



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0007356

(43) 공개일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/08 (2006.01) C08L 83/08 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7036415(분할)

(22) 출원일자(국제) 2007년08월02일
심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2009-7005340
원출원일자(국제) 2007년08월02일
심사청구일자 2012년07월24일

(85) 번역문제출일자 2014년12월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/058022

(87) 국제공개번호 WO 2008/019953
국제공개일자 2008년02월21일

(30) 우선권주장
0616021.2 2006년08월14일 영국(GB)

(71) 출원인
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드

(72) 발명자
크레이, 스티븐
영국 사우스 글라모르칸 씨에프64 5티에이치 페나
스
하비마나, 장 드 라 크로와
벨기에 베-7140 모르란벨즈
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 박리 피복 조성물

(57) 요약

알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합제(B), 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매, 및 중합체 필름 기재에의 조성물의 접착을 증강시키기 위한 정착 첨가제(anchorage additive)를 포함하는 박리 피복 조성물이 제조된다. 당해 정착 첨가제는, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체 폴리유기실록산(C)과 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)과의 반응 생성물이다. 당해 경화성 실리콘 박리 피복 조성물은, 라벨을 유지하는, 예를 들면 종이 또는 중합체 필름일 수 있는 '라이너(liner)'로서 알려진 기재에 도포되고, 경화될 수 있다.

(72) 발명자

리치, 데이빗

영국 사우스 클라모르간 씨에프62 5에이엔 베리

티보, 마크

벨기에 베-7160 샤펠레 레 에를레몽

특허청구의 범위

청구항 1

알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합제(B), 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매, 및 중합체 필름 라이너에의 조성물의 접착 및 저장후 마찰 제거 성능(rub-off performance)을 증강시키기 위한 정착 첨가제(anchorage additive)를 포함하는 박리 피복 조성물을 중합체 필름 라이너에 도포하는 단계 및

피복된 필름을 가열하여 박리 피복물을 경화시키는 단계를 포함하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법으로서,

상기 정착 첨가제가, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체(fluid) 폴리유기실록산(C)과, 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)과의 반응 생성물이며, 상기 박리 피복 조성물이 플루오로유기실리콘 화합물을 함유하지 않음을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리유기실록산(C)이 4 내지 50개의 실록산 단위로 이루어지는 중합도를 가짐을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유기실록산(C)이 말단 실란올 그룹들을 갖는 폴리디유기실록산임을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리유기실록산(C)이 메틸비닐실록산 단위 및 디메틸실록산 단위의 공중합체임을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가수분해성 실란(D)이 (에폭시-치환 알킬) 디알콕시 또는 트리알콕시 실란을 포함함을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가수분해성 실란(D)에서 에폭시드 그룹들이 글리시딜 그룹들로서 존재함을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가수분해성 실란(D)에서 에폭시드 그룹들이 에폭시사이클로헥실 그룹들임을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유체 폴리유기실록산(C) 대 상기 가수분해성 실란(D)이 10:90 내지 90:10의 중량비로 반응함을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정착 첨가제가 상기 폴리유기실록산(C), 상기 가수분해성 실란(D) 및 디(히드로카빌)디알콕시실란의 반응 생성물이며, 상기 디(히드로카빌)디알콕시실란에서 각 히드로카빌 그룹은 알킬 및 알케닐 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유기실록산(A)이 1개 이상의 화학식 ($\text{SiO}_{4/2}$)의 Q 단위, 15 내지 995개의 화학식 $\text{R}^b\text{SiO}_{2/2}$ 의 D 단위, 및 화학식 $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_{1/2}$ 의 M 단위를 포함하는 분지형 실록산이며, 여기서 R^a 및 R^b 치환체는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 알케닐 그룹으로부터 선택되고, 상기 분지형 실록산에서 적어도 3개의 R^a 치환체는 알케닐 단위임을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박리 피복 조성물이 에틸렌계 또는 방향족계 불포화 아미드, 아세틸렌계 화합물, 에틸렌계 불포화 이소시아네이트, 올레핀계 실록산, 불포화 탄화수소 디에스테르, 공액 엔-인(ene-yne), 하이드로퍼옥사이드, 니트릴 및 디아지리딘으로부터 선택되는 경화 억제제를 추가로 함유함을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 정착 첨가제가 상기 박리 피복 조성물의 0.5 내지 10중량%로 존재함을 특징으로 하는, 라이너에 대한 박리 피복 조성물의 마찰 제거 성능을 향상시키는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 경화성 실리콘 박리 피복 조성물에 관한 것이다. 실리콘계 박리 피복물은 비교적 비-접착성인 표면이 요구되는 응용분야에 유용하다. 경화성 실리콘 박리 피복 조성물은, 예를 들면 종이 또는 중합체 필름일 수 있는 '라이너(liner)'로서 알려진 기재(substrate)에 도포되고, 경화된다. 단면 라이너, 예를 들면 감압 접착성 라벨(pressure sensitive adhesive label)을 위한 배킹 시트(backing sheet)는 라벨의 접착 특성에 영향을 주지 않고, 라벨을 일시적으로 유지하는 데 사용된다. 양면 라이너, 예를 들면 양면 및 전사 테이프를 위한 간지(interleaving paper)는 양면 자체-접착 테이프 또는 접착 필름의 보호 및 요구되는 말리지않는 특성(unwind characteristics)을 확실히 하는 데 사용된다. 박리 피복물은, 라이너에 잘 접착되면서도 라벨이 소정의 박리력(peel force)에 의해 라이너로부터 제거될 수 있도록 접착제에 대해 비교적 낮은 접착력을 가질 것이 요구된다. 본 발명은 매우 다양한 라이너 기재에 잘 접착되고, 특히 폴리에스테르 필름과 같은 중합체 기재에의 접착성이 개선된 경화성 실리콘 박리 피복 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

라이너 기재는, 실리콘계 박리 피복 조성물을 이 기재상에 도포하고, 이어서 상기 조성물을 경화시킴으로써 피복된다. 바람직한 경화 메커니즘은 열적으로 개시되는 히드로실릴화이며, 이는 박리 피복물과 접착 라벨 사이의 접착력을 다양하게 하기 위해 용이하게 개조할 수 있다. 히드로실릴화에 의해 경화되는 실리콘계 박리 피복 조성물의 기본 성분은 (A) 알케닐 그룹들을 함유하는 폴리유기실록산, (B) 유기수소실록산 그룹들을 함유하는 가교결합제, 및 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매이다.

[0003]

박리 피복물이 도포되는 라이너 기재는 일반적으로 종이이지만, 특히 투명 라벨에 대한 투명성을 위해, 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 필름, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 같은 중합체 기재의 박리 피복물에 대한 요구가 증가되고 있다. 필름의 매끄러운 표면이 접착 패턴을 라벨로 전사시키는 것을 감소시키는데 있어서 원하는 이점들을 가질지라도, 필름 기재의 사용, 특히 하도 도장되지 않은(unprimed) 폴리에스테르 필름의 사용은, 시간이 지날수록 실리콘이 마찰 제거(rub-off)되는 경향이 더욱 크게 나타나는 단점이 있다. 실온에서 수일 후에, 실리콘층은 단순히 손가락으로 문지르는 것에 의해 중합성 필름으로부터 쉽게 제거될 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에스테르 필름 라이너의 사용은, 개선된 정착력(anchorage) 및 지연되는 마찰 제거(rub-off) 성능을 갖는 실리콘 박리 피복물의 설계에 대한 요구로 이어졌다.

[0004]

WO-A-2004/046267은 알케닐 그룹들을 갖는 실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합제(B), 및 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매를 포함하고, 중합체 필름 상에의 박리 피복물의 정착력을

개선시키기 위해, 화학식 $-(SiR_2-O)-$ (여기서, 각 R 그룹은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹이다)의 디 유기실록산 단위로 필수적으로 이루어진, 25℃에서의 점도가 10 내지 200000mPa·s인 폴리디유기실록산을 추가로 함유하는 박리 피복 조성물을 기술한다. 당해 조성물은 접착성을 개선시키는 추가의 첨가제, 예를 들면 에폭시실란, 적어도 하나의 알케닐 그룹을 함유하는 실란올-말단화 폴리디유기실록산, 또는 멜라민 수지를 함유할 수 있다.

[0005] US-A-2003/0088042는 (A) 비닐 알콕시실란, 에폭시-작용성 알콕시실란, 촉매 및 물의 반응 생성물인 정착 첨가제, (B) 알케닐 실리콘, (C) 수소 실록산, (D) 히드로실릴화 촉매 및 (E) 경화 억제제를 포함하는 박리 피복 조성물을 기술한다.

[0006] US-A-2004/0254274 및 상응하는 WO-A-2005/000983은 실리콘 감압 접착제 조성물 피복물의 정착력을 개선시키기 위한, $(R_aSiO_{(4-a)/2})_n$ 을 포함하는 첨가제를 기술하며, 이 화학식에서 n은 3보다 큰 정수이고, a는 1 내지 3이고, R은 규소-수소화물 및/또는 알킬렌알콕시실릴 함유 유기 라디칼이며, 분자상에는 적어도 하나의 규소-수소화물 및 하나의 알킬렌알콕시실릴 함유 라디칼이 존재한다. US2005/0038188A1은 하기의 성분들을 혼합하여 제조된 조성물을 기술한다: (I) 분자당 평균적으로 적어도 2개의 불포화 유기 그룹을 갖는 폴리유기실록산, 임의로 (II) 분자당 평균적으로 적어도 2개의 규소-결합 수소 원자를 갖는 유기수소폴리실록산, (III) 히드로실릴화 촉매; (IV) 플루오로유기실리콘; 및 (V) 접착 촉진제. 성분 (I) 및 (II)는 불소 원자를 함유하지 않는다. 성분 (IV)는 성분 (I), 성분 (II) 또는 이들 둘다와 반응하는, 적어도 하나의 작용 그룹을 갖는다. 성분 (II)가 존재하지 않을 경우, 성분 (IV)는 분자당 평균적으로 적어도 2개의 규소-결합 수소 원자를 갖는다. 성분 (IV) 및 (V)는 블리드(bleed)에 대한 저항성을 개선시키기 위해 충분한 양으로 존재한다. 성분 (V)는 에폭시-작용성 실록산, 예를 들면 히드록시-말단 폴리유기실록산과 에폭시-작용성 알콕시실란의 물리적 블렌드 또는 반응 생성물을 포함할 수 있다. 당해 조성물은 접착제이고 전자 응용분야에 사용되는 다이 부착 접착제(die attach adhesive)로서 사용된다. 이들 조성물은 충전제를 함유하며, 통상적으로 헥사메틸디실라잔으로 처리된 폼드 실리카 1 중량% 및 구형 융합 실리카(spherical fused silica) 60중량%이다.

[0007] EP 0 556 023 A1은 알케닐 실록산 및 실리콘 수소화물 실록산의 백금 촉매 히드로실릴화로부터 수득되는, 열 경화성 무용매 첨가 경화 종이 박리 조성물(heat curable solventless addition cured paper release composition)을 위한 정착 첨가제로서 에폭시 메틸실록산을 기술한다.

[0008] WO 2003/03578은 고체 지지체상에서의 가교결합된 박리 및 발수성 탄성중합체 피복물의 고속 생산을 위한 피복 베이스로서 사용하기 위한 액체 실리콘 제형을 기술하며, 이 제형은 적어도 가교결합성 폴리유기실록산 POS(I), (SiVi-형 POS 및 SiH-형 POS); 적어도 (백금계) 촉매(II); 임의로 접착 모듈레이터 시스템(adherence modulator system)(III); 에폭시화 알콕시실란 및/또는 알케닐화 알콕시실란과, 또한 금속 킬레이트 및/또는 금속 알콕시드(GLYMO/MEMO/TiO₄Bu)를 포함하는 접착 촉진제(IV)를 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 모든 기재상에, 특히 예비 표면 처리가 되어 있거나 되어 있지 않은 시판되는 하도 도장되지 않은 폴리에스테르를 포함하는 중합체 필름상에 경화성 실리콘 박리 피복 조성물의 보다 신뢰성 있는 접착을 나타내는 정착 첨가제를 포함하는 박리 피복 조성물에 대한 요구가 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따르는 박리 피복 조성물은 알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합체(B), 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매, 및 중합체 필름 기재(substrate)에의 조성물의 접착을 증강시키기 위한 정착 첨가제(anchorage additive)를 포함하며, 상기 정착 첨가제는, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체(fluid) 폴리유기실록산(C)과, 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)과의 반응 생성물임을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명은 알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합체(B), 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매, 및 중합체 필름에의 조성물의 접착을 증강시키기 위한 정착 첨가제를 포함하는 조성물을 중합체 필름에 도포하는 단계, 및 이 피복된 필름을 가열하여 박리 피복물을 경화하는 단계를 포함하는, 박리 피복물을 중합체 필름에 제공하는 방법으로서, 상기 정착 첨가제는 적어도 하나의 알

케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체 폴리유기실록산(C)과, 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)의 반응 생성물임을 특징으로 하는, 박리 피복물을 중합체 필름에 제공하는 공정을 포함한다.

[0012] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합제(B), 및 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매를 포함하는 박리 피복 조성물에, 중합체 필름 기재에의 조성물의 접착을 증강시키기 위한 정착 첨가제로서, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체 폴리유기실록산(C)과, 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)의 반응 생성물의 사용을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 실록산(A)은 분자당 적어도 2개의 규소-결합 알케닐-작용 그룹을 갖는 유기폴리실록산이다. 이 알케닐 그룹은 바람직하게는, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형의, 예를 들면, 헥센일, 비닐, 알릴 또는 펜텐일이거나, 사이클로알케닐, 예를 들면, 사이클로헥센일 일 수 있다.

[0014] 성분(A)는, 예를 들면, 하기 화학식을 갖는 선형 유기폴리실록산일 수 있다.

[0015] $YX_2SiO(X_2SiO)_x(XZSiO)_ySiX_2Y$

[0016] 상기 화학식에서, 각 X는 독립적으로 페닐 그룹 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로알킬 그룹, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 사이클로헥실을 나타내고; 각 Y 및 Z는 알케닐 그룹을 나타내고; X 및 Y는 25°C에서의 성분(A)의 점도가 50 내지 5000mm²/s, 가장 바람직하게는 200 내지 500mm²/s 범위에 있도록 하는 것이다. 성분(A)의 모든 X 치환체 중 적어도 90%는 바람직하게는 메틸 그룹이고, 가장 바람직하게는 모두 메틸 그룹이다. (A) 유기폴리실록산의 모든 단위의 4% 이하가 알케닐 그룹을 갖는 단위인 것이 바람직하며, 그렇지 않을 경우, 경화시에 박리 피복 조성물이 지나치게 많이 가교결합될 가능성이 있다. 바람직하게는 y=0이다. 소량(바람직하게는 존재하는 모든 치환체의 2% 미만)의 다른 치환체, 예를 들면 히드록시 그룹이 존재하는 것이 가능하지만 바람직하지는 않다.

[0017] 하나의 바람직한 실록산(A)은 EP-A-1070734에 기재된 바와 같은, 1개 이상의 화학식 (SiO_{4/2})의 Q 단위, 15 내지 995개의 화학식 R^a₂SiO_{2/2}의 D 단위 및 화학식 R^aR^b₂SiO_{1/2}의 M 단위를 포함하는 분지형 실록산이며, 여기서 R^a 및 R^b 치환체는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 알케닐 그룹으로부터 선택되고, 상기 분지형 실록산에서 적어도 3개의 R^a 치환체는 알케닐 단위이다. 이러한 실록산은, 예를 들면 적어도 3개의 비닐디메틸실릴-말단 실록산 분지를 갖는 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체일 수 있다. 당해 분지형 실록산은 또한 다른 말단 그룹들, 예를 들면 말단 트리메틸실릴(SiMe₃) 및/또는 말단 히드록시디메틸실릴(SiMe₂OH) 그룹들을 도입시킬 수 있다. 이러한 소위 Q 분지형 실록산은 다른 추가의 분지 그룹들을 함유할 수 있으며, 예를 들면 이것은 또한, 정착력에 영향을 주지 않고 쇠에 화학식 ViSiO_{3/2}(여기서, Vi는 비닐 그룹을 나타낸다)의 T^{Vi} 단위를 도입시킬 수 있다. 분지형 실록산은 유사한 점도를 갖는 선형 중합체보다 더 신속하게 경화될 수 있다는 이점이 있다. 이러한 분지형 실록산을 기본으로 하는 박리 피복 조성물은 본 발명의 정착 첨가제와 조합될 경우, 우수한 정착력을 나타낸다.

[0018] 유기수소폴리실록산 가교결합제(B)는 적어도 3개의 Si-H 그룹을 일반적으로 함유하며, 하기 화학식을 가질 수 있다.

[0019] $R_3^tSiO_{1/2}((CH_3)_2SiO_{2/2})_d(R_2^tSiO_{2/2})_eSiO_{1/2}R_3^t$

[0020] 상기 화학식에서, 각 R^t는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 또는 수소일 수 있고, d는 0 또는 정수이고, e는 d + e가 8 내지 400이 되도록 하는 정수이다. 또는, 당해 가교결합제는, 화학식 SiO_{4/2} 및 R^q₃SiO_{1/2}(여기서, 적어도 3개의 R^q 치환체는 수소 원자이고 나머지는 알킬 그룹이다)의 단위들로 이루어진 MQ 수지이거나, 산소를 거쳐 디유기실록산 단위에 부착되는 디유기실록산 단위인 부쇄(subchain)를 갖는, 1개 이상의 T(화학식

$R^bSiO_{3/2}$) 또는 Q 단위들을 함유하는 폴리디유기실록산 쇄를 포함하는 갈퀴형(rake) 또는 빗형(comb) 중합체일 수 있다. 히드로실록산 가교결합체는 25℃에서의 점도가 5 내지 1000mm²/s, 보다 바람직하게는 20 내지 350mm²/s, 가장 바람직하게는 50 내지 300mm²/s이다. 당해 가교결합체(B)는 바람직하게는, 박리 피복 조성물 내의 Si-H 그룹의 총 개수 대 이 조성물 내의 알케닐 그룹의 총 개수의 몰비가 0.9:1 내지 8:1, 보다 바람직하게는 1.1:1 내지 4:1, 가장 바람직하게는 1.5:1 내지 3:1이 되도록 하는 양으로 존재한다.

[0021] 적합한 히드로실릴화 촉매에는 VIII족 금속, 예를 들면 백금, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴 및 인듐의 착물 또는 화합물이 포함된다. 바람직한 촉매는 백금 화합물 또는 착물이며, 이에는 클로로백금산, 백금 아세틸아세토네이트, 제1백금 할라이드와 불포화 화합물(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 유기비닐실록산 및 스티렌)의 착물, 헥사메틸이백금, PtCl₂, PtCl₃ 및 Pt(CN)₃이 포함된다. 또는, 당해 촉매는 로듐 착물, 예를 들면 RhCl₃(Bu₃S)₃일 수 있다. 당해 촉매는 통상적으로, 박리 피복 조성물의 중량을 기준으로 40 내지 250ppm의 백금(또는 다른 VIII족 금속) 중량으로 사용된다.

[0022] 정착 첨가제의 제조에 사용되는 유체 폴리유기실록산(C)은 일반적으로, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유한다. 폴리유기실록산(C)은 적어도 3개의 실록산 단위의 쇄를 일반적으로 함유하며, 바람직하게는 실질적으로 선형인 폴리디유기실록산이다. 폴리유기실록산(C)은 바람직하게는, 적어도 4개의 실록산 단위, 바람직하게는 적어도 6개의 실록산 단위 내지 30, 50 또는 100개 이하의 실록산 단위로 이루어지는 중합도를 갖는다. 폴리유기실록산(C)은, 예를 들면 25℃에서의 점도가 2 내지 200mm²/s 범위일 수 있다. 당해 알케닐 그룹은, 예를 들면 2 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 예를 들면 비닐 또는 5-헥센일 그룹이다. 폴리유기실록산(C)은 일반적으로 또한 알킬 그룹들, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹들, 예를 들면 메틸 또는 에틸 그룹들을 함유하며, 아릴 그룹들, 예를 들면 페닐을 함유할 수 있다. 당해 알케닐 그룹들은 펜던트 그룹으로서 존재할 수 있으며, 예를 들면 이 공중합체(C)는 폴리메틸비닐실록산이거나, 메틸비닐실록산 단위와 디메틸실록산 단위의 공중합체, 또는 디비닐실록산 단위와 디메틸실록산 단위의 공중합체일 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 당해 알케닐 그룹들은 예를 들면 메틸비닐실란올 말단 단위에서 말단 그룹들로 존재할 수 있다. 이들 실란올 그룹은 바람직하게는 말단 단위, 예를 들면 디메틸실란올 또는 메틸비닐실란올 말단 단위에 존재한다. 가장 바람직하게는, 당해 폴리유기실록산(C)은 실록산 쇄의 양단에 말단 실란올 그룹을 갖는 폴리디유기실록산이지만, 그렇더라도 폴리유기실록산(C)의 일부 또는 전부가 하나의 실란올 말단 그룹 및 하나의 Si-알콕시 말단 그룹, 예를 들면 디메틸메톡시실릴 말단 단위를 가질 수 있다. 폴리유기실록산(C)은, 예를 들면 염기 또는 산과 같은 실란 가수분해 촉매의 존재하에서 메틸비닐디메톡시실란과 디메틸디메톡시실란의 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0023] 폴리유기실록산(C)과 반응하여 정착 첨가제를 형성하는 가수분해성 실란(D)은 일반적으로, 분자당 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유한다. 당해 에폭시드 그룹은, 예를 들면 글리시딜 그룹 또는 3,4-에폭시사이클로헥실 그룹으로서 존재할 수 있다. 실란(D)은, 예를 들면 화학식 $(R^*)_e(R'')_fSi(OA)_{(4-e-f)}$ 일 수 있으며, 여기서 R^{*}는 에폭시드 그룹을 함유하는 치환된 알킬 그룹을 나타내고, R''은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 예를 들면 메틸 또는 에틸 그룹을 나타내고, A는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 예를 들면 메틸 또는 에틸 그룹을 나타내고, e는 1, 2 또는 3, 가장 바람직하게는 1이고, f는 0, 1 또는 2, 가장 바람직하게는 0 또는 1이다. 그룹 R^{*}는, 예를 들면 3-글리시독시프로필, 글리시딜, 5,6-에폭시헥실, 3,4-에폭시사이클로헥실, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필 또는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 그룹일 수 있다. 적합한 가수분해성 실란(D)의 예에는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 메틸(3-글리시독시프로필)디메톡시실란, 메틸(3-글리시독시프로필)디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 및 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필트리메톡시실란이 포함된다.

[0024] 유체 폴리유기실록산(C) 및 가수분해성 실란(D)은 승온에서 및/또는 실란올 축합 촉매의 존재하에서 반응할 수 있다. 이 촉매는 예를 들면, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 칼륨 실란올레이트 또는 포스파젠 염기와 같은 염기이거나, HCl과 같은 산이거나, 티탄산 에스테르 또는 주석의 유기 화합물일 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 50 내지 150℃ 범위 내이다. 이렇게 제조된 신규 정착 첨가제는 일반적으로, 이의 분자 내에, 적어도 하나의 에폭시 그룹, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 알콕시 그룹을 함유한다.

[0025] 유체 폴리유기실록산(C) 및 가수분해성 실란(D)은 바람직하게는 유체 폴리유기실록산(C)의 실란올 그룹당 0.5 내지 1.5몰의 실란(D)으로 반응한다. 유체 폴리유기실록산(C) 대 가수분해성 실란(D)의 중량비는 유체 폴리유

기실록산(C)의 쇠 길이에 따라 다양하겠지만, 통상적으로 25:75 내지 95:5, 특히 40:60 내지 90:10 범위 내이다.

[0026] 유체 폴리유기실록산(C) 및 가수분해성 실란(D)은 원한다면 디알킬디알콕시실란, 예를 들면 디메틸디메톡시실란 및/또는 알케닐 디알콕시실란, 예를 들면 메틸비닐디메톡시실란과 공-반응(co-react)될 수 있다. 이러한 디유기디알콕시실란은 유체 폴리유기실록산(C)의 실록산 쇠를 위한 쇠 연장제(chain extender)로서 반응하면서, 동시에 에폭시드 작용성 가수분해성 실란(D)과 여전히 반응할 수 있게 한다.

[0027] 유체 폴리유기실록산(C)과 가수분해성 실란(D) 사이의 반응도는 바람직하게는, 가수분해성 에폭시-작용성 실란(D)의 적어도 50%, 및 바람직하게는 적어도 80%가, 미반응 실란으로서가 아니라 반응 생성물로서 정착 첨가제에 존재하는 것이면 충분하다. 본 발명의 발명자들은 반응 생성물이 정착 첨가제로서 사용될 때, 가수분해성 에폭시-작용성 실란(D)보다, 실리콘 박리 피복물의 다른 성분과 더 우수한 상용성을 가지고, ((D)가 추가의 가수분해성 비닐 실란 또는 실록산과 함께 사용되든 안 되든) 중합체 필름 기재에의 보다 일관된 정착력을 생성시킴을 밝혀내었다. 가수분해성 에폭시-작용성 실란(D)은 실리콘 박리 피복 조성물이 경화될 때 자체-축합되는 경향이 약간 있어, 폴리유기실록산(A)과 가교결합제(B)의 경화 생성물과의 상용성이 감소된 실록산 수지를 형성한다.

[0028] 본 발명의 발명자들은 반응 생성물 내에 유체 폴리유기실록산(C)으로부터 유래된 실록산 쇠가 존재하는 것이 실리콘 박리 피복물의 다른 성분들과의 보다 우수한 상용성을 생성시키고, 가수분해성 에폭시-작용성 실란(D)과 비닐트리알콕시실란의 반응생성물과 비교하여, 중합체 필름 기재에 대한 보다 일관된 정착력을 제공할 수 있는 것으로 생각한다.

[0029] 당해 정착 첨가제는 바람직하게는 박리 피복물 내에, 피복물의 실록산 함량의 0.1 내지 20중량%로 존재하며, 예를 들면 0.5 내지 5 또는 10중량%로 존재한다.

[0030] 박리 피복 조성물은 바람직하게는 실질적으로 무용매이지만, 대안적으로 용액은 유기 용매, 예를 들면 탄화수소 용매(예를 들면, 크실렌 또는 톨루엔) 용액이거나, 비이온성, 음이온성 또는 양이온성 계면활성제에 의해 안정화된 수성 에멀션일 수 있다. 용액 또는 에멀션은, 예를 들면 농도가, 예를 들면 약 4 내지 50중량%일 수 있다. 바람직하게는 박리 피복 조성물은 25°C에서의 점도가 $50\text{mm}^2/\text{s}$ 이상 $10000\text{mm}^2/\text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 점도가 50 내지 $1000\text{mm}^2/\text{s}$ 이다.

[0031] 당해 조성물은 피복 조성물의 경화가 소정의 온도 미만에서 일어나는 것을 방지하기 위해 조절되는 하나 이상의 경화 억제제를 추가로 포함한다. 경화 억제제는 실리콘 조성물의 실온 경화를 지연 또는 방지하여, 승온에서의 경화율을 위태롭게하는 일 없이 오랜 피복 작업시간을 제공하는 데 효과적일 수 있다. 이러한 억제제는 히드로실릴화에 의해 경화하는 실리콘 박리 피복물에 흔히 사용되며, 억제제는 백금 금속 촉매의 낮은 농도에서 필요하지 않을 수 있지만, 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있다. 당해 억제제는 백금족 금속-함유 촉매의 촉매 활성을 억제하는 데 사용되거나 사용될 수 있는 것으로 알려진 임의의 물질일 수 있다. 적합한 억제제의 예에는 에틸렌계 또는 방향족계 불포화 아미드, 아세틸렌계 화합물, 실릴화 아세틸렌계 화합물, 에틸렌계 불포화 이소시아네이트, 올레핀계 실록산, 불포화 탄화수소 모노에스테르 및 디에스테르, 공액 엔-인(ene-yne), 히드로퍼옥사이드, 니트릴 및 디아지리딘이 포함된다. 통상적인 억제제에는 아세틸렌계 알코올, 예를 들면 1-에틴일-1-사이클로헥산올, 2-메틸-3-부탄-2-올, 2-페닐-3-부탄-2-올, 2-에틴일-이소프로판올, 2-에틴일-부탄-2-올 및 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 실릴화 아세틸렌계 알코올, 예를 들면 트리메틸(3,5-디메틸-1-헥신-3-옥시)실란, 디메틸-비스-(3-메틸-1-부틴-옥시)실란, 메틸비닐비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란, 및 ((1,1-디메틸-2-프로판일)옥시)트리메틸실란, 불포화 카복실산 에스테르, 예를 들면 디알릴 말레에이트, 디메틸 말레에이트, 디에틸 푸마레이트, 디알릴 푸마레이트, 및 비스-2-메톡시-1-메틸에틸말레에이트, 모노-옥틸말레에이트, 모노-이소옥틸말레에이트, 모노-알릴 말레에이트, 모노-메틸 말레에이트, 모노-에틸 푸마레이트, 모노-알릴 푸마레이트, 2-메톡시-1-메틸에틸말레에이트; 및 푸마레이트/알코올 혼합물(여기서 알코올은, 예를 들면 벤질 알코올 또는 1-옥탄올이다) 및 에틸일 사이클로헥실-1-올, 공액 엔-인, 예를 들면 2-이소부틸-1-부텐-3-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3-메틸-3-헥센-1-인, 1-에틴일사이클로헥센, 3-에틸-3-부텐-1-인, 및 3-페닐-3-부텐-1-인, 비닐사이클로실록산, 예를 들면 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 및 상술한 바와 같은 공액 엔-인과 상술한 바와 같은 비닐사이클로실록산의 혼합물이 포함된다. 통상적으로 당해 억제제는 디알릴 말레에이트, 비스-2-메톡시-1-메틸에틸말레에이트, 1-에틴일-1-사이클로헥산올 및 3,5-디메틸-1-헥신-3-올이다. 사용된다면, 억제제는, 예를 들면 박리 피복 조성물의 0.1 내지 3중량%로 사용될 수 있다.

[0032] 당해 박리 피복 조성물은 박리력(박리 피복물과 접착 라벨 사이의 접착력)의 수준을 제어하기(증가시키기) 위해

서 박리 개질제를 함유할 수 있다. 요구되는 박리력을 갖는 박리 피복 조성물은 개질제의 수준을 조정함으로써 프리미엄(무-개질제) 박리 피복 조성물로부터 제형화될 수 있다. 박리 개질제는 통상적으로 별도의 성분으로서 포장되어, 박리 피복 조성물에 첨가되는 개질제의 양이 제어될 수 있다. 박리 개질제 패키지는 또한 성분(C)와 성분(D)의 정착 첨가제 반응 생성물을 함유할 수 있다. 임의의 적절한 실리콘 박리 개질제가 사용될 수 있다. 이의 예에는 알케닐화 실리콘 수지, 알케닐화 폴리디유기실록산, 12 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 1급 알켄, 및/또는 적어도 10개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 분지형 알켄이 포함된다. 사용된다면, 박리 개질제는, 예를 들면 폴리유기실록산(A)을 기준으로 최대 85중량%, 흔히 25 내지 85%로 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 박리 피복 조성물에 또한 첨가될 수 있는 다른 성분에는, 예를 들면 욕 수명 연장제(bath life extender)(예를 들면, 알코올), 반응성 희석제, 향료, 보존제 및 충전제(예를 들면, 실리카, 석영 또는 백악(chalk))가 포함된다.

[0034] 본 발명에 따른 박리 피복 조성물은 바람직하게는 충전제를 함유하지 않거나 단지 제한된 양의 충전제를 함유하는 것이며, 통상적으로 당해 조성물의 0 내지 30중량%를 함유한다. 충전제는 응집되거나 아니면 박리 피복물을 도포하는 데 사용되는 피복기 설비에 들러붙을 수 있다. 이들은 박리 피복물 및 최종 라벨의 광학 특성, 예를 들면 투명성을 방해할 수 있다. 당해 충전제는 라벨의 접착에 불리할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 박리 피복 조성물은 바람직하게는 알케닐 그룹들을 갖는 폴리유기실록산(A), 유기수소실록산 그룹들을 갖는 가교결합체(B), 성분(A)와 성분(B) 사이의 히드로실릴화 반응을 위한 촉매, 중합체 필름 기재에의 조성물의 정착을 증강시키기 위한 정착 첨가제를 포함하며, 상기 조성물의 0 내지 30중량%는 구형 용융 실리카로 형성되고, 상기 정착 첨가제는 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 실란올 그룹을 함유하는 유체 폴리유기실록산(C)과, 적어도 하나의 에폭시드 그룹을 함유하는 가수분해성 실란(D)의 반응 생성물임을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 25% 미만, 10% 미만, 5% 미만, 바람직하게는 1% 미만의 구형 융합 실리카를 함유한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 충전제를 전혀 함유하지 않거나 25% 미만, 10% 미만, 5% 미만, 바람직하게는 1% 미만의 충전제를 함유한다.

[0036] 본 발명의 박리 피복 조성물은 바람직하게는 플루오로유기실리콘 화합물을 함유하지 않는다. 경화하는 동안에, 플루오로화합물은 이의 낮은 표면 장력으로 인해, 피복물/기재의 계면, 예를 들면 PET 필름/실리콘 피복의 계면으로 빠르게 이동하여, 불소 함유 차단층(barrier)을 형성함으로써 블리딩을 방해할 것으로 생각된다. 차단층 형성함으로써, 임의의 성분이 이 계면에서 반응하는 것을 방해하고, 따라서 이 시스템이 박리 피복물로서 사용될 경우, 플루오로화합물은 PET 필름/실리콘 계면에서 정착 첨가제 AA를 끌어당기는 대신에, 공기/실리콘 계면에서 정착 첨가제 AA를 끌어당길 것이다. 심지어 이것이 정착 첨가제를 올바른 계면으로 끌 수 있는 경우에도, 이것은 그곳에 차단층을 형성하여, AA와 필름 표면 사이의 추가의 접촉을 방해하고, 실리콘 피복물이 중합체 필름 기재에 정착되는 것을 방해할 것이다. 더욱이, 플루오로실리콘 화합물은 일반적으로 고가이다.

[0037] 본 발명의 박리 피복 조성물은 당해 성분들을 함께 단지 사전혼합(pre-mixing)함으로써 제조될 수 있지만, 이러한 조성물을 별도의 부분 또는 패키지로 제조하여, 당해 조성물이 피복물로서 도포될 때에 조합되도록 하는 것이 보다 바람직할 수 있다. 당해 패키지는 예를 들면 하기와 같이 할 수 있다:

[0038] (i) 알케닐 실록산(A) 및 억제제를 포함하는 제 1 부분, 박리 개질제 및 억제제를 포함하는 제 2 부분, 당해 촉매를 포함하는 제 3 부분, 및 가교결합체(B)를 포함하는 제 4 부분; 또는

[0039] (ii) 알케닐 실록산(A) 및 촉매를 포함하는 제 1 부분, 박리 개질제 및 촉매를 포함하는 제 2 부분, 및 가교결합체(B) 및 억제제를 포함하는 제 3 부분.

[0040] 당해 정착 첨가제는 하나 이상의 임의의 이들 패키지에 도입되거나, 별도의 성분으로서 피복 욕(coating bath)에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 정착 첨가제는 알케닐 실록산(A)과 혼합되거나, 대안적으로 또는 추가로 박리 개질제와 혼합될 수 있다.

[0041] 본 발명의 박리 피복 조성물은 임의의 기재에 도포될 수 있지만, 정착력이 문제가 되는, 예를 들면 중합체 필름 기재상에 특히 효과적이며, 예를 들면, 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌 필름이며, 여기에는 배향 및 2축 배향 필름, 예를 들면 2축 배향 폴리프로필렌이 포함된다. 박리 피복 조성물은 대안적으로 종이 기재에 도포될 수 있으며, 여기에는 정착력이 문제될 수 있는, 플라스틱 피복지, 예를 들면 폴리에틸렌으로 피복된 종이 포함된다.

[0042] 박리 피복물이 도포되기 전에, 중합체 필름 기재를 코로나 방전에 노출시키는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명

의 실리콘 박리 피복물은 심지어 코로나 방전 처리가 없이 정착력이 개선될지라도, 특정 예에서는, 피복 전에 필름이 코로나 처리될 경우, 정착력이 더욱 개선될 수 있다. 박리 피복물의 소비자들은 대다수가 임의의 폴리에스테르 필름을 피복할 수 있기를 원한다. 대부분의 폴리에스테르 필름에 대하여, 본 발명의 실리콘 박리 피복물은 코로나 방전이 없더라도 우수한 정착력을 갖는다. 코로나 처리는 일부 경우에 기재에의 실리콘 피복물의 정착력을 더욱 개선시킬 것이다. 본 발명의 정착 첨가제의 사용은, 박리 피복물을 도포하기 전에, 폴리에스테르 필름 표면을 하도제(primer)로 처리할 필요성을 없애준다. 코로나 처리는, 예를 들면 필름을 피복하기 직전에 수행될 수 있다. 코로나 방전 스테이션은 필름 피복 장치에 사전-처리로서 도입될 수 있다.

[0043] 박리 피복물은, 예를 들면 중합체 기재에, 스프레이, 닥터 블레이드(doctor blade), 디핑(dipping), 스크린 인쇄에 의해 도포되거나, 롤 피복기(roll coater), 예를 들면 오프셋 웹 피복기(offset web coater), 키스 피복기(kiss coater) 또는 에칭 실린더 피복기(etched cylinder coater)에 의해 도포될 수 있다.

[0044] 도포 후에, 박리 피복물은 70 내지 180℃, 바람직하게는 100 내지 160℃의 온도에서 중합체 필름상에 경화된다. 신규 정착 첨가제는 피복물이 경화되는 온도에 영향을 주지 않는다. 제조 피복기 조건하에서, 경화는 120 내지 150℃의 온도에서, 1초 내지 6초, 바람직하게는 1.5초 내지 3초의 체류 시간에 영향을 받을 수 있다. 가열은 오븐, 예를 들면 공기 순환 오븐 또는 터널 노(tunnel furnace)에서 수행되거나, 피복된 필름을 가열된 실린더 둘레로 지나가게 함으로써 수행될 수 있다.

[0045] 본 발명은 하기의 상세한 실시예에 의해 예시되며, 이 실시예에서 부 및 퍼센트는 중량 기준이며 모든 점도는 25℃에서 측정되었다.

[0046] 실시예 1

[0047] 주로 α , ω -히드록시-말단 실록산과, 약간의 α -히드록시- ω -메톡시-말단 실록산을 포함하는, 점도 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체 80중량%, 칼릴 실란올레이트의 존재하에 100℃에서 1시간 동안 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 20%와 반응시켜, 이의 분자 내에 적어도 하나의 에폭시 그룹, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 알콕시 그룹을 함유하는 반응 생성물(ARP)을 생성하였다. 글리시독시프로필트리메톡시실란으로부터의 에폭시 그룹의 적어도 80%가 정착 첨가제 반응 생성물 내에 도입되었으며, 이 정착 첨가제 반응 생성물은 또한 실란올-말단 폴리실록산으로부터의 실록산 쇄를 함유하였다.

[0048] DP 약 250의, 혼합된 트리메틸실릴, 비닐디메틸실릴-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체 QBP를 디알릴 말레이이트(DAM) 억제제 및 상술한 바와 같은 ARP 정착 첨가제와 혼합하였다. 다음에, 수득한 혼합물을 폴리(메틸수소)실록산 가교결합제(MHS), 및 클로로백금산과 디비닐테트라메틸디실록산의 반응 생성물(0.5% Pt)인 히드로실릴화 촉매(CAT)와 혼합하였다.

[0049] 이렇게 생성된 박리 피복 조성물을 블레이드 피복기에 의해 하도 도장되지 않은 폴리에스테르 필름(상표명 토레이 테르판(TORAY TERPHANE) 60.01로 시판)상에 피복하고 오븐에서 140℃에서 체류 시간 3초 동안 경화하고, 예멸선 아크릴계 접착제를 적층하였다. 피복 실험을 코로나 처리된 필름(실시예 1A) 및 코로나 처리되지 않은 필름(실시예 1B) 둘다에 대해 수행하였다.

[0050] 당해 적층물을 47주 동안 저장하고, 박리 피복된 필름 전체에 걸쳐 왕복 10사이클 동안 손가락으로 강하게 문질러 마찰시켜, 피복물이 손상되었거나 제거되었는지의 여부를 확인하여 정착력을 테스트하였다. 그 결과를 하기와 같이 표 1에 열거하였다.

[0051] NNN = 얼룩 없음, 이동 없음, 마찰 제거 없음(no smear, no migration, no rub off)

[0052] VSRO = 매우 약간 마찰 제거(very slight rub off)

[0053] SRO = 약간 마찰 제거(slight rub off)

[0054] RO = 마찰 제거(Rub off)

[0055] GRO = 전체적으로 마찰 제거(gross rub off)

[0056] 비교예에서는, 정착 첨가제 ARP를 실시예 1에서 사용된 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체 80%와 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 20%의 콜드 블렌드(cold blend, CBL)로 대체하여, 실시예 1을 반복하였다. 이 비교예의 결과 또한 표 1에 나타낸다.

표 1

	QBP	DAM	ARP	CBL	MHS	CAT	마찰 제거
실시예 1A	96.4	0.60	3		4.16	2.4	NNN
실시예 1B	96.4	0.60	3		4.16	2.4	NNN
비교예 A	96.4	0.60		3	4.16	2.4	RO
비교예 B	96.4	0.60		3	4.16	2.4	GRO

실시예 2

점도 450mP.s의 트리메틸실릴, 비닐디메틸실릴-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체 233g을, 폴리(메틸수소)실록산 가교결합제 MHS(SiH 대 비닐 몰비 3:1) 10.8g, 박리 개질제로서 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위를 함유하는 비닐-작용성 실리콘 수지 39.5g, 디알릴 말레이이트 1.5g, 실시예 1에서 사용된, 120ppm의 백금 농도를 제공하는 촉매 CAT 7.1g 및 실시예 1의 정착 첨가제 ARP 5.2g과 블렌딩하였다.

블렌딩 후에, 제조된 박리 피복물을 3롤 리버스 그라비아 피복 헤드(3 rolls reverse gravure coating head)를 사용하여 18m/min으로 30마이크론의 토레이 테르판 60.01 PET 필름상에 피복하였다. 11KW 열풍 건조 오븐을 사용하여 140℃에서 3초 동안 경화시켰다. 바스프(BASF)에 의해 상표명 V210으로 시판되는 아크릴계 에멀션 접착제를 바 피복기를 사용하여 경화된 실리콘 박리 피복물 전체에 걸쳐 피복하고, 다음에 스태틱(static) 오븐(제조원: 셀렉타>Selecta))에서 150℃에서 30초 동안 건조시켰다. 건조 후, 실리콘화된, 접착제 피복된 필름에, 핫 롤 라미네이터(제조원: 켐. 인스트루먼트(Chem. Instruments))를 사용하여, 상표명 '진달 (Jindal) 400'으로 시판되는 50마이크론 PET를 적층하였다. 이 적층된 샘플들을 습도실에서 65℃/85%RH에서 에이징(aging)하였다. 손가락으로 실리콘을 마찰 제거하여 정착력을 측정하였다. 초기에, 또는 1, 2, 4, 8, 16 또는 31일간의 저장 후에는 마찰 제거가 없었다.

실시예 3 내지 10 및 비교예 C2A 내지 C2D

실시예 2는 표 2에 나타난 바와 같이, 박리 피복 조성물 내의 정착 첨가제 및/또는 촉매의 양을 변화시키고/시키거나, 가교결합제 MHS의 양을 변화시켜 SiH/비닐 비를 변화시키고/시키거나, 오븐에서의 체류 시간을 변화시켜 반복하였다. 피복 절차 또한, 박리 피복물로 피복된 필름이 그 자리에서 $70\text{watt m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 의 코로나 방전으로 처리하고, 실시예 3 내지 10 및 C2A 내지 C2D 모두에서 경화 온도를 150℃로 하여 변화시켰다.

표 2

실시예	정착 첨가제(%)	체류 시간(s)	백금(ppm)	SiH/SiVi
3	5	1,6	120	2
C2A	0	2,4	120	2
C2B	0	2,4	80	4
4	2,5	2	100	3
5	5	1,6	80	4
6	2,5	2	100	3
C2C	0	1,6	120	4
7	2,5	2	100	3
8	5	2,4	80	2
9	5	2,4	120	4
C2D	0	1,6	80	2
10	2,5	2	100	3

실시예 3 내지 10 및 C2 내지 C5 모두에 대한 박리 피복물의 정착력 수준을, 0, 2, 5, 7 및 14일의 에이징 후에 손가락으로 각 필름을 문질러 마찰시켜 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0066]

실시예	65 °C/85% RH에서의 일수(day)				
	0	2	5	7	14
3	SRO	NNN	VSRO	NNN	VSRO
C2A	VSROO	GRO	GRO	GRO	GRO
C2B	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
4	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
5	SRO	SRO	VSRO	NNN	NNN
6	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C2C	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
7	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
8	SRO	VSRO	VSRO	NNN	NNN
9	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C2D	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO
10	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN

[0067]

표 3은 배합물 내에 정착 첨가제가 없을 때, 정착력 수준이 빠르게 강하됨을 보여준다. 정착 첨가제를 함유하는 모든 실험물은 시간에 걸쳐 안정된 정착력을 나타낸다. 정착 첨가제의 효과는 SiH/SiVi 비 및 백금 촉매 농도의 효과를 무색하게 한다.

[0068]

비교예 C3 내지 C10

[0069]

실시예 3 내지 10에서 사용된 정착 첨가제 ARP 대신에 블랜드 CBL을 사용하여, 실시예 3 내지 10을 반복하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0070]

실시예	65 °C/85% RH에서의 일수(day)					
	0	1	4	6	12	30
C3	NNN	VSRO	VSRO	NNN	VSRO	VSRO
C4	VSRO	NNN	NNN	NNN	VSRO	RO
C5	NNN	VSRO	GRO	GRO	GRO	GRO
C6	NNN	NNN	NNN	GRO	GRO	GRO
C7	VSRO	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C8	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
C9	NNN	GRO	GRO	GRO	GRO	GRO
C10	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN

[0071]

표 4는 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체와 글리시독시프로필트리메톡시실란의 콜드 블랜드가 정착 첨가제로서 사용될 때, 정착력의 안정성이 SiH/SiVi 비, 백금 촉매 농도 및 경화 오븐에서의 체류 시간을 포함하여 몇 가지 인자에 의존함을 보여준다. 일부 배합물은 블랜드 CBL의 수준이 높더라도 안정한 정착력을 나타내지 않는다. SiH/SiVi 비, 백금 촉매 농도 및 경화 온도/시간에 관계없이 높은 수준의 에이징 정착력을 유지하는 데 있어서, 실시예 3 내지 10과 비교예 3 내지 10을 비교하면, 블랜드 CBL은 반응 생성물 정착 첨가제 ARP만큼 견고하지 않다.

[0072]

실시예 11

[0073]

실시예 1의 트리메틸실릴, 비닐디메틸실릴-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체 QBP 96.4중량%, 에틸 사이클로헥산을 억제제 0.6% 및 실시예 1의 정착 첨가제 ARP 3%와 혼합하였다. 수득한 블랜드를, 2.6:1의 SiH/SiVi 비를 제공하기에 충분한 폴리(메틸수소)실록산 가교결합제 MHS 및 120ppm 백금을 제공하기에 충분한 촉매 CAT와 혼합하였다.

[0074] 블렌딩 후에, 제조된 박리 피복물을, 3롤 리버스 그라비어 피복 헤드를 사용하여 18m/min으로 30마이크론의 '진달' PET 필름상에 피복하였다. 이것을 150℃에서 30초 동안 경화시켰다. 경화 후에, 피복 필름의 적은 부분을 메틸이소부틸 케톤 용매로 처리하고, 용해된 피복물의 양(추출가능물(%))을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[0075] 바스프(BASF) V210 아크릴계 에멀션 접착제를 바 피복기를 사용하여, 경화된 실리콘 박리 피복물 전체에 걸쳐 피복하고, 다음에 스테틱 오븐에서 150℃에서 30초 동안 건조시켰다. 건조 후에, 실리콘화된, 접착제 코팅된 필름에 핫 롤 라미네이터를 사용하여 50마이크론의 상표명 '진달 400' PET를 적층하였다. 2개의 적층된 샘플을 습도실에서 50℃/70%RH에서 20일 동안 에이징한 다음, 65℃/85%RH에서 14일 동안 에이징하였다. 이후에, 손가락으로 실리콘을 문질러 마찰 제거하여 정착력을 측정하였다. 그 결과를 실시예 1에서와 동일한 평가 체계를 이용하여 표 5에 나타낸다.

[0076] 실시예 12

[0077] α , ω -히드록시-말단 실록산 및 α -히드록시- ω -메톡시-말단 실록산을 포함하는, 점도 20센티스토크스(centiStokes)의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체 80중량%, 칼륨 실란올레이트의 존재하 100℃에서 1시간 동안, 메틸(3-글리시독시프로필)디에톡시실란 20%와 반응시켜, 이의 분자 내에, 적어도 하나의 에폭시 그룹, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 알콕시 그룹을 함유하는 반응 생성물 ARP2를 생성하였다.

[0078] 정착 첨가제로서 ARP 대신에 ARP2를 사용하여, 실시예 11에 기재된 바와 같이 박리 피복 조성물을 제조하였다.

[0079] 비교예 C12

[0080] 정착 첨가제로서 ARP 대신에, 실시예 12의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체와 메틸(3-글리시독시프로필)디에톡시실란의 중량비 80:20의 콜드 블렌드를 사용하여, 실시예 11에 기재된 바와 같이 박리 피복 조성물을 제조하였다.

[0081] 실시예 13

[0082] α , ω -히드록시-말단 실록산 및 α -히드록시- ω -메톡시-말단 실록산을 포함하는, 점도 20mm²/s의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체 50중량%, 칼륨 실란올레이트의 존재하 100℃에서 1시간 동안, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 50%와 반응시켜, 이의 분자 내에, 적어도 하나의 에폭시 그룹, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 알콕시 그룹을 함유하는 반응 생성물 ARP3을 생성하였다.

[0083] 정착 첨가제로서 ARP 대신에 ARP3을 사용하여, 실시예 11에 기재된 바와 같이 박리 피복 조성물을 제조하였다.

[0084] 비교예 C13

[0085] 정착 첨가제로서 ARP 대신에, 실시예 13의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체와 β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란의 중량비 50:50의 콜드 블렌드를 사용하여, 실시예 11에 기재된 바와 같이 박리 피복 조성물을 제조하였다.

[0086] 실시예 14

[0087] α , ω -히드록시-말단 실록산 및 α -히드록시- ω -메톡시-말단 실록산을 포함하는, 점도 20mm²/s의 실란올-말단 메틸비닐실록산 디메틸실록산 공중합체 45.5중량%, 칼륨 실란올레이트의 존재하 100℃에서 1시간 동안, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 45.5% 및 메틸비닐디메톡시실란 9%와 반응시켜, 이의 분자 내에, 적어도 하나의 에폭시 그룹, 적어도 하나의 알케닐 그룹 및 적어도 하나의 알콕시 그룹을 함유하는 반응 생성물 ARP4를 생성하였다.

[0088] 정착 첨가제로서 ARP 대신에 ARP4를 사용하여, 실시예 11에 기재된 바와 같이 박리 피복 조성물을 제조하였다.

[0089] 실시예 11에 기재된 바와 같이, 실시예 12 내지 14 및 비교예 12 및 13의 박리 피복 조성물을 PET 필름상에 피복하고, 경화시키고, 추출가능물을 시험하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다. 실시예 11에 기재된 바와 같이, 피복된 필름에 적층하고 에이징하고 정착력에 대해 시험하였으며, 이들 결과를 또한 표 5에 나타낸다.

표 5

[0090]

실시예 번호	추출가능물(%)	정착력 시험 결과
11	3.2	NNN
11	2.9	NNN
C12	2.6	GRO
C12	1.2	GRO
12	3.3	NNN
12	3.3	NNN
C13	2.9	GRO
C13	3.4	GRO
13	0.5	NNN
13	1.0	NNN
14	0.7	NNN
14	4.1	NNN