레이트기 함유 오르가노폴리실록산 100부에, 분자쇄의양쪽 말단이 트리메틸실리기로 봉쇄되고, $\equiv\text{SiH}$ 기를 1.56몰/100g 함유하며, 점도가 20cS인 메틸하이드로젠플리실록산을 1부, 3부, 5부, 10부 첨가하고, 균일하게 혼합하여 조성물(VII) 내지 (X)을 제조하고, 이들 조성물과 비교하기 위하여, 메틸하이드로젠플리실록산을 첨가하지 않은 조성물(X I)을 제조하였다.

이어서, 실시예 1-4와 동일한 방법으로 상기 조성물로부터 경화 피막을 만들고, 동일한 방법으로 물성을 조사한 바, 하기 표 2에 나타낸 바와 같은 결과를 얻었다.

[표 2]

항목	조성물 번호	실시예				비교예
		5 VII	6 VIII	7 IX	8 X	
메틸하이드로젠플리실록산 첨가량(부)		1	3	5	10	0
경화성	1	X	Δ	Δ	Δ	X
전자선량 (Mrad)	2	Δ	O	○	○	Δ
	3	○	○	○	○	O
	5	○	○	○	○	○
박리력 (g/5cm)	BPS 2411	92	55	48	42	175
	BPS 5127	175	123	120	159	253
	BPW 3110H	230	168	165	203	530
잔류접착율(%)		97	100	100	100	97

[실시예 9-11, 비교예 4-5]

상기 실시예 5-8에서 사용한 하드록시 관능성 아크릴레이트기 함유 오르가노폴리실록산 100부에, 분자쇄의 양쪽 말단이 트리메틸실릴기로 봉쇄되고, 디메틸실록산 단위 90몰% 및 메틸하이드로젠플리실록산 단위 10몰%로 이루어지며, 점도가 800cS인 메틸하이드로젠플리실록산을 10부, 30부, 50부

첨가하고, 균일하게 혼합하여 조성물(X II) 내지 (X IV)를 제조하고, 이들 조성물과 비교하기 위하여, 메틸하이드로젠플리실록산을 전혀 첨가하지 않은 조성물(X V) 및 메틸하이드로젠플리실록산을 80부 첨가하고 균일하게 혼합한 조성물(X VI)을 제조하였다.

이어서, 실시예 1-4와 동일한 방법으로 상기 조성물로부터 경화 피막을 만들고, 동일한 방법으로 물성을 조사한 바, 하기 표3에 나타낸 바와 같은 결과를 얻었다.

[표 3]

항목	조성물 번호	실시예			비교예	
		9 XII	10 XIII	11 XIV	4 XV	5 XVI
메틸하이드로젠플리실록산 첨가량(부)		10	30	50	0	80
경화성	2	X	X	X	X	X
전자선량 (Mrad)	3	O	O	Δ	X	X
	4	○	○	○	X	Δ
	5	○	○	○	Δ	O
박리력 (g/5cm)	BPS 2411	82	85	90	279	87
	BPS 5127	149	180	192	258	203
	BPW 3110H	151	203	250	890	251
잔류접착율(%)		92	90	88	71	83

[실시예 12]

분자쇄의 양쪽 말단이 디메틸메톡시실릴기로 봉쇄되고, 디메틸실록산 단위 60몰%, 페닐실록산 단위 30몰% 및 γ-아크릴로일프로필메틸실록산 단위 10몰%로 이루어지며, 알콕시기 함유량이 5중량%이고, 점도가 2,800cS아크릴로일알킬기 함유 오르가노폴리실록산 100부에, 분자쇄의 양쪽 말단이 트리메틸실릴기로 봉쇄되고, 디페닐실록산 단위 30몰% 및 메틸하이드로젠플리실록산 단위 70몰%로 이루어지며, 점도가 350cS인 메틸페닐하이드로젠플리실록산을 5부 첨가하고, 균일하게 혼합하여 조성물(X VII)을 제조하고, 상기 메틸페닐하이드로젠플리실록산을 전혀 첨가하지 않은 조성물(X VIII)을 제조하였다.

이어서, 실시에 1-4와 동일한 방법으로 상기 조성물로부터 경화 피막을 만들고, 이어서 이들 피막의 물성을 조사한 바, 메틸페닐하이드로젠폴리실록산을 첨가한 조성물(XVII)로부터 만들어진 피막은 전자선 조사량 1Mrad로도 우수한 경화성을 나타냈고 동시에, 점착제 BPS-2411을 사용한 때의 박리력도 250g/5cm이었지만, 메틸페닐하이드로젠폴리실록산을 첨가하지 않은 조성물(XVIII)로부터 얻어진 피막은 전자선 조사량 2Mrad에서 경화되고, 이것은 박리가 어려워 박리되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- a) 1분자 중에 하기 일반식(I)의 단위를 적어도 1개 함유하는 오르가노폴리실록산 100중량부



[여기에서, A는 탄소 원자수 2 내지 20의 아크릴 관능성 유기기이고, R¹은 탄소 원자수 1 내지 12의 치환되지 않거나 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, n은 0.1 또는 20이다.]

- b) 1분자중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 1개 갖는 오르가노하이드로젠플리실록산 0.5 내지 50중량부로 이루어지는 오르가노폴리실록산 조성물에 전자선을 조사하는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산 결합물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아크릴 관능성 유기기가 아크릴산, 메타크릴산, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트로부터 선택되는 히드록시 관능성 아크릴레이트로부터 유도되는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 아크릴 관능성 유기기가 γ -아크릴옥시프로필기, γ -메타크릴옥시프로필기 등의 아크릴올시알릴기로부터 유통되는 것을 투진으로 하는 방법.