



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월15일

(11) 등록번호 10-1351815

(24) 등록일자 2014년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 183/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7002283

(22) 출원일자(국제) 2006년07월19일

심사청구일자 2011년07월05일

(85) 번역문제출일자 2008년01월28일

(65) 공개번호 10-2008-0031342

(43) 공개일자 2008년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/028205

(87) 국제공개번호 WO 2007/015944

국제공개일자 2007년02월08일

(30) 우선권주장

60/703,233 2005년07월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP07118537 A*

WO2003093369 A1*

JP2003327833 A

EP1221468 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200

(72) 발명자

크레이 스티븐 에드워드

영국 씨에프64 5티에이치 베일 오브 글러모건 설
리 마인헤드애비뉴 18

리치 데이비드 에이

영국 씨에프62 5에이엔 베일 오브 글러모건 배리
히올 그웬돌린더 워터프론트 2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 향상된 박리력 프로파일을 갖는 박리 피막 조성물

(57) 요 약

(A) 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 화합물; (B) 지방족 불포화, 하이드록시 판능기 또는 이들 둘의 혼합물을 함유하는 반응물과, 메틸수소 사이클로실록산의 백금 촉매된 결합 반응으로 제조되는, 문자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자(SiH)를 함유하는 환식 유기수소규소 가교결합 화합물; 및 (B1) 문자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물을 함유하는 조성물이 제공된다. 상기 조성물을 사용하여 (C) 백금족 금속 함유 촉매를 첨가하는 방법으로 박리 피막 조성물을 제조할 수 있다. 성분 (B)와 (B1)을 함유하는 박리 피막 조성물은, 오직 성분 (B)만 함유하는 박리 피막 조성물보다 우수한 경화성, 우수한 접착성 및 낮은 박리력을 갖는다.

(72) 발명자

하비마나 진 드 라 크로아

벨기에 베-7140 몰란벨츠 에비뉴 웨스트 처칠 16/4

반 도르트 폴 코넬리우스

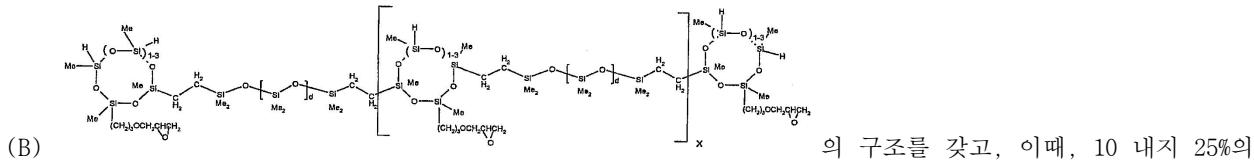
미국 미시간주 48657 샌포드 노쓰 레이크뷰 드라이

브 3051

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 유기규소 중합체;



SiH 그룹이 프로필글리시딜에테르 그룹으로 치환되었으며, x는 1 내지 5이고, d는 8이며, Me는 메틸인 환식 유기수소규소 가교결합 화합물; 및

(B1) 수소 말단차단된 폴리디메틸실록산, 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 수소 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 및 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소폴리실록산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물

을 포함하는 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

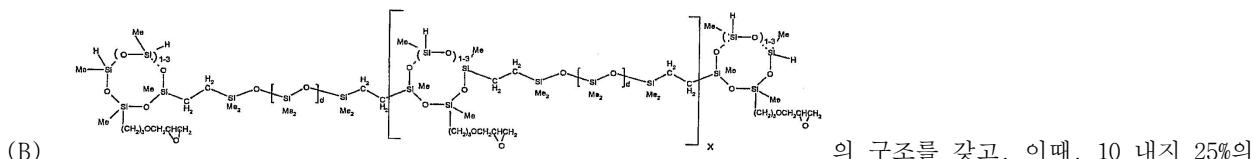
삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

(A) 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 유기규소 중합체;



SiH 그룹이 프로필글리시딜에테르 그룹으로 치환되었으며, x는 1 내지 5이고, d는 8이며, Me는 메틸인 환식 유기수소규소 가교결합 화합물;

(B1) 수소 말단차단된 폴리디메틸실록산, 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 수소 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 및 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소폴리실록산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물; 및

(C) 백금족 금속 함유 촉매

를 포함하는 박리 괴막(release coating) 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제6항에 있어서, 억제제, 육수명 연장제(bath life extender), 박리 개선제 및 용매로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는 박리 피막 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 없음

기술 분야

[0003] 본 발명은 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 화합물인 성분(A); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B1); 및 백금족 금속 함유 촉매인 성분(C)를 포함하는 피막 조성물에 관한 것이다. 다른 임의 성분도 포함될 수 있다. 성분(B)와 성분(B1)의 혼합물(B')을 함유하는 박리 피막(release coating) 조성물은, 오직 성분(B) 또는 성분(B1)만을 함유하는 박리 피막 조성물보다 우수한 경화성, 접착성 및 낮은 박리력(release force)의 조합을 갖는 향상된 박리 피막 조성물을 제공한다.

배경 기술

[0004] 실리콘 박리 피막은 상대적으로 비접착성 표면이 요구되는 용도에서 유용하다. 감압성(pressure sensitive) 접착 라벨용 후면지(backing paper)와 같은 단면 라이너는, 대개 라벨의 접착 특성에 영향을 미치지 않으면서 라벨을 일시적으로 유지시키는데 적용된다. 양면 전사 테이프용 인터리빙 페이퍼(interleaving paper)와 같은 양면 라이너는, 양면 자가 접착 테이프 또는 접착 필름의 보호 및 목적하는 권출(unwind) 특성을 보장하기 위하여 사용된다.

[0005] 단면 라이너와 같은 기재는, 실리콘 박리 피막 조성물을 기재 위에 도포하고 나서, 조성물을 열에 의해 개시되는 하이드로실릴화로 경화시키는 방법으로 피복한다.

[0006] 하이드로실릴화에 의해 경화되는 실리콘 박리 피막 조성물의 기본 성분은,

[0007] (i) 말단 및/또는 펜던트(pendant) 알케닐 그룹을 함유하는 선형 중합체 또는 분지된 중합체, 가장 통상적으로 말단 알케닐 그룹을 함유하는 선형 중합체일 수 있는, 알케닐화된 폴리디오가노실록산,

[0008] (ii) 알케닐화된 폴리디오가노실록산을 가교결합시키기 위하여 고안된 폴리유기수소실록산 가교결합제, 및

[0009] (iii) 가교결합 반응을 촉매하는 촉매이다.

[0010] 억제제(iv)를 포함하는 제4의 성분이 또한 상기 조성물에 종종 포함되는데, 이는 필수 경화 온도 미만에서 경화가 개시되는 것을 방지하기 위하여 고안된 것이다. 3개의 필수 성분 (i) 내지 (iii) 및 임의로 억제제(iv)로 이루어진 실리콘 박리 피막 조성물은 일반적으로 프리미엄(premium) 실리콘 박리 피막 조성물이라고 한다.

[0011] 이러한 실리콘 박리 피막으로부터의 박리력 수준을 조절하기 위하여, 당업계에서는 통상적으로 실리콘 박리 피막 조성물에 박리 개선제로서 공지된 또다른 첨가제를 함유시켰다. 박리 개선제는 통상적으로 프리미엄 실리콘 박리 피막 조성물에서 알케닐화된 폴리디오가노실록산(i)의 일정 비율을 대체한다.

[0012] 경화 용이성 (즉, 상대적으로 저온에서 경화 시간의 감소), 기재에 대한 피막의 고정(anchorage) 및 박리 성능과 같은 특성에 대하여, 실리콘 박리 피막 성능의 향상이 지속적으로 추구되고 있다. 특히 이러한 실리콘 박리 피막의 지속적인 개발이 필요한 한가지 요인은, 이러한 실리콘 박리 피막 조성물이 도포되고 경화된 기재(예: 종이, 다중피복된 크래프트지(polycoated kraft paper), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 폴리에스테르)가 사용되는 수가 계속해서 증가하고 있다는 것이다.

발명의 요약

[0014] 본 발명은 (A) 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 화합물; (B) 지방족 불포화, 하이드록시 관능기 또는 이들 둘의 혼합물을 함유하는 반응물과, 메틸수소 사이클로실록산의 백금 촉매된 결합 반응으로 제조되는, 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자(SiH)를 함유하는 환식 유기수소규소 가교결합 화합물; 및 (B1) 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 또한 (A) 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 화합물; (B) 지방족 불포화, 하이드록시 관능기 또는 이들 둘의 혼합물을 함유하는 반응물과, 메틸수소 사이클로실록산의 백금 촉매된 결합 반응으로 제조되는, 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자(SiH)를 함유하는 환식 유기수소규소 가교결합 화합물; (B1) 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물; 및 (C) 백금족 금속 함유 촉매를 포함하는 박리 피막 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 상기 특징 및 기타 특징은 상세한 설명을 고려함으로써 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명의 박리 피막 조성물의 필수 성분은, 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 화합물인 성분(A); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B1); 및 백금족 금속 함유 촉매인 성분(C)이다.

성분(A) - 지방족 불포화를 갖는 화합물

[0018] 본 발명에서 성분(A)로서 유용한 지방족 불포화를 갖는 적당한 화합물의 전체 목록 및 기술은, 지방족 불포화를 갖는 화합물에 관한 기술내용에 대해 본원에 참조로서 인용된 국제공개공보 제WO 03/093369호에 포함되어 있다. 국제공개공보 제WO 03/093369호에 언급된 바와 같이, 지방족 불포화를 갖는 이러한 화합물에는, 예를 들면, 모노-올레핀, 디올레핀, 사이클로-올레핀, 모노-알킨, 산소-함유 지방족 불포화 화합물, 환에 지방족 불포화를 함유하는 헤테로사이클릭 화합물, 지방족 불포화 화합물의 할로겐화된 유도체, 질소 치환기를 함유하는 불포화 화합물, 올레핀성 단량체 및 디엔으로부터 유도된 중합체, 모노-올레핀, 이소모노-올레핀 및 비닐 방향족 단량체의 중합체, 폴리디엔, 지방족 불포화를 갖는 할로겐화된 올레핀 중합체, 및 비닐 에테르 그룹, 아크릴레이트 그룹, 메타크릴레이트 그룹 및 에폭시 관능 그룹을 함유하는 중합체가 포함될 수 있다.

[0019] 통상적으로 규소 원자를 함유하는 화합물은, 즉 유기규소 화합물 및 규소 변형된 유기 화합물이다. 지방족 불포화 유기규소 화합물은, 실란, 실란-변형된 유기 중합체, 폴리실란, 실록산, 실라잔, 및 하이드로카빌 그룹(예: 알킬렌, 폴리알킬렌 또는 아릴렌 그룹)에 의해 함께 연결된 규소 원자를 함유하는 단량체성 및 중합체

성 물질로 이루어질 수 있다.

[0020] 본원에서 특히 유용한 유기규소 중합체 및 규소-변형된 유기 중합체의 예에는 트리메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸비닐실록산 공중합체, 비닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸비닐실록산 공중합체, 트리메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸헥세닐실록산 공중합체, 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸헥세닐실록산 공중합체, 비닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸헥세닐실록산 공중합체, 트리메틸실록시-말단 폴리메틸비닐실록산 중합체, 트리메틸실록시-말단 폴리메틸헥세닐실록산 중합체, 비닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산 중합체, 및 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산 중합체, 비닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-모노메틸실세스퀴옥산) 중합체, 비닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-비닐메틸실록산-메틸실세스퀴옥산) 공중합체; 트리메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-비닐메틸실록산-메틸실세스퀴옥산) 중합체, 헥세닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-모노메틸실세스퀴옥산) 중합체, 헥세닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-헥세닐메틸실록산-메틸실세스퀴옥산) 중합체, 부분적 및 완전한 비닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체, 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체, 트리메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-비닐메틸실록산-실리케이트) 공중합체 및 트리메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-헥세닐메틸실록산-실리케이트) 공중합체, 비닐실록시 또는 헥세닐실록시 말단 폴리(디메틸실록산-하이드로카빌) 공중합체), 비닐실록시 말단 또는 헥세닐실록시 말단 폴리(디메틸실록산-폴리옥시알킬렌) 블록 공중합체, 알케닐옥시디메틸실록시 말단 폴리이소부틸렌 및 알케닐옥시디메틸실록시 말단 폴리디메틸실록산-폴리이소부틸렌 블록 공중합체가 포함된다.

[0021] 성분(A) 화합물의 추가적인 예에는, 중합도(DP)가 25 내지 500이고, 25°C에서 점도가 50 내지 3,000 밀리파스칼-초(mPa.s)인, 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸헥세닐실록산 공중합체, 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산 중합체, 비닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산 중합체, 부분적으로 또는 완전히 비닐화되거나 헥세닐화된 디메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체, 및 비닐 또는 헥세닐디메틸실록시 말단 폴리(디메틸실록산-하이드로카빌) 공중합체가 포함된다.

[0022] 성분(A)는 통상적으로, 각각 DP가 50 내지 300이고 25°C에서 점도가 80 내지 1,000 mPa.s인, 헥세닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산-폴리메틸헥세닐실록산 공중합체, 비닐디메틸실록시-말단 폴리디메틸실록산 중합체, 및 부분적으로 또는 완전히 비닐화된 디메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체로부터 선택되는 화합물이다. 일반적으로, 고체의 총 중량 %에 따라 1 내지 99 중량부의 성분(A)가 박리 피막 조성물에서 사용되고, 대안으로 15 내지 99 중량부의 성분(A)가 사용된다.

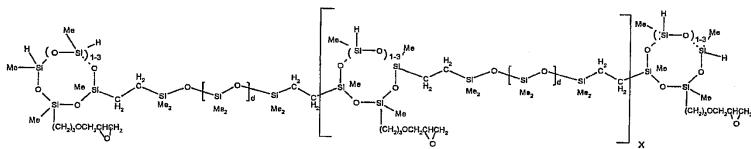
성분(B) - 환식 유기수소규소 가교결합 화합물

[0024] 성분(B)은 지방족 불포화, 하이드록시 관능기 또는 이를 들의 혼합물을 함유하는 반응물과, 메틸수소 사이클로실록산의 백금 촉매된 결합 반응으로 제조되는 환식 유기수소규소 화합물이다. 이러한 화합물 및 화합물을 제조하는 방법은, 환식 유기수소규소 가교결합 화합물에 관한 기술내용에 대해 본원에 참조로서 인용된 국제공개 공보 제WO 03/093349호(2003년 11월 13일)(본원에서 이후에 WO 03/093349로 언급됨)에 상세히 기술되어 있다.

[0025] 일단 초기 유기수소규소 화합물이 제조되면, 후속적으로 하이드로실릴화 또는 측합을 수행하여 SiH 결합 중 일부를 다른 종류의 그룹으로 치환시키거나 전환시킬 수도 있다. 따라서, 상기 방법은, 하나 이상의 지방족 불포화 또는 하이드록시 그룹을 갖는 하나 이상의 탄화수소, 산화탄화수소(oxyhydrocarbon) 또는 관능성 화합물을, 분자 당 하나 이상의 SiH 결합을 갖는 유기수소규소 화합물을 포함하는 반응 혼합물에 첨가함을 추가로 포함할 수 있다. 특정 %의 SiH 그룹이 탄화수소, 산화탄화수소 또는 관능 그룹으로 전환된, 분자 당 하나 이상의 SiH 결합을 갖는 유기수소규소 화합물을 포함하는 제2의 반응 혼합물이 형성된다. 이러한 후속 반응을 사용하는 경우, 통상적으로 5 내지 70%의 SiH 그룹이 탄화수소, 산화탄화수소 또는 관능 그룹으로 치환되거나 전환되고, 대안으로 5 내지 50%, 대안으로 10 내지 30%가 치환되거나 전환된다.

[0026] 이러한 후속 반응에 유용한 하나 이상의 지방족 불포화 또는 하이드록시 그룹을 갖는 하나 이상의 탄화수소, 산화탄화수소 또는 관능성 화합물의 예에는 지방족 불포화 또는 하이드록시 그룹을 함유하는 화합물이 포함된다. 통상적인 화합물에는 관능성 화합물, 예를 들어 알릴글리시딜 에테르; 비닐사이클로헥실에폭사이드; 알켄(예: 1-헥센, 1-옥텐 및 비닐사이클로헥센)과 같은 탄화수소 화합물; 및 1,5-헥사디엔과 같은 디엔; 및 알케닐옥시 그룹(예: 옥시부틸비닐에테르) 및 알키닐옥시 그룹(예: 프로파길옥시 및 헥시닐옥시)과 같은 산화탄화수소 그룹

을 함유하는 화합물이 포함된다. 성분(B)로서 유용한 화합물의 한가지 예가 아래에 제시되어 있고, 이 경우에 10%의 SiH 그룹이 프로필글리시딜에테르 그룹으로 치환되었으며, 여기서 x는 1 내지 5이고, d는 약 8이다.



[0027]

성분(B1) - 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물

[0029]

성분(B1)은 수소인 충분한 수의 그룹이 분자에 존재하여 수소로서 0.10 중량% 이상의 수소를 제공하는 $\equiv\text{SiH}$ 함유 하이드로겐실록산이다. 이러한 유기수소규소 화합물에는, 예를 들면, 선형 또는 분지된 비-환식 중합체 및 공중합체(예: 폴리알킬하이드로겐실록산 유체 및 폴리디알킬(알킬하이드로겐)실록산 공중합체)가 포함될 수 있다. 본 발명에서 성분(B1)로서 특히 유용한 화합물로는 수소 말단차단된 폴리디메틸실록산, 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 수소 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체, 및 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소폴리실록산이 있다. 특히 유용한 화합물로는 10 내지 100%의 $\equiv\text{SiH}$ 그룹을 함유하고 25°C에서 점도가 5 내지 1,000 mm²/s(센티스토크)인, 트리메틸실록시 말단차단된 폴리메틸수소실록산 또는 트리메틸실록시 말단차단된 메틸수소(디메틸)폴리실록산 공중합체가 있다. 이러한 조성물은 당업계에 공지되어 있고, 본 발명의 출원인인 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation, Midland, Michigan)과 같은 공급업자로부터 시판된다.

[0030]

성분(C) - 백금족 금속 함유 촉매

[0031]

성분(C)는 하이드로실릴화 반응에 통상적으로 사용되는 임의의 촉매일 수 있다. 통상적으로 사용되는 촉매는 백금족 금속 함유 촉매이다. 백금족은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금 및 이의 착물을 의미한다. 백금 함유 촉매는 백금 금속, 운반체(예: 실리카 겔 또는 목탄 분말) 상에 증착된 백금 금속, 또는 백금족 금속의 화합물 또는 착물일 수 있다. 백금 함유 촉매에는 6수화물 형태 또는 무수 형태의 염화백금산, 및/또는 염화백금산을 지방족 불포화 유기규소 화합물(예: 디비닐테트라메틸디실록산) 또는 알켄-백금-실릴 착물(예: (COD)Pt(SiMeCl₂)₂, 여기서 COD는 1,5-사이클로옥타디엔이고 Me는 메틸임)과 반응시킴을 포함하는 방법으로 수득되는 백금 함유 촉매가 포함된다.

[0032]

촉매의 적당량은 사용되는 특정 촉매에 따라 달라질 것이다. 백금 촉매는 2ppm 이상, 대안으로 5 내지 200ppm의 백금, 대안으로 박리 피막 조성물 중의 고체의 총 중량 %에 따라 5 내지 150 중량ppm의 백금을 제공하는데 충분한 양으로 존재해야 한다.

[0033]

성분(D) - 억제제

[0034]

본 발명의 박리 피막 조성물은 억제제(D)를 또한 포함할 수 있다. 임의 성분(D)은 백금족 금속 함유 촉매의 촉매 활성을 억제시키는데 사용되는 것으로 공지되어 있거나, 억제시키는데 사용될 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 본원에서 사용되는 억제제라는 용어는, 실온에서는 촉매의 활성을 저연시키지만, 상승된 온도에서는 촉매의 특성을 방해하지 않는 물질을 의미한다. 적당한 억제제의 예에는 에틸렌계 또는 방향족 불포화 아미드, 아세틸렌계 화합물, 실릴화된 아세틸렌계 화합물, 에틸렌계 불포화 이소시아네이트, 올레핀계 실록산, 불포화 탄화수소 모노에스테르 및 디에스테르, 공액 엔-인, 하이드로퍼옥사이드, 니트릴 및 디아지리딘이 포함된다.

[0035]

통상적인 억제제에는, 아세틸렌계 알콜, 예를 들면 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 2-에티닐-이소프로판올, 2-에티닐-부탄-2-올 및 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 실릴화된 아세틸렌계 알콜, 예를 들면 트리메틸(3,5-디메틸-1-헥신-3-옥시)실란, 디메틸-비스-(3-메틸-1-부탄-옥시)실란, 메틸비닐비스(3-메틸-1-부탄-3-옥시)실란 및 ((1,1-디메틸-2-프로피닐)옥시)트리메틸실란, 불포화 카복실릭 에스테르, 예를 들면 디알릴 말레이이트, 디메틸 말레이이트, 디에틸 푸마레이이트, 디알릴 푸마레이이트 및 비스-2-메톡시-1-메틸에틸말레이이트, 모노-옥틸말레이이트, 모노-이소옥틸말레이이트, 모노-알릴 말레이이트, 모노-메틸 말레이이트, 모노-에틸 푸마레이이트, 모노-알릴 푸마레이이트 및 2-메톡시-1-메틸에틸말레이이트; 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-에티닐사이클로헥센, 3-에틸-3-부텐-1-인 및 3-페닐-3-부텐-1-인, 비닐사이클로실록산 (예: 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산), 및 상기한 공액 엔-인과 상기한 비닐사이클로실록산의 혼합물이 포함된다. 통상적으로 억제제는 디알릴 말레이이트, 비스-2-메톡시-1-메틸에틸말레이이트, 1-에티닐-1-사이클로헥산을 및 3,5-디메틸-1-헥신-3-올이다. 사용되는 경우, 박리 피막 조성물 중의 고체의 총 중량 %에 따라, 0.03 내지 10 중량부의 억제제가 사용되고, 대안으로 0.03 내지 2 중량부의 억제제가 사용된다.

[0036] 성분(E) - 욕 수명 연장제(*bath life extender*)

본 발명의 박리 피막 조성물은 욕 수명 연장제(E)를 또한 포함할 수 있다. 임의 성분(E)를 실온에서 경화 반응을 자연시키는데 충분한 총량으로 첨가할 수 있다. 적당한 욕 수명 연장제의 예에는 하나 이상의 1급 또는 2급 알콜 그룹을 함유하는 화합물, 실온에서 물에 노출시키면 카복실산을 생성하는 화합물을 포함하는 카복실산, 사이클릭 에테르 및 물이 포함된다. 이 그룹에는 1급 및 2급 알콜; 디올 및 티올 (예: 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세린); 디올 및 티올의 부분 에테르 (예: 2-메톡시에탄올, 2-메톡시프로판올 및 2-메톡시이소프로판올); 테트라하이드로푸란; 물 및 미네랄산, 알칼리 및 염의 수성 용액이 포함된다. 10개 미만의 탄소 원자를 갖는 1급 및 2급 알콜은 통상적으로 본 발명의 박리 피막 조성물에 사용된다. 예로는 메탄올, 1-부탄올, 2-부탄올, 테트라데칸올 및 다른 알칸올, 예를 들면 에탄올, 노말- 및 이소-프로판올, 이소-부탄올, 및 노말-, 2-급- 및 이소-펜탄올, -헥산올, -헵탄올 및 -옥탄올; 벤질 알콜, 폐놀 및 다른 방향족 알콜, 예를 들면 메틸페닐카비놀 및 2-페닐에틸 알콜; 알릴 알콜 및 사이클로헥산올이 포함된다.

[0038] 본 박리 피막 조성물에 포함시키는 경우, 박리 피막 조성물 중의 고체의 총 중량 %에 따라 통상적으로 0.005 내지 10 중량부의 욕 수명 연장제(E)를 사용한다. 대안으로, 사용될 욕 수명 연장제의 양은 동일한 기준으로 0.005 내지 5 중량부, 대안으로 0.005 내지 1 중량부의 범위 내에 있다.

[0039] 성분(F) - 박리 개선제

본 발명의 박리 피막 조성물은 박리 개선제(F)를 또한 포함할 수 있다. 임의 성분(F)는 당업계에 공지된 임의의 박리 개선제일 수 있다. 일반적으로, 박리 개선제는 실리콘 수지를 포함하고, 다음의 성분으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 성분을 포함할 수 있다: (i) 알케닐화된 폴리디오가노실록산, (ii) 14 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 1급 알켄, 및 (iii) 10개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 분지된 알켄.

[0041] 실록산 수지는 $R_3^2 SiO_{1/2}$ 단위(M 단위로도 공지됨) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위로도 공지됨)로 필수적으로 이루어지고, 이때 각각의 R^2 는 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하고 지방족 불포화가 없는 일가 탄화수소 그룹, 또는 지방족 불포화를 갖는 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 일가 탄화수소 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 각각의 R^2 는 통상적으로 지방족 불포화가 없는 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 일가 탄화수소 그룹, 또는 하나 이상의 지방족 불포화를 갖는 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 일가 탄화수소 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.

[0042] $R_3^2 SiO_{1/2}$ 단위 대 $SiO_{4/2}$ 의 몰 비는 0.6:1 내지 4:1, 대안으로 0.6:1 내지 1.9:1, 대안으로 0.7:1 내지 1.6:1이다.

[0043] 알케닐화된 폴리디오가노실록산(i)은 통상적으로 말단 알케닐 그룹을 갖는 선형 중합체이다. 사용되는 각각의 1급 알켄(ii)는 도데센, 테트라데센 및 옥타데센과 같이 10 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 임의의 1급 알켄일 수 있다. 사용되는 각각의 분지된 알켄(iii)은 총 탄소 수가 10개 이상, 대안으로 20개 이상인 임의의 하나 이상의 적당한 분지된 알켄일 수 있다.

[0044] 박리 개선제는 일반적으로 5 내지 85 중량%, 대안으로 25 내지 85 중량%의 실록산 수지를 포함하고, 나머지는 하나 이상의 성분(i), (ii) 또는 (iii)이다. 임의이기는 하지만, 박리 피막 조성물 중에 사용되는 경우, 박리 피막 조성물 중의 고체의 총 중량 %에 따라, 5 내지 99 중량부의 박리 개선제를 첨가하는 것이 통상적이다.

[0045] 다른 성분(G)

본 발명의 박리 피막 조성물은, 백금족 금속 촉매된 유기규소 조성물에서 통상적으로 사용되는 다른 임의 성분, 예를 들면 강화 및 연장 총전재, 미스트(mist) 감소 첨가제, 고정 첨가제, 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소(halohydrocarbon) 용매, 착색제, 안정화제 및 접착-박리 개선제 (예: 비관능성 유체 또는 고무)를 추가로 포함할 수 있다.

본 발명의 박리 피막 조성물은, 박리 피막 조성물 중의 고체의 총 중량 %에 따라, 0.1 내지 99 중량부, 대안으로 70 내지 90 중량부의 용매를 또한 함유할 수 있다. 유용한 용매의 예에는 톨루엔, 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 이소프로판올 및 펩탄이 포함된다. 박리 피막은 용매가 통상적으로 물인 에멀젼으로서 도포될 수 있다.

[0048] 제조 및 용도

본 발명의 박리 피막 조성물은 스페츌러(spatula), 드립 롤러, 기계적 교반기, 3롤 밀(three roll mill), 시그마 블레이드 믹서(sigma blade mixer) 또는 2롤 밀(two roll mill)과 같은 임의의 적당한 혼합 수단을 사용하여 성분(A), (B), (B1) 및 (C), 및 임의의 성분을 임의의 순서로 균일하게 혼합하여 제조할 수 있다. 본 박리 피막 조성물은 다중 성분 내지 단일 성분 패키지를 포함하여 임의의 목적하는 패키지 조성물로 공급될 수 있다. 백금족 금속 함유 촉매 성분(C)를 성분(A), (B), (B1) 및 (D) 및 임의의 다른 임의의 성분의 존재 하에서 함께 혼합하는 것이 바람직하다.

2개 이상의 지방족 불포화를 갖는 하나 이상의 화합물인 성분(A); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B); 분자 당 하나 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물인 성분(B1); 및 백금족 금속 함유 촉매인 성분(C)를 혼합하여, 박리 피막을 제조하고 경화시킬 수 있다. 성분(C)는 반응을 촉매하는데 충분한 양으로 존재한다. 이어서, 성분(A) 내지 (C)의 혼합물을 기재의 표면 상에 피복한다. 피막 및 기재를 박리 피막을 경화시키는데 충분한 양으로, 열 또는 화학선 방사(actinic radiation)와 같은 에너지원에 노출시킨다. 이어서, 감압성 접착제를 박리 피막이 경화된 후 그 위에 도포할 수 있다.

화학선 방사는 자외선 광; 전자 광선 방사; 및 알파-, 베타-, 감마- 및 엑스-선을 의미한다. 열은 적외선 방사, 열기(hot air) 또는 마이크로파 방사를 의미한다. 화학선 방사는 종종 열을 동반하므로, 2개의 에너지원의 조합을 또한 본원에서 사용할 수 있다. 피복 과정은 스프레딩(spreading), 브러싱(brushing), 압출(extruding), 분무(spraying), 그라비어(gravure), 키스롤(kiss-roll) 또는 에어나이프(air-knife)와 같은 임의의 적당한 방법을 동반할 수 있다.

고체 기재는 종이, 폴리올레핀 필름 및 폴리올레핀-피복된 종이 또는 호일과 같은 연성(flexible) 쉬트 물질이고, 일반적으로 글라신(glassine) 종이 또는 슈퍼 캘린더 크래프트(SCK; Super Calendar Kraft) 종이와 같은 라이너 원료의 종이 또는 필름이다. 피복될 수 있는 다른 적당한 고체 기재에는 목재, 판지(cardboard) 및 면(cotton)과 같은 다른 셀룰로스계 물질; 알루미늄, 구리, 강 및 은과 같은 금속성 물질; 유리 및 석재와 같은 규산질 물질; 및 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리아크릴레이트와 같은 합성 중합체 물질이 포함된다. 고체 기재는 실질적으로 쉬트 유사 형태, 예를 들어 감압성 접착제용 박리성(peelable) 박리 라이너; 직물 또는 호일; 또는 실질적으로 3차원 형태일 수 있다. 실리콘 박리 피막 조성물을 기재 상에 피복한 후, 위에 언급한 바와 같이 가열하고/하거나 화학선 방사로 조사하여 액체 박리 피막을 경화시키고 기재에 접착시킨다.

종이, 폴리올레핀 필름 및 폴리올레핀-피복된 종이 또는 호일과 같은 연성 쉬트 물질을 실리콘 박리 피막 조성물의 얇은 피막으로 연속적인 방식으로 피복하고 나서, 피복된 물질을 가열하고/하거나 조사하여 신속히 실리콘 박리 피막을 경화시켜, 하나 이상의 표면에 박리 피막을 갖는 쉬트 유사 물질을 제조한다. 이어서, 박리 피막을 감압성 접착제와 직렬 방식으로 접촉시켜, 박리성, 박리가능한, 접착제/피막 경계면을 갖는 제품을 형성한다. 제조할 수 있는 제품에는 박리성 종이 또는 필름 원단(facestock) 후면지를 갖는 접착 라벨, 롤 형태의 접착 테이프, 및 박리가능한 용기 내에 포장된 접착제가 포함된다. 감압성 접착제는 아크릴 또는 고무와 같은 비-규소-계 유형, 또는 과산화물- 또는 백금-경화성 폴리디오가노실록산-계 접착제와 같은 규소-계 유형일 수 있다. 감압성 접착제 이외에 흑연 복합물, 아스팔트 또는 고무 중합체와 같은 접착 물질을 사용할 수 있다. 실리콘 박리 피막 조성물은 피막을 제조하는데 유용할 뿐만 아니라, 엘라스토머(elastomer), 접착제, 발포제 및

유체를 제조하는데 사용될 수 있다.

실시예

- [0054] 다음의 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위하여 제시되어 있다. 실시예에서 사용되고 표에 언급된 물질은 다음과 같다.
- [0055] 성분(A) - 지방족 불포화를 갖는 화합물 (규소 함유)
- [0056] 화합물 및 화합물의 제조 방법은, 본 발명과 동일한 양수인에게 양도된, 동시 계류증인 2004년 11월 18일자 미국 가출원 제60/629,257호에 상세히 기술되어 있다. 성분(A)로서 사용된 화합물에는 다음이 포함되었다:
- [0057] (i) 중합체 A - 25°C에서 점도가 300mm²/s(센티스토크)인 비닐디메틸실릴 말단 폴리디메틸실록산 중합체.
 - [0058] (ii) 중합체 B - 25°C에서 점도가 180mm²/s(센티스토크)인 비닐디메틸실릴 말단 폴리(디메틸실록산-실리케이트) 공중합체.
- [0059] 성분(B) - 환식 유기수소규소 가교결합 화합물
- [0060] 사이클릭 수소 관능성 실록산 및 화합물의 제조 방법은 앞서 언급한 WO 03/093369에 상세히 기술되어 있다. 성분(B)로서 사용된 화합물에는 다음이 포함되었다:
- [0061] (i) XLA - 글리시딜 에테르 측쇄를 함유하고 SiH 함량이 0.3% H인 사이클릭 수소 관능성 실록산.
- [0062] 성분(B1) - 선형 또는 분지된 비-환식 유기수소규소 가교결합 화합물
- [0063] 성분(B1)로서 사용된 화합물은 다음을 포함하는 선형 유기수소규소 화합물이었다:
- [0064] (i) XLB - 1.6% SiH를 함유하고 25°C에서 점도가 30mm²/s(센티스토크)인 폴리유기수소실록산 선형 단독중합체.
 - [0065] (ii) XLC - 1.5% SiH를 함유하고 25°C에서 점도가 10mm²/s(센티스토크)인 폴리유기수소실록산 선형 단독중합체.
 - [0066] (iii) XLD - 0.9% SiH를 함유하고 25°C에서 점도가 85mm²/s(센티스토크)인 디메틸실록시, 메틸수소 실록시 공중합체.
- [0067] 성분(B') - 성분(B)와 (B1)의 혼합물
- [0068] (i) XLE - XLA와 XLB의 1:1 혼합물.
 - [0069] (ii) XLF - XLA와 XLC의 1:1 혼합물.
 - [0070] (iii) XLG - XLA와 XLD의 3:1 혼합물.
 - [0071] (iv) XLH - XLA와 XLB의 3:7 혼합물.
- [0072] 성분(C) - 백금족 금속 함유 촉매
- [0073] 성분(C)는 알케닐화된 폴리디오가노실록산으로 칙화된 백금이었다.
- [0074] 성분(D) - 억제제

[0075] 성분(D)는 디알릴 말레이트였다.

[0076] 실시예 - 과정

[0077] 각각의 박리 피막 조성물을 Tervasaari Honey 글라신 종이[제조원: UPM-Kymmene, Helsinki, Finland] 또는 Rhinelander HPL02 SCK 종이[제조원: Wausau-Mosinee Paper Corporation, Rhinelander, Wisconsin] 위에, 블레이드 피복기를 사용하여 도포하였다. 각각의 실리콘 박리 피막 조성물은 성분(A), (B) 및/또는 (B1)을 함유하였다. 중합체(A)와 가교결합체(B) 또는 (B1)을 백금 촉매(C)와 함께 배합하였다. 당해 제형은 또한 억제제(D)로서 디알릴 말레이트를 함유하였다.

[0078] 박리 피막의 경화 특성을 경화 후 박리 피막 중의 추출가능물의 %를 측정하여 평가하였다. 이는 먼저 경화된 피막을 갖는 표준 크기 샘플 기재의 피막 중량을, Model Lab X 3000 X-선 형광 분광계[판매원: Oxford Instruments PLC, Oxon, United Kingdom]를 사용하여 x-선 형광에 의해 측정하여 수행하였다. 이어서, 피복된 샘플을 메틸 이소부틸 케톤의 용매 용액에 넣어, 피막 매트릭스에 가교결합되지 않았거나 기재에 접착되지 않은 임의의 비반응 실루산을 추출하였다. 예정된 시간 후, 샘플을 용매로부터 제거하고 건조시켜 중량을 재측정하였다. 내마찰성(ROR; Rub-Off Resistance)을, 페인트, 래커(lacquer), 잉크 및 피막을 포함하는 광범위한 물질의 세척능, 붓작업성(brushability) 및 마모 내성을 검사하도록 설계된, 시판되는 표준 마모 내성 검사기를 사용하여 기계적으로 측정하였다. 마모 내성은 검사 후 기재 상에 잔존하는 피막의 %로서 표현된다.

[0079] 박리 성능 검사를, 일주일 이상 시효경화(aging)시킨 적층(lamination)된 종이를 0.3 내지 300m/분으로 박리(delamination)시켜 수행하였다. 박리를, Model ZPE-1000 High Rate Peel Tester[판매원: Instrumentors, Inc., Strongsville, Ohio] 또는 Model LRX Low Peel Rate Tester[판매원: Lloyd Instruments Inc., Lloyd, Canada]를 사용하여 다양한 속도에서 측정하였다. 300m/분으로 박리시킨 결과를 표에 제시한다. 오직 환식 성분(B)만 함유하는 박리 피막 조성물에 비해, 환식 성분(B) 및 비-환식 성분(B1)을 함유하는 박리 피막 조성물을 사용하여 고속에서 낮은 박리력이 달성되었다는 것을 알 수 있다 (표 1 내지 4를 참조한다). 성분(B)와 (B1)의 혼합물을 사용하여 경화가 저하되지 않았고, 특히 상승된 온도 및 습도 조건 하에서 시효경화시킨 경우, 오직 성분(B1)만 사용한 경우 보다 고정이 향상되었다 (표 1 내지 4). 일반적으로, 표 1 내지 4에는, 본 발명에 따른 혼합물(B')의 성능 장점, 즉 환식 성분 단독보다, 계속적으로 우수한 고정 안정성을 제공하고, 빠른 경화를 제공하며, 높은 박리 속도에서 낮은 박리력을 제공한다는 것이 제시되어 있다.

표 1

[0080] 경화 속도, 고정 안정성 및 높은 박리 속도에서의 박리력에 대한 XLA와 XLB의 혼합의 영향. 모든 피막은 SiH:비닐 비가 1.6:1인 중합체 A, 억제제로서 디알릴 말레이트, 및 100ppm 백금 촉매를 사용하여 제형화하였다. 피막을 110°C에서 4초 동안 경화시켰다. 고정 안정성을 위하여 사용된 적층물은 습식 주조(wet-cast) V210 접착부여된(tackified) 아크릴성 에멀젼 접착제를 사용하여 제조하였다.

가교결합 조성물	경화 속도 추출가능물의 %, 110°C, 4초	Tervasaari 글라신 고정 안정성, 4일 동안 55°C, 상대습도 55%에서 시효경화시킨 적층물	V210 접착부여된 아크릴성 에멀젼, 300m/분에서의 박리력 (cN/25mm), 13일 시효경화 적층물
XLB	12	95	25
XLE	5	98	26
XLA	2	64	34

[0081] 표 1은 혼합물 XLE가 XLA 또는 XLB 단독 보다 전반적으로 우수한 성능을 제공한다는 것을 제시한다.

표 2

[0082] 경화 속도, 고정 안정성 및 높은 박리 속도에서의 박리력에 대한 XLA와 XLC의 혼합의 영향. 모든 피막은 SiH:비닐 비가 1.6:1인 중합체 A, 억제제로서 디알릴 말레이트, 및 100ppm 백금 촉매를 사용하여 제형화하였다. 피막을 110°C에서 4초 동안 경화시켰다. 고정 안정성을 위하여 사용된 적층물은 습식 주조 V210 접착부여된 아

크릴성 에멀젼 접착제를 사용하여 제조하였다.

가교결합 조성물	경화 속도, 추출가능물의 %, 110°C, 4초	Rhinelander HPL02 SCK 고정 안정성, 4일 동안 55°C, 상대습도 55%에서 시효경화시킨 적층물	V210 접착부여된 아크릴성 에멀 젼, 300m/분에서의 박리력 (cN/25mm), 13일 시효경화 적층물
XLC	11	76	30
XLF	4	86	27
XLA	2	80	34

[0083] 표 2는 혼합물 XLF가 XLA 또는 XLB 단독 보다 전반적으로 우수한 성능을 제공한다는 것을 제시한다.

표 3

[0084] 경화 속도, 고정 안정성 및 높은 박리 속도에서의 박리력에 대한 XLA와 XLD의 혼합의 영향. 모든 피막은 SiH: 비닐 비가 1.6:1인 중합체 A, 억제제로서 디알릴 말레이트, 및 100ppm 백금 촉매를 사용하여 제형화하였다. 피막을 110°C에서 4초 동안 경화시켰다. 고정 안정성을 위하여 사용된 적층물은 습식 주조 V210 접착부여된 아크릴성 에멀젼 접착제를 사용하여 제조하였다.

가교결합 조성물	경화 속도, 추출가능물의 % (110°C, 4초)	Tervasaari 글라신 고정 안정성, 4일 동안 55°C, 상대습도 55%에서 시효경화시킨 적층물	V210 접착부여된 아크릴성 에멀 젼, 300m/분에서의 박리력 (cN/25mm), 13일 시효경화 적층물
XLD	3	34	25
XLG	1	83	32
XLA	2	64	34

[0085] 표 3은 혼합물 XLG가 XLA 또는 XLD 단독 보다 전반적으로 우수한 성능을 제공한다는 것을 제시한다.

표 4

[0086] 경화 속도, 고정 안정성 및 높은 박리 속도에서의 박리력에 대한 XLA와 XLB의 혼합의 영향. 모든 피막은 SiH: 비닐 비가 1.6:1인 중합체 B, 억제제로서 디알릴 말레이트, 및 100ppm 백금 촉매를 사용하여 제형화하였다. 피막을 110°C에서 4초 동안 경화시켰다. 고정 안정성을 위하여 사용된 적층물은 습식 주조 V210 접착부여된 아크릴성 에멀젼 접착제를 사용하여 제조하였다.

가교결합 조성물	경화 속도, 추출가능물의 % (110°C, 6초)	Rhinelander HPL02 SCK 고정 안정성, 1일 동안 55°C, 상대습도 55%에서 시효경화시킨 적층물	V210 접착부여된 아크릴성 에멀 젼, 300m/분에서의 박리력 (cN/25mm), 13일 시효경화 적층물
XLB	4	31	25
XLH	3	83	27
XLA	2	12	44

[0087] 표 4는 혼합물 XLH가 XLA 또는 XLB 단독 보다 전반적으로 우수한 성능을 제공한다는 것을 제시한다.

[0088] 본 발명의 필수적인 특징으로부터 벗어나지 않으면서, 본원에서 기술된 화합물, 조성물 및 방법의 다른 변형물을 만들 수 있다. 본원에서 구체적으로 설명한 본 발명의 양태는 단지 대표적인 것이며, 첨부된 청구범위에서 정의된 범위를 제외하고 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.