(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/80
C08G 18/28
C08G 77/458
C09J 17/02

(45) 공고일자 2003년05월09일
(11) 등록번호 10-0375798
(24) 등록일자 2003년02월28일

(21) 출원번호	10-1997-0706586	(65) 공개번호	특1998-0703183
(22) 출원일자	1997년09월22일	(43) 공개일자	1998년10월15일
번역문제출일자	1997년09월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/02083	(87) 국제공개번호	WO 1996/30426
(86) 국제출원일자	1996년02월14일	(87) 국제공개일자	1996년10월03일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼		

(30) 우선권주장 08/410,363 1995년03월24일 미국(US)
08/428,643 1995년04월25일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 찰스 엠. 레이르
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
윌리암 알. 브론
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 이숙주

(54) 이블록및삼블록폴리디오르가노실록산-폴리우레아블록공중합체

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 폴리디오르가노실록산-폴리우레아 재료, 더욱 구체적으로 이의 이블록 및 삼블록 공중합체에 관한 것이다. 본 발명은 이들 블록 공중합체를 주성분으로 하는 박리 재료 뿐만 아니라 이들 블록 공중합체를 포함하는 각종 물품에 관한 것이다.

배경기술

<2> 감압 접착제(PSA) 물품, 예컨대 테이프, 라벨 및 기타 PSA-코팅된 시이트의 테이프에는 종종 박리 라이너 또는 저 접착력 백사이즈(LAB)를 갖는 백킹을 사용해야 한다. 박리 라이너 및 LAB는 접착제가 영구적으로 접착될 수 없는 표면을 제공하여 사용전에 표면으로부터 접착제를 박리한다.

<3> LAB를 갖는 백킹은 특히 롤 형태의 테이프와 같은 접착제 물품을 제공하는데 유용하다. 이 경우에, 접착제는 LAB와 대향하는 백킹의 면에 코팅하여, 접착제로 코팅된 백킹을 권취할 때 접착제가 LAB와 접촉하게 된다. 접착제는 롤이 권출되거나 또는 "끼워지지(telescope)" 않도록 LAB와 충분히 잘 접착되어 있지만, 테이프가 권출될 수 없을 정도로 접착되어 있는 것은 아니다.

<4> 박리 라이너는 다양한 방법으로 사용되어 수 많은 형태의 접착제 물품을 제공할 수 있다. 일부의 경우에는, 박리 라이너가 접착층의 지지체 역할을 한다. 예를 들어, 박리 라이너의 박리 표면상에 접착제층을 코팅하여 트랜스퍼 테이프를 제공할 수 있다. 이 경우에, 박리 라이너의 이면에는 LAB를 가질 수도 있으므로 트랜스퍼테이프를 롤 형태로 제공할 수 있다. 기타의 경우에, 박리 라이너는 접착제의 보호표면으로 작용한다. 예를 들어, 박리 라이너는 테이프, 라벨 또는 기타 접착제 물품의 접착제 표면에 탈착가능하게 접착시킬 수 있다. 박리 라이너는 접착제 물품으로부터 벗겨내어 표면에 물품을 도포한다.

<5> 박리 라이너 또는 LAB는 박리 코팅을 포함하는데, 이 박리 코팅은 해당 접착제로부터 적절한 박리 수준을 제공할 것으로 기대된다. 박리 수준은 접착제로부터 박리 라이너 또는 LAB를 제거하는데 요구되는 힘의 양으로 측정한다. 롤 형태로 존재하는 접착제 물품을 제공하기 위해서 사용되는 LAB의 경우, 박리 수준은 1.0 N/dm 내지 40 N/dm 범위가 전형적이다. 2.0 N/dm 미만의 박리 수준은 일반적으로 부드럽고 쉽게 박리되는 박리 라이너용으로 바람직하며, "프리미엄"으로 간주된다.

<6> 박리 코팅은 실리콘, 에폭시실리콘, 폴리올레핀(예, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌), 플루오로카본 중합체, 아크릴 중합체 및 공중합체, 우레탄 중합체 및 공중합체 등과 같은 각종 재료를 포함할 수 있다.

박리 코팅에 관한 추가의 논의는 참고문헌[Handbook of Pressure Sensitive Adhesives, Satas, 1989, Van Nostrand Reinhold, p 585-626]에서 찾을 수 있다.

<7> 광범위한 PSA에 적합한 것으로 알려진 박리 코팅의 한 유형은 $(AB)_n$ 형의 폴리디오르가노실록산-폴리우레아 세그먼트화 블록 공중합체를 포함한다. 미국 특허 제5,214,119호(Leir)에서는 $(AB)_n$ 세그먼트화 블록 공중합체를 개시하고 있는데, 여기서 A는 폴리디오르가노실록산 세그먼트를 나타내고 B는 폴리우레아 세그먼트를 나타낸다. 이 참고 문헌에는, 세그먼트화 공중합체는 세그먼트의 비율, 세그먼트를 형성하는데 사용되는 사슬 연장제의 특성, 및 폴리디오르가노실록산 세그먼트의 분자량을 변형시켜 광범위한 박리 특성을 갖도록 제작할 수 있다고 개시되어 있다.

<8> $(AB)_n$ 블록 공중합체를 주성분으로 하는 전술한 박리 코팅물은 허용가능한 수 많은 용도로 사용할 수 있음을 입증하고 있지만 본 발명은 종래 기술을 능가하는 장점을 제공하는 다른 박리 코팅물을 제공하고자 한다.

발명의 상세한 설명

<9> 발명의 개요

<10> 본 발명은 예를 들어 박리 재료를 제공하는데 사용될 수 있는 이블록(B-A) 및 삼블록(B-A-B) 폴리디오르가노실록산-폴리우레아 블록 공중합체를 제공한다. 일반적으로, 이블록 및 삼블록 공중합체의 혼합물로서 통상 제공되지만, 삼블록(B-A-B) 공중합체가 주 성분인 혼합물이 바람직하다. 이들 블록 공중합체에서, B는 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단 블록을 포함하고, A는 폴리우레아 블록을 포함한다. 본원에서 사용한 "비작용성"이라는 용어는 블록이 이소시아네이트에 대하여 비반응성이라는 것을 의미한다. "폴리우레아 블록"이라는 용어는 블록에 결합된 1개 이상의 우레아, 우레탄 또는 티오우레아기를 갖는 블록을 의미한다.

<11> 놀랍게도, 본 발명의 이블록 및 삼블록 공중합체는 폴리디오르가노실록산 블록(B)이 전형적으로 블록 공중합체의 내부에 존재하는 $(AB)_n$형 블록 공중합체를 능가하는 고유의 장점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 박리 코팅을 제조할 때, B-A 이블록 및 B-A-B 삼블록 공중합체는 비견한 만한 양의 폴리디오르가노실록산을 함유하는 $(AB)_n$형의 전형적인 블록 공중합체와 비교하여 더 수월하게 박리된다. 추가고, 상대적으로 저 농도의 B 세그먼트를 포함하는 본 발명의 블록 공중합체는 통상적으로 100% 실리콘 박리 코팅에 의해서만 나타나는 박리 수준을 제공한다. 추가로, B-A 이블록 및 B-A-B 삼블록 공중합체는 각종 기를 A 세그먼트내로 도입하여 특정 용도에 맞춰 쉽게 제조할 수 있다. 블록 공중합체를 제조할 수 있는 이 능력은, 예를 들어 보호 코팅 및 보호 필름을 비롯하여 광범위한 용도에 이용할 수 있다.

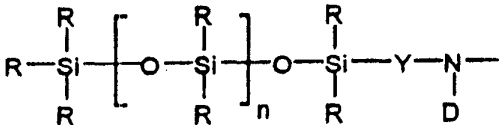
<12> 일양태에서, 본 발명의 이블록 및 삼블록은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

<13> [화학식 1]

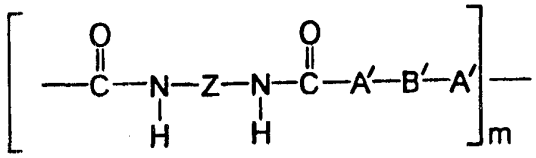
<14> B-A-X

<15> 상기 식에서 B는 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단 블록을 포함하고, A 는 폴리우레아 블록을 포함하며, X는 수소, 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단 블록, 또는 이소시아네이트 라디칼로 구성된 군에서 선택한 것이다. B는 하기의 화학식 2로 표시되고, A는 화학식 3으로 표시되는 경우가 더 바람직하다:

<16> [화학식 2]

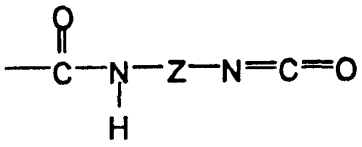


<18> [화학식 3]



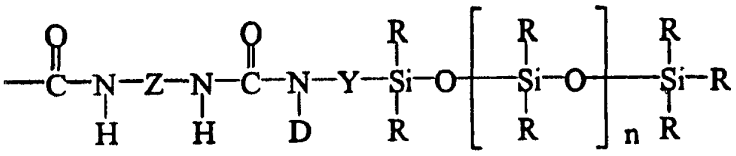
<20> 이블록의 경우에, X는 수소 또는 하기 화학식 4로 표시된다:

<21> [화학식 4]



<23> 삼블록인 경우에, X는 하기 화학식 5로 표시된다:

<24> [화학식 5]



<26> 상기 모든 화학식에서, D, Y, S, n, m, Z, A' 및 B'는 하기와 같이 정의된다:

<27> 각 D는 수소, C_1-C_{10}의 알킬 라디칼 및 페닐 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되고;

<28> 각 Y는 C_1-C_{10} 의 알킬렌 라디칼, 아르알킬 라디칼 및 아릴 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되며;

<29> 각 R은 C_2-C_{12}의 1가 알킬 라디칼, C_2-C_{12}의 치환된 알킬 라디칼, 비닐 라디칼, 페닐 라디칼 및 치환된 페닐 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되고, 단 R라디칼 수의 50% 이상은 메틸이며;

<30> 각 n은 5 이상의 정수이고;

<31> m은 1 내지 약 25의 정수이며;

<32> 각 Z는 방향족, 지방족, 방향지방족 및 지환족 2가 라디칼로 구성된 군에서 선택되고;



<33> 각 A'는 -O-, [여기서 G는 수소, C_1-C_{10}의 알킬 라디칼 페닐 라디칼, 및 B'와 결합할 때 복소환을 형성하는 라디칼로 구성된 군에서 선택됨] 및 -S-로 구성된 군에서 선택되며;

<34> 각 B'는 방향족, 지방족, 방향지방족 및 지환족 라디칼, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리테트라메틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리카프로락톤, 폴리부타디엔, 폴리아미드, 폴리실록산, 이의 혼합물, 및 A'와 고리 구조를 완성하여 복소환을 형성하는 라디칼로 구성된 군에서 선택된다.

<35> D, Y, R, n, Z, A' 및 B'가 이블록 또는 삼블록 구조에서 1회 이상 나타날 때, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다는 것을 유의해야 한다.

<36> 바람직하게는, 각 D는 수소이고; 각 Y는 C_1-C_{10}의 알킬렌 라디칼, 더욱 바람직하게는 C_1-C_3 알킬렌 라디칼로 구성된 군에서 선택되며, 가장 바람직하게는 프로필렌이고, 각 R은 메틸이며; 각 n은 40 내지 400의 수이고; m은 5 내지 15의 수이며; 각 Z는 헥사메틸렌, 메틸렌 비스-(페닐렌), 테트라메틸 크실릴렌, 이소포론, 테트라메틸렌, 시클로헥실렌, 및 메틸렌디시클로헥실렌으로 구성된 군에서 각각 선택되고; A'는  및 -O-의 군에서 선택된다.

<37> 본 발명은 또한 이들 이블록 및 삼블록 공중합체를 포함하는 박리 재료 및 상기 박리 재료를 포함하는 물품을 제공한다. 이 물품은, 1층 이상의 박리 재료가 도포된 백킹을 포함할 수 있다. 이 물품은 백킹 상에 코팅되는 접착제층을 추가로 포함할 수 있다. 접착제 층을 박리 재료와 대향되는 백킹의 면에, 또는 박리 재료에 직접 코팅할 수 있다. 본 발명은 또한 박리 라이너가 테이프와 같은 접착제 물품에 탈착 가능하게 접착되는 적층 구조를 제공한다. 접착제는 고무 수지 접착제 또는 약 2 중량% 미만으로 산 함량이 낮은 기타 접착제인 것이 바람직하다.

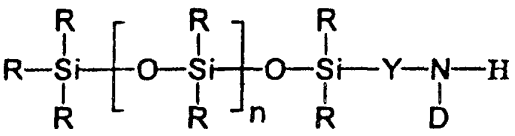
<38> **발명의 상세한 설명**

<39> 본 발명의 B-A 이블록 및 B-A-B 삼블록 공중합체는 반응 조건하에서 모노아민-작용성 폴리디오르가노실록산, 디아민 및/또는 디히드록시 사슬 연장제 및 디이소시아네이트를 혼합하여 제조할 수 있다. 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단 세그먼트는 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산으로부터 유도되는 반면, 폴리우레아 세그먼트는 디이소시아네이트 및 디아민 및/또는 디히드록시 사슬 연장제로부터 유도된다. 반응중 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산 및 디아민 및/또는 디히드록시 사슬 연장제:디이소시아네이트가 조합 몰비는 원하는 특성을 갖는 블록 공중합체를 형성하기에 적절한 비율로 한다. 그 비율은 0.95:1.0 내지 1.0:0.95의 범위를 유지하는 것이 바람직하며, 1.0:1.00이 가장 바람직하다.

<40> **모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산**

<41> 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산은 하기 화학식 6으로 표시된다:

<42> [화학식 6]



<44> 상기 식에서, D, Y, R 및 n은 전술한 바와 같다.

<45> 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산은 각종 방법으로 제조할 수 있다. 이 재료를 합성하는 데

유용한 방법은 모노-SiH 말단 폴리디오르가노실록산 및 알파올레핀계 알킬아민 화합물의 백금 촉매화된 히드로실일화 반응을 통한 방법이다. 이 방법은 Clouet 등의 문헌[Journal of Polymer Science: Part A: 중합체 화학, Vol 31, 3387-3396(1993)]에 기재되어 있다. 최종 블록 공중합체 생성물내로 유입될 물질중 바람직하지 않은 불순물을 초래하는 부반응을 피하기 위해서 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산의 제조시 주의를 기울여야 한다. 예를 들어, -SiH 기는 물 및 백금 촉매의 존재하에 가수분해되어 실란올기를 형성할 수 있다. 이들 실란올 작용성 폴리디오르가노실록산은 형성된 이블록 및 삼블록 공중합체의 엘라스토머 특성 및 박리 특성에 역효과를 주는 불순물일 수 있다. 실라스토머 실리콘-폴리우레아 블록 공중합체에서 생길 수 있는 이 실란올 말단류의 유해한 효과에 대한 설명은 미국 특허 제5,290,615호(Tushaus 등)에서 찾아볼 수 있다.

<46> 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산을 제조하는 바람직한 방법은 미국 특허 제5,091,483호(Mazurek 등)에 개시되어 있다. 이 방법은 환상 실록산 단량체의 음이온계 중합 반응 생성을 종결시키기 위한 아민-치환된 플루오로실란의 사용을 포함한다.

<47> **디이소시아네이트**

<48> 방향족, 지환족, 지방족, 및 방향지방족 디이소시아네이트와 같은 임의의 적절한 유기 디이소시아네이트는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 적절한 방향족 디이소시아네이트로는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트의 이량체(마일즈 코팅 디비젼의 상표명 Desmodur™ TT에서 입수 가능), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI), 1,5-디이소시아나토-나프탈렌, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 및 이의 혼합물 등이 있다.

<49> 유용한 지환족 이소시아네이트의 예로는 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H_{12}MDI, 마일즈 코팅 디비젼의 시판품 Desmodur™ W), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CHDI), 1,4-시클로헥산비스(메틸렌 이소시아네이트)(BDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산(H_6XDI), 및 이의 혼합물 등이 있다.

<50> 유용한 지방족 디이소시아네이트의 예로는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMDI), 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 디메릴 디이소시아네이트, 헥사메틸 디이소시아네이트의 우레아, 및 이의 혼합물 등이 있다.

<51> 유용한 방향지방족 폴리이소시아네이트의 예로는 m-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트(m-TMXDI), p-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트(p-TMXDI), 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트(XDI), 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트, 및 이의 혼합물 등이 있다. 일반적으로 바람직한 디이소시아네이트는 이소포론디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, m-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네트, p-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 상기에 언급한 것의 유도체, 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택한 것들이 있다.

<52> **사슬 연장제**

<53> 적절한 사슬 연장제는 디아민 및 디히드록시 사슬 연장제를 포함한다. 사슬 연장제는 헥사메틸렌 디아민, 크실릴렌 디아민, 1,3-디(4-피페리딜)프로판(DIPIP), N-2-아미노에틸 프로필메틸디메톡시실란(DAS), 1,3-디아미노펜탄(DAMP), 1,4-디아미노펜탄, 피페라진, 피페리딜 프로판 등과 같은 단사슬 디아민일 수 있으며, 1,3-디(4-피페리딜)프로판 및 1,3-디아미노펜탄이 바람직하다. 유용한 디히드록시 사슬 연장제의 예로는 1,4-부탄디올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 것이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<54> 중합체 디아민 뿐만 아니라 중합체 글리콜도 사용할 수 있다. 유용한 중합체 디아민은 작용가가 2.0에 근접하는 것, 예컨대 폴리에틸렌 옥시드 디아민; 폴리프로필렌 옥시드 디아민; 및 분자량이 300 내지 10,000, 가장 바람직하게는 분자량이 400 내지 5,000인 폴리테트라메틸렌 옥시드 디아민이 있다. 이러한 폴리테트라메틸렌 옥시드 디아민 및 이를 제조하는 방법은 미국 특허 제4,933,396호(Leir 등)에 개시되어 있다. 기타 유용한 중합체 디아민으로는 헌츠만 케미칼 캄파니에서 상표명 JEFFAMINE으로 시판하는 폴리에테르 디아민이 있다. 적절한 중합체 디올로는 폴리테트라메틸렌 옥시드 글리콜, 폴리에틸렌 옥시드 글리콜, 폴리에틸렌 아디페이트 글리콜, 폴리프로필렌 옥시드 글리콜, 폴리부타디엔. 글리콜, 폴리카프로락톤 글리콜 등이 있다.

<55> 또한 디아민 또는 디올 폴리실록산 사슬 연장제를 사용하여 블록 공중합체의 A 세그먼트내로 폴리실록산을 삽입할 수 있다. 이들 사슬 연장제는 통상적으로 분자량이 약 500 내지 약 35,000, 더 바람직하게는 약 1,000 내지 약 20,000이다. 유용한 디올 작용성 폴리실록산 사슬 연장제의 예로는 폴리디메틸실록산 중간블록 및 히드록시 작용기로 말단화된 폴리에틸렌 옥시드 말단블록을 포함하는 삼블록 공중합체가 있다. 이러한 재료 중 하나는 다우 코닝 캄파니에서 상표명 DC Q4-3667로 시판되는 것이다. 디아민 작용성 폴리실록산 사슬 연장제는 당업계에 공지된 다양한 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 미국 특허 제5,214,119호 및 WO95/03354호에 개시된 방법이 가장 바람직하다.

<56> 생성 블록 공중합체의 물리적 특성(예, 인장 강도, 경도, 내마모성, 유리 전이 온도, 가요성 등)은 사슬 연장제의 선택에 의해 영향을 받는다. 일반적으로, 저분자량 사슬 연장제를 사용하여 블록 공중합체의 인장 강도, 경도 및 내마모성을 증가시킬 수 있는 반면, 중합체 디아민 및 중합체 글리콜을 사용하여 유인하고, 가요성이 있는 탄성 블록 공중합체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 디이소시아네이트를 다량의 상대적으로 저 분자량(바람직하게는 분자량 300미만)인 사슬 연장제와 혼합하면, 블록 공중합체의 경질 특성이 증진되어 가죽 같은 생성물을 얻을 수 있다. 또다른 예로는, 블록 공중합체가 고 농도의 폴리디오르가노실록산을 포함하고 중합체 디아민 또는 중합체 글리콜 사슬 연장제가 사용되면, 밀봉제 또는 첨가제로 사용할 수 있는 유연한 재료, 즉 성형하기 쉬운 물질이 형성된다. 또 다른 예에서, 디아민 또는 디올 폴리실록산 사슬 연장제가 사용되면, 폴리실록산이 생성 블록 공중합체의 말단블록 및 중간블록 세

그먼트내 삽입된다. 이는 소정의 박리 수준을 제공하기 위해서 박리 재료를 제조할 때 가요성을 증가시킨다. 블록 공중합체의 기계적인 특성에 대한 각종 사슬 연장제의 효과는 Abouzahr, S 및 Wilkes, G.L.의 문헌 ["Segmented Copolymers with Emphasis on Segmented Polyurethanes" in Processing, Structure and Properties of Block Copolymer, Folkes, M.F., Elsevier, 뉴욕] p172에 논의되어 있다.

<57> 사슬 연장제로부터 생성된 세그먼트는 원하는 생성 공중합체의 특성에 따라 공중합체 배합 중량의 약 50% 미만을 포함한다.

<58> **이블록 및 삼블록 폴리디오르가노실록산-폴리우레아 공중합체의 제조**

<59> 본 발명의 이블록 및 삼블록 공중합체는 모노아민-작용성 폴리디오르가노실록산 및 사슬 연장제의 혼합물과 거의 화학양론의 디이소시아네이트를 반응시켜 제조한다. 반응은 대기 수분으로부터 보호된 건조 용제, 또는 용제의 혼합물에서 수행한다. 용제는 디이소시아네이트 및 사슬 연장제와 반응하지 않는 것이 바람직하다. 중합 반응이 종결되는 동안 또는 종결 후에 출발 물질 및 최종 생성물은 용제와 완전히 혼화되는 것이 바람직하다. 적절한 용제는 알코올, 에테르, 에스테르, 및 클로로화된 탄화수소와 같은 극성 액체를 포함하며, 테트라히드로푸란 및 염화 메틸렌이 특히 유용하다. 바람직한 용제는 시약의 특성에 따라 결정된다. 예를 들어, 모든 반응물이 아민 작용성이고 지방족 디이소시아네이트와 반응한다면, 이소프로판올 또는 2-부탄올과 같은 2차 알코올을 단독으로, 또는 톨루엔 또는 시클로헥산과 같은 비극성 용제와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 디이소시아네이트[예, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)]를 포함하는 반응에서, 디메틸포름아미드와 같은 이극성 보조 용제의 10~25%를 포함하는 테트라히드로푸란이 바람직하다.

<60> 또한, 블록 공중합체를 제조하기 위한 반응 조건 및 과정은 반응물의 특성에 따라 다양할 것이다. 아민 작용성 출발 물질만을 포함하는 반응에서는, 2 단계로 중합 반응을 수행하여 최종 생성물내로 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산("폴리실록산")을 완전히 도입시키는 것이 바람직하다. 제1 단계에서는, 순폴리실록산 또는 폴리실록산 용액을 최소한 4배 몰 과량의 디이소시아네이트 용액에 첨가하여 폴리디오르가노실록산 우레이도 모노이소시아네이트 및 디이소시아네이트의 혼합물 용액을 제공한다. 제2 단계에서는, 잔여 디이소시아네이트가 있으면 이를 첨가한 다음 기타 디아민 반응물의 용액을 첨가한다. 최종 블록 공중합체 생성물의 최대 분자량을 제공하기 위해서 총 아민:디이소시아네이트의 몰비는 바람직하게는 0.95:1.0 내지 1.0:0.95, 가장 바람직하게는 1.0:1.0이다. 이들 반응은 0 내지 150℃의 온도에서 수행할 수 있다. 이 반응은 주변 온도 내지 50℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 디이소시아네이트와 아민의 반응은 발열 반응이며, 촉매는 필요하지 않다.

<61> 배합물내로 디올을 도입하는 조성물의 경우, 2 단계 제조 과정도 바람직하다. 비히드록시 용제중 과량의 디이소시아네이트 용액에 폴리실록산을 첨가하는 것이 바람직하며, 테트라히드로푸란 중에서 첨가하는 것이 가장 바람직하다. 이 혼합물에 디올 및 소량의 촉매, 예컨데 옥토산제일주석 및 디부틸주석 디라우레이트를 첨가하고, 1 내지 2 시간 동안 또는 반응이 종결될 때까지 환류하에 가열한다. 아민 + 디올:디이노시아네이트의 몰비는 0.95:1.0 내지 1.0:0.95가 바람직하다. 또한 초기에 0.70~0.90:1.,0의 낮은 몰비에서 반응시켜 이소시아네이트 말단화된 우레탄 올리고머의 혼합물을 제공할 수 있다. 이어서, 반응에 충분한 양의 디아민 사슬 연장제를 첨가하여 최종 아민/알코올:디이소시아네이트의 몰비가 0.95-1.0:1.0, 가장 바람직하게는 1.0:1.0이 되도록 중합반응을 종결시킨다.

<62> 세그먼트 A에 대한 세그먼트 B의 중량비, 사용된 사슬 연장제와 기타 중합체의 특성, 및 폴리실록산 말단 블록의 분자량을 다양하게 하므로써 광범위하게 유용한 특성을 갖는 본 발명의 이블록 및 삼블록 공중합체를 제조할 수 있다. 대부분의 용도에서, 본 발명의 블록 공중합체는 바람직한 특성을 갖기 위해서 경화시킬 필요는 없으나, 건조시에 강인한 용제-주조(solvent-cast) 필름을 생성한다. 추가의 안정성, 내용제성 또는 강도가 필요한 경우, 실리콘 블록 공중합체를 당업계에 공지된 임의의 통상적인 방법(예, 전자빔 방사선 조사) 또는 퍼옥시드를 사용하여 주조 또는 코팅한 후에 가교시킬 수 있다.

<63> 본 발명의 이블록 및 삼블록 공중합체는 각종 감압접착제용 박리 코팅으로 사용하기에 적절하다. 이 중합체는 용액내 안정성이 우수하고, 필름을 형성하며, 일반적으로 고강도와 바람직한 기계적 특성 및 엘라스토머 특성을 갖는다. 또한, 높은 경화 온도 또는 긴 처리 시간을 요하지 않는데, 이는 강압 접착제 테이프 제조시 명확한 장점이다.

<64> 본 발명의 블록 공중합체는 비실리콘 세그먼트에 대한 실리콘 세그먼트의 비율(즉, A에 대한 B의 비율), 사용된 사슬 연장제의 양 및 특성, 및 폴리디오르가노실록산 블록의 분자량을 변화시켜 박리의 양이 다양하게 되도록 제조할 수 있다. 일반적으로, 박리의 양은 1.0 N/dm 이하 내지 약 35N/dm으로 다양할 수 있다. 특정 공중합체는 마스킹 테이프와 같은 감압 접착제 테이프용 저 접착력 백사이즈(LABs)로서 특히 유용하다. 롤 형태로 존재하는 테이프용 LAB는 통상적으로 약 6 내지 약 35 N/dm의 박리값을 나타낸다.

<65> 감압 접착제용 박리 코팅으로 사용되는 본 발명의 공중합체의 바람직한 비작용성 폴리디오르가노실록산 세그먼트 함량은 약 1 내지 약 50 중량%이며, 바람직한 범위는 특정 접착제 및 궁극적인 용도에 따라 달라진다. 일반적으로, 1 내지 약 50 중량%의 비작용성 폴리디오르가노실록산을 포함하는 박막 코팅은 새로운 테이프의 적절한 권출과, 온도 및 습도의 부적합한 노화 조건후의 중간 정도의 권출력 증대의 필요한 조합을 나타낸다. 프리미엄 박리 코팅(즉, 약 2 N/dm미만의 박리값을 갖는 박리 코팅)의 경우, 제제 중 고 함량의 비작용성 폴리디오르가노실록산이 필요하며, 약 25 내지 50중량%의 폴리디오르가노실록산이 바람직하다. 중간의 박리값이 허용되는 용도에서는, 폴리실록산 함량을 더 낮은 수치, 예를 들면 15 중량% 및 그 이하로 감소시킬 수 있다.

<66> 박리 재료에 사용하기 위한 블록 공중합체의 말단블록용으로 전형적인 수 평균 분자량은 5,000 내지 약 30,000의 범위에 있다. 중간 블록의 수 평균 분자량은 이 블록을 제조하는데 사용된 사슬 연장제에 따라 광범위할 수 있다.

<67> 본 발명의 폴리실록산-폴리우레아 이블록 및 삼블록 조성물은 점도에 따라서, 롤, 나이프, 또는 커튼 코팅, 또는 압출 코팅과 같은 임의의 각종 통상적인 코팅 방법을 통하여 코팅할 수 있다. 이들 조성

물은 적절한 가요성 또는 비가요성 백킹 재료의 하나 이상의 주표면의 최소한 일부분에 도포할 수 있고, 이를 건조하여 박리 코팅된 시이트 재료를 생성할 수 있다. 유용한 가요성 백킹 물질로는 종이, 폴리(프로필렌), 폴리(에틸렌), 폴리(염화비닐), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리에스테르[예, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)]와 같은 플라스틱 필름, 듀퐁의 시판품 Kapton™과 같은 폴리이미드 필름, 셀룰로스 아세테이트, 및 에틸 셀룰로스 등이 있다. 백킹은 면, 나일론, 레이온, 유리, 또는 세라믹 재료와 같은 합성 또는 천연재료의 실로 형성된 직포이거나, 천연 또는 합성 섬유 또는 이의 혼합물의 에어-레이드 웨브(air laid web)와 같은 부직포일 수 있다. 추가로, 적절한 백킹은 금속, 금속화된 중합체 필름 또는 세라믹 시이트 재료로 형성할 수 있다. 코팅된 시이트 재료는 라벨, 테이프, 트랜스퍼 필름(하나 이상의 박리 라이너상에 위치한 PSA 필름을 포함), 표식, 표지, 마킹 인덱스 등과 같은 PSA 조성물과 함께 사용되는 것으로 통상적으로 공지된 임의의 물품을 형성할 수 있다. 하도제를 사용할 수 있으나, 항상 필요한 것은 아니다.

<68> 본 발명은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시하였으나, 이는 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 특별한 지시가 없으면, 분자량은 수평균 분자량을 의미하는 것이다. 특별히 명기하지 않은 경우 모든 부, 백분율 및 비율은 중량을 기준으로 한 것이다.

실시예

<69> **시험 방법**

<70> **노화 박리값**

<71> 이 시험은 가열 노화 후에 실리콘 박리 조성물의 효과를 측정한다. 노화된 박리값은 시험 조성물이 코팅된 기재로부터 가요성 접착제 테이프를 제거하는데 필요한 힘의 정량적 측정치이다.

<72> 노화 박리 시험은, 3M 캄파니의 시판 테이프 시료(범용 마스킹 테이프 232호)을 사용하여 실시하였다. 이 테이프는 폭이 1.27 cm인 수지 함침된 크리프 페이퍼 백킹상에 코팅된 점착 부여 천연 고무 감압 접착제를 포함한다. 하기의 실시예에 따라 제조된 박리제 코팅된 기재 2.54 cm×25 cm 스트립상에 2 kg 고무 롤러를 5회 통과시켜 테이프를 압연하고, 3일 동안 65℃에 직접 접촉시켰다. 이어서, 이들 적층물을 6 시간 이상 22.2℃ 및 50% 상대습도에서 노화시킨 후, 양면 코팅된 테이프로 인스트루멘터즈, 인코오포레이티드의 슬립/박리 시험기(모델 3M90)의 단에 테이프의 면이 위로 가도록 접착시켰다. 180° 각도, 228.6 cm/분의 속도로 232 마스킹 테이프를 분리하는데 필요한 힘을 측정하였다.

<73> **노화된 재접착력**

<74> 깨끗한 유리판에 상기 시험으로부터 새롭게 박리된 테이프를 접착시키고, 시험 테이프를 30 초 동안 유리판에 정지시킨 후, 상기 인스트루멘터즈 슬립/박리 시험기를 사용하여 228.6 cm/분, 180° 박리 각도에서 재박리하여 박리 접착력을 측정함으로써, 노화된 재접착력을 측정하였다. 이들 측정은, 박리 코팅상에 도입되지 않은 실리콘의 전달에 의한 접착제 표면의 바람직하지 못한 오염으로 인해 접착력 값이 감소되는 지를 결정하기 위해서 실시하였다. 재접착력은 깨끗한 유리 판으로부터 노화된 시료를 분리하는데 필요한 힘과 박리 코팅에 접착되지 않은 대조 테이프 시료를 깨끗한 유리 플레이트로부터 떼어내는데 필요한 힘의 백분율로 나타낸다. 재접착력 수치가 100%이면 박리 코팅상에 실리콘이 테이프에 전달되지 않았다는 것을 의미한다. 그러나, 약 80-90%의 재접착력 수치는 허용가능하다.

약어	
5K	이론적 분자량이 5.000인 모노아미노알킬 말단의 폴리디메틸실록산
10K	이론적 분자량이 10.000인 모노아미노알킬 말단의 폴리디메틸실록산
20K	이론적 분자량이 20.000인 모노아미노알킬 말단의 폴리디메틸실록산
D400	Jeffamine™ D400, 헌츠만 케미칼 캄파니의 시판품으로서 수평균 분자량이 약 400인 α,ω-디아미노프로필 폴리(프로필렌옥시드) 사슬 연장제
D4000	Jeffamine™ D4000, 헌츠만 케미칼 캄파니의 시판품으로서 수평균 분자량이 약 4000인 α,ω-디아미노프로필 폴리(프로필렌옥시드) 사슬 연장제
DAMP	1,3-디아미노펜탄

DU700	Jeffamine™ DU700, 헌츠만 케미칼 캄파니의 시판품으로서 수평균 분자량이 약 900인 내부 우레아기를 포함하는 α,ω-디아미노프로필 폴리(프로필렌옥시드) 사슬 연장제
IPDI	이소포론 디이소시아네이트
M_n	수평균 분자량
5K 디아민	5,000의 이론적 분자량을 갖는 모노아미노알킬-말단화된 폴리디메틸실록산

<77> **실시예 1**

<78> **아미노알킬 플루오로실란 정지제의 제조**

<79> 500 ml, 3목 둥근 바닥 플라스크에 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 49.6 g, 플루오로화암모늄 29.6 g, 및 시클로헥산 300 ml을 투입하였다. 환류하에 가열하는 동안, Dean-Stark trap을 사용하여 물을 제거하였다. 18시간후에, 물 4.4 ml를 수거하고, 무색 투명한 용액을 가온하면서 500 ml의 1-목 둥근바닥 플라스크로 옮겼다. 회전식 증발기에서 용제를 증류시켜 165 g의 백색 고체를 얻었다. 이를 염화메틸렌 200 ml에 용해시키고; 헥사메틸디실라잔 30g을 첨가하고; 혼합물을 환류하에 5시간 동안 교반하면서 가열하였다. 플라스크를 증류하기에 적합한 것으로 하고 흡입 진공하에 용제를 제거하였다. 생성물을 흡입 진공하에서 증류하여(끓는 점 70℃) 투명한 무색 오일의 3-아미노프로필디메틸 플루오로실란을 얻었다. 수율은 54g(100%)이었으며, 증기상 크로마토그래피 결과 순수한 것으로 확인되었다. 구조는 NMR 분광계로 확인하였다.

<80> **실시예 2**

<81> **아미노프로필 말단의 폴리디메틸실록산의 제조**

<82> n-부틸 리튬(10 ml, 2.5 M)을 아르곤하에 옥타메틸시클로테트라실록산 7.4g에 첨가하여 리튬 실라놀레이트 개시제를 형성하였다. 30분간 교반한 후에, 건조 테트라히드로푸란 중 헥사메틸시클로트리실록산 250 g 용액을 첨가하고 실온에서 18 시간 동안 반응물을 교반하였다. 생성된 점성이 있는 시럽에 실시예 1의 3-아미노프로필디메틸 플루오로실란 종결제 3.4 g을 첨가하였다. 점도는 급격히 감소하였다. 2시간 동안 교반한 후에, 용제를 회전식 증발기에서 증류하였다. 생성물을 여과하여 플루오로화리튬을 제거하고, 투명한 무색 오일의 실리콘 모노아민 250 g을 얻었다. 1.0 N 염산으로 적정한 결과 수평균 분자량, M_n은 9400(이론적인 M_n=10,000)이었다. 동일한 과정을 사용하였으나, 반응시간을 다양하게 하고 환상 실록산에 정지제 몰 과량을 사용하여, 이론적인 M_n이 5,000(적정된 수평균 분자량=5,038) 및 20,000(적정된 수평균 분자량=19,274)인 아미노프로필 말단의 폴리디메틸실록산을 유사하게 제조하였다.

<83> **실시예 3**

<84> **이블록 및 삼블록 폴리실록산-폴리우레아의 제조**

<85> 100 ml 둥근 바닥 플라스크에, 실시예 2의 아미노프로필 말단의 폴리실록산거대단량체 0.10 g 및 Jeffamine™ DU700 2.9 g을 혼합하였다. 이 혼합물을 진공하에서 100℃로 가열한 후에, 25 ml의 이소프로필 알코올을 이 혼합물에 첨가하였다. 기계적 교반기가 장착된 제2 플라스크에서 IPDI 5.02 g을 이소프로

필 알코올 25ml와 혼합하였다. 제1 플라스크의 내용물을 제2 플라스크의 내용물에 첨가하고 혼합된 내용물을 약 10분 동안 교반하였다. 이어서, DAMP 1.98 g을 40 ml의 이소프로필 알코올에 용해시키고 그 일부를 제2 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 몇 시간 동안 교반하였다. 그 후, 충분한 이소프로필 알코올을 첨가하여 블록 공중합체 생성물의 5% 용액을 얻었다.

<86> 이 10% 고형분 용액은 6번 Mayer 막대를 사용하여 1.5 mil 폴리에스터 필름의 15.24cm × 1m 스트립상에 직접 코팅하고, 전술한 방법으로 박리 시험 및 재접착 시험을 실시하였다. 이들 시험 결과를 기록하였고, 표 1에 제시하였다.

<87> **실시예 4-7**

<88> 중합 반응 혼합물 중 아미노프로필 말단의 폴리실록산, Jeffamine™ DU700, IPDI 및 DAMP의 양을 다양하게 하고 실시예 3의 방법을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 이들 출발 물질의 비율은 표 1에 제시되어 있다. 5% 고형분 용액을 사용한다는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 박리 조성물을 제조하고 코팅하였다. 박리 시험 및 재접착 시험 결과는 표 1에 나타나있다.

<89> **실시예 8-9**

<90> 본 발명 조성물의 폴리디메틸실록산 말단블록에 대한 분자량의 효과를 입증하기 위해서, 실시예 2의 저 분자량(M_n=5,038) 및 고 분자량(M_n=19,274) 아미노프로필 말단의 폴리디메틸실록산 출발 물질을 사용하여 실시예 5의 2종의 유사체를 제조하였다. 이들 출발 물질의 비율은 표 1에 제시되어 있다. 실시예 3에서와 동일한 방법으로 박리 조성물을 제조하고 코팅하였다. 박리 시험 및 재접착 시험 결과는 표 1에 제시되어 있다.

<91> **실시예 10**

<92> 실시예 10은 고 분자량의 중합체 사슬 연장제인 D4000의 사용을 예시한다. 25 건조 중량%의 아미노알킬 말단의 폴리디메틸실록산(M_n=9,257), 50 중량%의 IPDI/DAMP, 및 25 중량%의 D4000을 포함하는 혼합물을 제조하고, 3번 Mayer 막대를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8-9의 방법에 따라 코팅 및 시험하였다. 박리 및 재접착 시험은 표 1에 제시되어 있다.

<93> **비교예 C-1**

<94> 세그먼트화된 실리콘-폴리우레아 블록 공중합체를 미국 특허 제5,214,119호(Lier 등)에 개시된 방법을 사용하여 제조하였다. 블록 공중합체는 미국 특허 제 5,214,119호에 개시된 2 단계 방법에 따라 테트라메틸암모늄 실리놀레이트 촉매를 사용하여 제조한 실리콘 디아민(Mn=10,000) 20 중량%, IPDI/DAMP 60 중량% 및 DU700 20 중량%를 포함하였다. 실시예 3과 동일한 방법으로 박리 조성물을 제조하고 코팅하였다. 박리 및 재접착 시험을 수행하였으며, 결과는 표 1에 제시되어 있다.

【표 1】

실시예	폴리실록산 (중량%)	Jeffamine (중량%)	IPDI (중량%)	DAMP (중량%)	노화된 박리값 (N/dm)	노화된 재접착력(%)
3	1	29(DU700)	50.2	19.8	36.3	92.2
4	3	27(DU700)	50.0	20.0	17.3	82.5
5	5	25(DU700)	49.9	20.1	12.0	105.0
6	20	20(DU700)	42.8	17 2	5.9	99.6
7	35	10(DU700)	38.6	16.4	1 5	97 3
8	5(5K)	25(DU700)	50.0	20	10.5	87.8
9	5(20K)	25(DU700)	49.9	20.1	11.5	90 4
10	25(10K)	25(D4000)	34 7	15.3	0.8	83.9
C-1	20[1]	20(DU700)	43.1	16.9	10.0	99.2

[1]아미노알킬 말단의 폴리실록산 거대 단량체 대신에 디아미노알킬 말단의 폴리실록산을 사용했다.

<96> 표 1은 본 발명의 블록 공중합체의 제조에 사용되는 각종 성분의 양 및 분자량을 다양하게 하여 광범위한 박리 특성이 얻어짐을 예시하고 있다. 놀랍게도, 중간내지 강한 박리 범위(즉, 10~40 N/dm 범위의 박리값)의 유용한 박리 코팅 조성물은 1~5 중량% 정도의 소량 폴리실록산 거대단량체를 사용하여 제조하였다. 프리미엄 박리값(즉, 2N/dm 미만의 박리값)은 단일작용성 폴리실록산 세분을 35 중량%만 갖는 조성물에서 관찰할 수 있었다. 이러한 낮은 박리값은 전형적으로 100% 실리콘 조성물에서만 발견된다.

추가로, 실시예 6 및 비교예 C-1은 동량의 폴리디오르가노실록산을 포함하는 코팅의 박리 성능에 대한 상이한 중합체 구조(본 발명의 B-A 및 B-A-B 공중합체 대 C-1의 $(A-B)_n$ 세그먼트화된의 블록 공중합체)의 효과를 분명하게 나타낸다. 동일한 폴리실록산, 디이소시아네이트. 및 사슬 연장제 함량에서, 본 발명의 공중합체는 세그먼트화된 대응물보다 현저하게 낮은 박리 접착력을 갖는다.

<97> **실시예 12-14**

<98> 본 발명의 조성물의 박리 특성을 추가로 입증하기 위해서, 실시예 8-10의 코팅물은 대체 테이프 시료(폴리프로필렌 백킹상에 점착 부여 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록 공중합체 접착제, 3M 캄파니에서의 고성능 상자 실링 테이프 번호 375로 인수 가능)를 사용하여 전술한 방법으로 박리 및 재접착력을 측정하였다. 시험 결과는 표 2에 제시되어 있다.

【표 2】

실시예	폴리실록산 (중량%)	Jeffamine (중량%)	IPDI (중량%)	DAMP (중량%)	노화된 박리값 (N/dm)	노화된 재접착성(%)
12	5(5K)	25(DU700)	50.0	20.0	5.8	79.6
13	5(20K)	25(DU700)	49.9	20.1	15.9	80.6
14	25(10K)	25(D4000)	34.7	15.3	1.2	79.2

<100> 또, 이들 실시예는 점착 부여 SIS 블록 공중합체를 포함하는 접착제용 범위의 박리 수준을 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

<101> **실시예 15**

<102> **오르가노폴리실록산 디아민 사슬 연장제의 제조**

<103> 비스-(3-아미노프로필) 테트라메틸 디실록산 14.79 g 및 옥타메틸시클로테트라실록산 352.9 g 용액을 20분 동안 아르곤으로 세정한 후, 150℃로 가열하였다: 50% 수성 수산화세슘 0.06 g(100 ppm)을 첨가하고 아미노프로필 디실록산이 소비될 때까지 6시간 동안 계속 가열하였다. 반응물을 70℃로 냉각하고 과량의 트리에틸아민 및 아세트산으로 중화한 다음, 최소 5시간 동안 고 진공하에 가열하여 환상 실록산을 제거하였다. 주변 온도로 냉각하고 여과하여 아세트산세슘을 제거한 후에, 이론적인 분자량이 5000(적정된 수평균 분자량=5,276)인 분리된 디아미노프로필 말단의 폴리디메틸실록산 생성물을 얻었다.

<104> **실시예 16**

<105> 실시예 16은 실시예 2의 모노아미노프로필 말단의 폴리디메틸실록산(Mn=5,038)과 실시예 15의 실리콘 디아민 사슬 연장제(M_n=5,276)의 혼합물의 사용을 예시한다. 이들 혼합된 아미노프로필 작용성 폴리실록산(각각은 10중량%의 비율로 사용됨)은 실시예 3과 동일한 방법으로 25 중량%의 중합체 사슬 연장제 D400 및 55 중량%의 IPDI/DAMP와 함께 조합한다. 이어서, 실시예 3에서와 동일한 방법으로 이들 조성물을 코팅하고 시험하였다. 시험 결과는 표 3에 제시되어 있다.

【표 3】

실시예	폴리실록산 (중량%)	Jeffamine (중량%)	IPDI (중량%)	DAMP (중량%)	노화된 박리값 (N/dm)	노화된 재접착성 (%)
16	10(5K)+ 10(5K 디아민)	25(D400)	41.8	13.2	2.3	94.6

<107> 본 실시예는 모노아미노알킬 말단의 폴리실록산 및 디아미노알킬 말단의 폴리실록산 출발 물질을 사용하여 블록 공중합체내로 폴리실록산 말단블록 및 중간블록을 도입하므로써 저 폴리실록산 함량(20 중량%)에서 프리미엄과 유사한 박리수준을 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

<108> **실시예 17-18**

<109> 실시예 17은, 실시예 2의 모노아미노알킬 말단의 폴리실록산(M_n=5,038) 및 실시예 15의 디아미노알킬 말단의 폴리실록산(M_n=5,276)을 모두 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 블록 공중합체 용액을 만들어서 제조하였다.

<110> 실시예 18은, 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 제조한 모노아미노알킬 말단의 폴리실록산(M_n=10,489) 및 실시예 15의 디아미노알킬 말단의 폴리실록산(M_n=5,276)을 모두 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 절차로 블록 공중합체 용액을 만들어 제조하였다.

<111> 블록 공중합체 용액을 실시예 3에 개시된 방법에 따라 코팅하고 실시예 12-14의 절차를 사용하여 박리 및 재접착력을 시험하였다. 이들 시험 결과는 하기 표 4에 제시되어 있다.

【표 4】

실시예	폴리실록산 (중량%)	Jeffamine (중량%)	IPDI (중량%)	DAMP (중량%)	노화된 박리값 (N/dm)	노화된 재접착성 (%)
17	10(5K)+ 10(5K 디아민)	25(D400)	41.8	13.2	1.8	80.8
18	10(10K)+ 40(5K 디아민)	0	34.8	15 2	1.6	80.4

<113> 본 실시예는 말단 블록 및 중간 블록이 폴리실록산을 포함할 때, 20% 및 50%의 폴리실록산 함량을 사용하여 프리미엄 박리 수준이 얻어진다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 블록 공중합체:

화학식 1

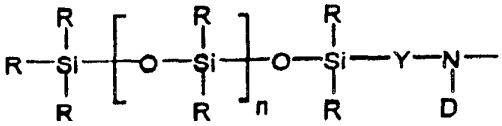
B-A-X

상기 식에서, B는 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산에서 유도된 비작용성 폴리디오르기노실록산 말단 블록을 포함하고, A는 폴리우레아 블록을 포함하며, X는 수소, 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단 블록 및 이소시아네이트 라디칼로 구성된 군에서 선택된다.

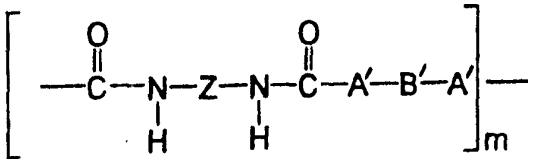
청구항 2

제1항에 있어서, B는 하기 화학식 2로 표시되고, A는 하기 화학식 3으로 표시되며; X는 수소, 하기 화학식 4 및 하기 화학식 5로 구성된 군에서 선택되는 것이 특징인 블록 공중합체:

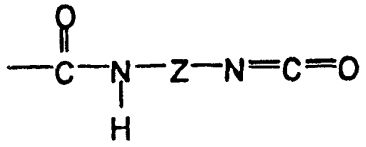
화학식 2



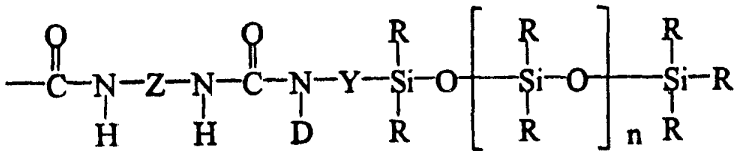
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 식에서,

각 D는 수소, C_1-C_{10} 알킬 라디칼, 및 페닐 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되고;

각 Y는 C_1-C_{10} 알킬렌 라디칼, 아르알킬렌 라디칼, 및 아릴렌 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택

된 2가의 라디칼이며;

각 R은 C_2-C_{12}의 1가 알킬 라디칼, C_2-C_{12}의 치환된 알킬 라디칼, 비닐 라디칼, 페닐 라디칼, 및 치환된 페닐 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되고, 단 R라디칼 수의 50% 이상은 메틸이며;

각 n은 5 이상의 정수이고;

m은 1 내지 약 25의 정수이며;

각 Z는 방향족, 지방족, 방향지방족 및 지환족 2가 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택되고;

각 A'는 -O-,  [여기서, G는 수소, C_1-C_{10} 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 및 B'와 결합하여 복소환을 형성하는 라디칼로 구성된 군에서 선택됨], 및 -S-로 구성된 군에서 각각 선택되며;

각 B'는 방향족, 지방족, 방향지방족 및 지환족 라디칼, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리테트라메틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리카프로락톤, 폴리부타디엔, 폴리아미드, 폴리실록산, 이의 혼합물, 및 A'와 고리 구조를 완성시켜 복소환을 형성하는 라디칼로 구성된 군에서 각각 선택된 2가의 라디칼이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 모노아민 작용성 폴리디오르가노실록산, 사슬 연장제 및 디이소시아네이트를 반응시켜 제조되는 것이 특징인 블록 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 기재된 블록 공중합체를 포함하는 1종 이상의 박리 재료가 도포된 백킹을 포함하는 물품.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 백킹이 종이, 폴리(프로필렌), 폴리(에틸린), 폴리(염화비닐), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리에스테르, 폴리이미드, 셀룰로스 아세테이트, 에틸 셀룰로스, 직포 및 부직포로 구성된 군에서 선택된 재료를 포함하는 것이 특징인 물품.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 백킹은 그 위에 도포된 하나 이상의 접착제 층을 추가로 포함하는 것이 특징인 물품.

요약

본 발명은 비작용성 폴리디오르가노실록산 말단블록 B및 폴리우레아 블록 A 를 포함하는 이블록(B-A) 및 삼블록(B-A-B) 폴리디오르가노실록산-폴리우레아 블록공관한 것이다. 박리 코팅으로 블록 공중합체를 사용하면 비교가능한 양의 폴리디오르가노실록산을 찾는 $(AB)_n$ 형의 전형적인 블록 공중합체에 비해 쉽게 박리된다. 본 발명은 또한 고중합체를 박리 물질로 사용한 물품을 개시하고 있다.