

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5826826号
(P5826826)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 F 283/12 (2006. 01)	C O 8 F 283/12
C O 9 J 151/08 (2006. 01)	C O 9 J 151/08
C O 9 J 183/10 (2006. 01)	C O 9 J 183/10
C O 8 G 81/02 (2006. 01)	C O 8 G 81/02

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-506189 (P2013-506189)	(73) 特許権者	514056229
(86) (22) 出願日	平成23年4月15日 (2011. 4. 15)		ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2013-525543 (P2013-525543A)		ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(43) 公表日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)	(74) 代理人	100081422
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/032609		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開番号	W02011/133408	(74) 代理人	100084146
(87) 国際公開日	平成23年10月27日 (2011. 10. 27)		弁理士 山崎 宏
審査請求日	平成26年4月14日 (2014. 4. 14)	(74) 代理人	100103115
(31) 優先権主張番号	61/327, 141		弁理士 北原 康廣
(32) 優先日	平成22年4月23日 (2010. 4. 23)	(72) 発明者	リウ・ユシア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国08810ニュージャージ ー州デイトン、リバティ・ドライブ34番 最終頁に続く
早期審査対象出願			
前置審査			

(54) 【発明の名称】 シリコーン-アクリルコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーン - アクリルコポリマーを含有する接着剤であり、該シリコーン - アクリルコポリマーが、

(a) シリコーンポリマー；

(b) (i) アクリルモノマーとラジカル開始剤の混合物であって、少なくとも1種のアクリルモノマーは、シラン(メタ)アクリルモノマーおよび/またはシロキサン(メタ)アクリルマクロマーを含有する該混合物；または

(ii) シランまたはシロキサン官能基を含有するアクリルポリマー；および

(c) スクランプリング触媒

の反応生成物を含有しており、

(b) に対する (a) の割合が 50 : 1 ~ 1 : 50 であり、

該スクランプリング触媒が、- 6 以下または 1.5 以上の p K a 値を有し、

該スクランプリング触媒が、K O H、N a O H、L i O H、オルガノリチウム試薬、グリニャール試薬、メタンスルホン酸、酸性クレイ、酸性イオン交換樹脂およびそれらの混合物から成る群から選択され、

該シリコーン - アクリルコポリマーが、- S i - O - 結合を介して共有的に結合したシリコーンポリマーとアクリルポリマーを含有している

該接着剤。

【請求項 2】

10

20

シリコンポリマーが、ヒドロキシル官能基、アルコキシ官能基、ビニル官能基またはそれらの混合物で末端キャップされたオルガノジ置換ポリシロキサンである、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 3】

シラン（メタ）アクリルモノマーが、ジアルコキシシリル（メタ）アクリレート、トリアルコキシシリル（メタ）アクリレート、およびそれらの混合物から成る群から選択され、

シロキサン（メタ）アクリルマクロマーが、ポリジメチルシロキサンモノ（メタ）アクリレートである、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 4】

粘着付与剤、シリコン樹脂、可溶化剤、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴム、酸化防止剤、粘度改良剤、充填剤またはそれらの混合物を更に含有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の接着剤を含有する組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の接着剤を含有する物品。

【請求項 6】

シリコンポリマー、アクリルモノマーとラジカル開始剤の混合物またはアクリルポリマー、スクランプリング触媒、溶媒の混合、加熱および溶媒還流温度にて還流することを含む、請求項 1 に記載の接着剤のシリコン - アクリルコポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願は、2010年4月23日に出願された米国特許仮特許出願第61/327141号の利益を主張し、該出願の内容は参照することにより本願に組み込まれる。

【0002】

本発明は、シリコン - アクリルコポリマー、およびそれらのコポリマーを含有する組成物、ならびにそれらの最終用途に関する。

【背景技術】

【0003】

アクリル系ポリマーは、接着剤、コーティングおよびシーラントとして幅広く使用されている。なぜならば、それらは、比較的成本が低く、種々の異なる表面に対して良好に接着し、所望により、表面に対して接着性をもたらすのに処方できるからである。アクリル系ポリマーの欠点は、高温特性に乏しく、低温特性に乏しく、低い表面エネルギーを有する基板に対する接着ができず、および高い表面エネルギーを有する基板に対して過度の接着性をもたらすということである。

【0004】

シリコン系ポリマーは、接着剤、コーティングおよびシーラントとして、良好な高温特性および低温特性を共に示す。シリコン系ポリマーは、優れた化学的不活性と、電気絶縁特性、生物学的適合性および、低い表面エネルギー基板に対する接着性を有する。シリコン系ポリマーの主な欠点は、他の種類の技術と比べて、それらのコストが高いことである。他の制限は、必要とあれば、アクリル系ポリマーと比べて、より低い粘着性と限られた接着形成を示すことである。

【0005】

個々のシリコン接着剤とアクリルポリマーは異なった欠点を示し、それらは物理的に混合されハイブリッドポリマー系を形成し得るが、該ブレンドは、熱力学的に不安定であり、最終的に巨視的な相分離をもたらし、時間と共にブレンド特性を変化させ得る。

【0006】

この相反することに打ち勝つ試みが、WO 2007 / 145996 に記載されており、それは、複雑な家庭によりアクリルグラフト化シリコン接着剤を形成するものである。しかしながら、この複雑な方法は残存するモノマーの除去が困難であり、架橋度をうまく

10

20

30

40

50

制御できない。未形成のシリコンおよびアクリル成分が残存する場合、成分の残りが共有的にグラフト化したとしても、この未反応の成分は時間と共に相分離をもたらす。

【0007】

シリコンとアクリルの共有的なグラフト化は、シリコンポリマーとアクリルポリマーを反応させることにより形成されるが、シリコン樹脂は、ハイブリッドポリマー系の必要な形態である。残りのハイブリッドポリマー系は、中心領域としてシリコン樹脂を形成し、シリコンポリマーとアクリルは、該領域に付着する。ここで、残りのハイブリッドポリマー系は、格子型ポリマーを形成するのに中心領域としてシリコン樹脂を要求する。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際特許出願第2007/145996号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

先行技術に開示される欠点を有することなく、アクリル系およびシリコン系の技術のいずれの長所を示す接着剤、コーティングおよびシーラントが当該技術分野において要求されている。本発明は、この要求に対処する。

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

本発明は、Si-O-Si結合を介して、共有的に結合したシリコンポリマーとアクリルポリマーを含有する新規なシリコン-アクリルコポリマーを開示する。

【0011】

1実施態様は、-Si-O-結合を介して共有的に結合したシリコンポリマーとアクリルポリマーを含有するシリコンアクリルコポリマーに関し、この場合において、シリコンポリマーとアクリルモノマーの割合は50:1~1:50であり、アクリルポリマーは、少なくとも1種のシランまたはシロキサン官能基を含有する。

【0012】

更なる実施態様において、シリコンポリマー、少なくとも1種のアクリルモノマーがシラン(メタ)アクリルモノマーおよび/またはシロキサン(メタ)アクリルマクロマーを含有するアクリルモノマーの混合物、ラジカル開始剤、およびスクランプリング触媒(scrumbling catalyst)の反応生成物を含有するシリコン-アクリルコポリマーが開示され、この場合において、シリコンポリマーとアクリルモノマーの割合は、50:1~1:50である。

30

【0013】

別の実施態様において、シリコン-アクリルコポリマーは、シリコンポリマー、シランまたはシロキサン官能基を含有するアクリルポリマー、およびスクランプリング触媒の反応生成物を含有し、この場合において、シリコンポリマーとアクリルモノマーの割合は、50:1~1:50である。

40

【0014】

別の実施態様は、ラジカル開始剤と溶媒の存在下、シラン(メタ)アクリルモノマーおよび/またはシロキサン(メタ)アクリルマクロマーを反応させて、アクリルプレポリマーを形成する工程と、溶媒中でシリコンポリマーおよびスクランプリング触媒を添加し、その後溶媒を除去する工程を含むシリコン-アクリルコポリマーの製造法を開示する。

【0015】

更なる実施態様において、スクランプリング触媒および溶媒の存在下、シリコンポリマーを、少なくとも1種のシランおよび/またはシロキサン官能基を含有するアクリルポリマーを反応させることにより、シリコン-アクリルコポリマーが製造される。

50

【 0 0 1 6 】

別の実施態様は、シリコーン - アクリルコポリマーを含有する組成物に関する。

【 0 0 1 7 】

別の実施態様は、シリコーン - アクリルコポリマーを含有する物品に関する。該物品ア
ー、溶液接着剤、水性接着剤またはホットメルト接着剤へと形成できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】図 1 は、シリコーンポリマー（・・・）、アクリルポリマー（---）およびシリ
コーン - アクリルコポリマー（-）のクロマトグラムである。

【図 2】図 2 は、（ 1 ） M Q 樹脂（---）を有するシリコーン - アクリルコポリマー、お
よび（ 2 ）シリコーンポリマー、アクリルポリマーおよび M Q 樹脂（-）から製造される
接着剤の G P C クロマトグラムである。

【図 3】図 3 は、M Q 樹脂を有するシリコーン - アクリルコポリマーから製造される接着
剤（左、透明溶液）、およびシリコーンポリマー、アクリルポリマーおよび M Q 樹脂から
製造される接着剤（右、不透明な溶液）の写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

重量パーセントは、他に記載のない限り、乾燥重量パーセントを意味する。

【 0 0 2 0 】

本発明は、S i - O - S i 結合を介して、共有的に結合したシリコーンポリマーとアク
リルポリマーを含有するシリコーン - アクリルコポリマーを提供し、該アクリルポリマー
は、少なくとも 1 種のシラン（メタ）アクリルモノマーおよび / またはシロキサン（メタ
）アクリルマクロマーを含有し、コポリマーは、S i - O - S i 結合を介して共有的に結
合したシリコーンポリマーとアクリルポリマーを含有する。

【 0 0 2 1 】

コポリマーは、シリコーンポリマーと、少なくとも 1 種のシラン（メタ）アクリルモノ
マーおよび / またはシロキサン（メタ）アクリルマクロマーを含有するアクリルモノマ
ーの混合物と、ラジカル開始剤およびスクランプリング触媒の混合物を反応させることによ
り調製され。アクリルモノマーに対するシリコーンポリマーの割合は、5 0 : 1 ~ 1 : 5
0 である。

【 0 0 2 2 】

また、コポリマーは、スクランプリング触媒を用いて、シリコーンポリマーと、少な
くとも 1 種のシラン（メタ）アクリルモノマーおよび / またはシロキサン（メタ）アクリ
ルマクロマーを含有するアクリルポリマーの混合物を反応させることにより調製される。
アクリルモノマーに対するシリコーンポリマーの割合は、5 0 : 1 ~ 1 : 5 0 である。

【 0 0 2 3 】

本発明の実施に使用できる有用なシリコーンポリマーは、オルガノ置換ポリシロキサン
を含有するシリコーンポリマーを含む。ジオルガノ置換基は、例えば、ジメチル、メチル
ビニル、メチルフェニル、ジフェニル、メチルエチルおよび 3, 3, 3 - トリフルオロプロ
ピルを含む。1 実施態様において、ジオルガノ置換基は、全てジメチル置換基である。シリ
コーンポリマーは、一般的に、官能基、例えばヒドロキシル、アルコキシル、水酸化物
、ビニル官能基などの基で末端キャップされる。1 実施態様において、末端キャップ官能
基は、ヒドロキシル基、アルコキシ官能基、水酸化物官能基、ビニル官能基またはそれら
の混合物である。ポリジオルガノシロキサンの分子量は、一般的に、約 1 0 0 ~ 2 0 0 0
0 0 0、好ましくは約 2 0 0 0 0 ~ 約 1 5 0 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 2 4 】

本発明によるアクリルモノマーは、少なくとも 1 種のシラン（メタ）アクリルモノマー
および / またはシロキサン（メタ）アクリルマクロマーを含む。

【 0 0 2 5 】

シラン（メタ）アクリルモノマーの例には、トリアルコキシシリル（メタ）アクリレー

10

20

30

40

50

ト、ジアルコキシシリル(メタ)アクリレート等が含まれる。シラン(メタ)アクリルモノマーは、一般的に、アクリルポリマーの総重量のうち、0.2~50重量%の量で使用され、より好ましくは、シラン(メタ)アクリルモノマー量は、アクリルポリマーの約1.0~約10%の範囲である。

【0026】

シロキサン(メタ)アクリルマクロマーの例は、ポリジメチルシロキサンモノ(メタ)アクリレート、例えば、トリアルコキシシリル(メタ)アクリレート、ジアルコキシシリル(メタ)アクリレートまたはメタクリレートである、好ましいシロキサン(メタ)アクリルマクロマーは、トリメトキシシリルおよびジメトキシメチルシリル官能アクリレートまたはメタクリレートである。このようなモノマーの例は、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。シロキサン(メタ)アクリルマクロマーは、アクリルモノマーの総重量に基づき約0.2~50重量パーセントの含有量で存在する。

【0027】

他のアクリルモノマーは、アルキル(メタ)アクリレートモノマーの群から選択される。本発明の実施に使用できる好ましいアルキル(メタ)アクリレートは、アルキル基中に約18個以下の炭素原子、好ましくはアルキル基中に1個~約12個の炭素原子を有する。これらおアクリルポリマー成分は、低いガラス転移温度(T_g)のアルキルアクリレートモノマーを含有する。低T_gモノマーは、約0よりも低いホモポリマーT_gを有するものである。本発明において使用される、好ましい低T_gアルキルアクリレートは、アルキル基中に約4~約10個の炭素原子を有し、ブチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、t-オクチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレートおよびアクリル酸およびヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレート、それらの異性体、およびそれらの組合せを含む。特に好ましくは、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびイソオクチルアクリレートである。

【0028】

低T_gアクリルモノマーは、好ましくは(ただし、これらに限定されない)、アクリルポリマーの総モノマー重量に基づき約40重量%よりも多い量で存在する。

【0029】

アクリルポリマー成分は、更に、高いガラス転移温度を有する(メタ)アクリレートモノマーを更に含有してもよい。限定されない例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびイソブチルメタクリレートを含む。モノマーの選択は、接着特性、他の接着剤マトリックス成分との相溶性、薬剤相溶性などを考慮して決定されることが、当業者によって理解されるであろう。したがって、モノマーT_gは、任意の具体的なポリマー設計において考慮される数あるうちの変数に過ぎない。

【0030】

有用なアクリルモノマーは、窒素含有化合物、特に、N-置換アクリルアミド、またはメタクリルアミドであってもよい。例は、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ターシャリーオクチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ターシャリーブチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、シアノエチルアクリレート、N-ビニルアセトアミドおよびN-ビニルホルムアミドを含む。

【0031】

有用なアクリルモノマーは、また、1種以上のヒドロキシル含有官能モノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよび/またはヒドロキシプロピルメタアクリレート等からなる群から選択できる。このようなヒドロキシ官能モノマーは、一般に、アクリルポリマーの総モノマー重量に基づき、約40重量%以下、より一般的には約0.5~約10重量%の量で使用される。

【 0 0 3 2 】

所望であれば、有用なアクリルモノマーは、カルボン酸官能化モノマーから成る群から選択できる。有用なカルボン酸は、好ましくは約 3 から約 6 個の炭素原子を含有し、とりわけ、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、 γ -カルボキシエチルアクリレートなどを含む。アクリル酸が特に好ましい。このようなカルボキシ官能モノマーは、一般に、アクリルポリマーの総モノマー重量に基づき、25 重量%以下、より一般的には約 0.5 ~ 約 10 重量%の量で使用される。

【 0 0 3 3 】

コモノマーは、アクリルモノマーに添加され得る。有用なコモノマーは、ビニルアセテート、スチレン、アルキルジ(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレートおよびアリルグリシジルエーテル、ならびにマクロマー、例えば、ポリ(スチリル)メタクリレートを含む。

10

【 0 0 3 4 】

ラジカル開始剤は、アクリルモノマーと共に添加され、アクリルプレポリマーを形成する。具体的な重合方法は実施例に記載されているが、本発明のアクリルポリマー成分は、当業者に既知の常套の重合法により調製できる。これらの方法(ただし、これらに限定されない)は、溶液重合、懸濁重合、塊状重合および乳化重合を含む。本発明における実施において、残存モノマーを減少させるか、または溶液レベルおよび/または他の揮発性物質を除去もしくは減少させるのに、既知であり当該技術分野において常套である以下の重合法を用いることも有利である。接着剤は、有機溶液、水性分散液または溶融体から施され得る。

20

【 0 0 3 5 】

アクリルプレポリマーは、上述のようにして形成されてもよく、またはアクリルポリマーは、シリコーン-アクリルコポリマーを形成するのに直接使用してもよい。本発明におけるアクリルポリマーは、少なくともアルコキシシリル官能モノマーおよび/またはポリシロキサン含有マクロマーを含有する。ポリシロキサン含有マクロマーの例は、ポリジメチルシロキサンモノアクリレートまたはモノメタクリレートを含む。

【 0 0 3 6 】

ポリシロキサン含有(メタ)アクリルマクロマーは、一般的に、アクリルポリマーの 0.2 ~ 50 重量%、より好ましくは、1 ~ 15 重量%の量で使用される。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の実施において有利に使用できる他のアクリルポリマーは、末端キャップされたアルコキシシリル官能基またはポリシロキサン-ブロック化または-グラフト化コポリマーを含有するアクリルポリマーである。末端キャップされたアルコキシシリル官能基の例は、トリアルコキシシリル、ジアルコキシシリル官能基である。好ましい、末端キャップされたアルコキシシリル官能基は、トリメトキシシリル、ジメトキシメチルシリル、トリエトキシシリルおよび/またはジエトキシメチルシリル官能基である。このようなポリマーの例は、MS ポリマー(カネカ)である。ブロックコポリマーもまた有用である。ポリシロキサンプロックコポリマーの例は、ポリジメチルシロキサン-アクリルブロックコポリマーである。シロキサンプロックの好ましい量は、ブロックポリマー全体の 10 ~ 50 重量パーセントである。

40

【 0 0 3 8 】

本発明の実施において有利に使用できる 1 つのアクリルポリマー成分は、約 90 ~ 約 99.5 重量%の 2-エチルヘキシルアクリレート、および約 0.5 ~ 10 重量%のジメトキシメチルシリルメタクリレートを含むアクリルポリマーである。

【 0 0 3 9 】

約 0.2 重量%よりも多いアルコキシシリル官能モノマーを含有するポリマーは、本発明における接着剤組成物に特に適しており、また、基材物質、例えば紙、布またはプラスチックフィルムなどに接着剤または接着剤組成物を施すことにより、接着剤製品、例えば、接着テープおよび接着シートなどの製造においても使用できる。

50

【 0 0 4 0 】

シリコンポリマーとアクリルモノマーおよび／またはポリマーの割合は、50：1～1：50である。

【 0 0 4 1 】

1つの好ましい重合法は、ラジカル開始剤、溶媒およびシリコンポリマーの存在下、アクリルモノマーの重合を開始することによりシリコンアクリルコポリマー形成することである。ラジカル重合の終端に、同じ反応容器中に、スクランブリング触媒を導入して、アクリルポリマーをシリコンポリマーと反応させ、コポリマーを製造する。アクリルポリマー骨格に組み込まれた、アルコキシシリル官能モノマーは、シリコンポリマーの末端キャップOH官能基と縮合反応し、動的な-Si-O-Si-結合亀裂と素早く再平衡し、水/水分および強酸または塩基触媒の存在下で再構成される。この工程は、「スクランブリング反応」と称される。なぜならば、それは、2つの本質的に混合しないポリマー（シリコンポリマーおよびアクリルポリマー）を完全に混合させるからである。アクリルポリマーのアルコキシシリル官能基は、スクランブリング反応からの触媒および水/水分の存在下、自己架橋反応を受ける。

10

【 0 0 4 2 】

別の好ましい重合法において、スクランブリング触媒は、コポリマーを製造するための同じ反応容器中のシリコンポリマーおよびアクリルポリマーへ導入される。再び、スクランブリング反応が生じ、その結果コポリマーがもたらされる。

【 0 0 4 3 】

有用なスクランブリング触媒は、-6以下のpKa値または15以上のpKa値を有する。

20

【 0 0 4 4 】

スクランブリング触媒の例は、KOH、NaOH、LiOH、オルガノリチウム試薬、グリニャール試薬、メタンスルホン酸、硫酸、酸性クレー、酸性イオン交換樹脂およびそれらの混合物である。触媒の他の例は、スズ、チタン、アルミニウム、ビスマス等の金属の有機金属塩である。上記触媒の1種以上の組合せも使用できる。

【 0 0 4 5 】

スクランブリング反応は、室温、1つの好ましい方法は、50～160℃にて加熱することを有する各反応をもたす。スクランブリング工程に関する好ましい温度は、100～150℃である。スクランブリング反応は、好ましくは少なくとも、副生成物（例えば、水、アルコールおよび二酸化炭素）濃度の発生速度が実質的に移動するまで進行させる。加熱は、所望の物理的特性、例えば粘度、溶液の透明さ、および接着値が得られるまで継続される。一般的に、各工程の混合物は約1～24時間反応に付される。

30

【 0 0 4 6 】

好ましい溶媒または共溶媒は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、テトラヒドロフラン、アセチアセテート、メチルエチルケトン、水およびそれらの混合物から成る群から選択される。

【 0 0 4 7 】

別の実施態様は、シリコン-アクリルコポリマーを含有する組成物に関する。シリコン-アクリルコポリマーは、溶液接着剤、エマルジョン接着剤およびホットメルト接着剤を含む種々の接着剤内に配合されてもよい。更なる成分は、所望の特性を形成するためにシリコン-アクリルコポリマーへ添加され得る。

40

【 0 0 4 8 】

シリコン-アクリルコポリマーは、付加的な成分と混合され、接着剤、コーティング、シーラントなどの組成物を形成してもよい。付加的な成分は、組成物の所望の特使絵を更に増加または減少させるために本発明のコポリマーと混合され得る。このような成分は、シリコン樹脂、増粘剤、可溶化剤、添加剤、酸化防止剤、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴム粘度改良剤、充填剤などを含む。

【 0 0 4 9 】

50

本発明の実施において使用できる有用なシリコン樹脂成分は、0.05～5重量パーセントのシリコン結合ヒドロキシル基を含有するシリコン樹脂および1モルあたり、各 $\text{SiO}_{4/2}$ に対して0.5～1.5 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位の割合で、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ のトリオルガノシロキシ単位および $\text{SiO}_{4/2}$ のテトラ官能シロキシル単位を含有するシリコン樹脂を含む。

【0050】

シリコン樹脂は、固体形態、またはトルエン、キシレンまたはヘプテンなどとの溶液形態で、シリコンアクリルコポリマーと混合され得る。シリコン樹脂の好ましい有機R基は、メチル、ヒドロキシル、ビニル、フェニル、(メタ)アクリルオキシおよびそれらの混合物である。1つの好ましいR基は、メチル基である。樹脂は、 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2$ 、 MeViPhSiOSiPhViMe 、 $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ 、またはトリオルガノシラン、例えば、 Me_3SiCl 、 Me_2ViSiCl 、または MeViPhSiCl で更に処理され、シリコン樹脂中のOHの量を低減させてもよい。

【0051】

本発明のコポリマーにシリコン樹脂を添加することは、コポリマーに形成されていないシリコンポリマーとアクリルポリマーへシリコン樹脂を添加する場合よりも、異なる組成物を生じさせる。あらゆる理論に拘束されるわけではないが、コポリマーに形成されていない組成物において、シリコン樹脂は、シリコン樹脂とアクリルポリマーを架橋する中心領域を形成する。これらの組成物は、熱力学的に不安定であり、時間とともに微視的な、または巨視的な相分離を最終的にもたらず。コポリマーを用いて製造される組成物は、シリコンポリマーの反応部位はすでにアクリルモノマー/ポリマーと反応しており、このため、シリコン樹脂は、本発明によるハイブリッド接着剤中のアクリルポリマーおよびシリコンポリマーに連結する架橋位置または中心領域を形成しない。

【0052】

シリコンアクリルコポリマーへのシリコン樹脂の添加は、「増粘反応」と考えられ、増粘触媒の存在下で行われる。

この増粘反応に関する増粘触媒の例は、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、炭酸アンモニウム、 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ 、メタンスルホン酸、硫酸、酸性クレー、酸性Amberlyst(登録商標)イオン交換樹脂(ロームアンドハース)、 KOH 、 NaOH 、 LiOH 、 $n\text{-BuLi}$ およびそれらの混合物である。増粘反応は室温で行ってもよいが、1つの好ましい方法は、50～160℃にて加熱して反応を行うことである。増粘工程における好ましい温度は、40～150℃の間である。

【0053】

増粘反応は、好ましくは、副生成物(例えば、水、アルコールおよび二酸化炭素)濃度の発生速度が実質的に移動するまで進行させる。加熱は、所望の物理的特性、例えば粘度、溶液の透明さ、および接着値が得られるまで継続される。一般的に、各工程の混合物は約1～24時間反応に付される。反応の増粘工程が終了した際、得られる組成物の固形分は、溶媒を添加または除去することにより調製できる。

【0054】

適当な粘着付与剤は、当該技術分野において既知のものであり、以下のものを含む：(1)脂肪族炭化水素；(2)混合した脂肪族および芳香族炭化水素；(3)芳香族炭化水素；(4)置換芳香族炭化水素；(5)水素化エステル；(6)ポリテルペン；(7)鉱物油；および(8)ウッドレジンまたはロジンおよびそれらの水素化形態。粘着付与剤の有用な濃度は、一般的に、総組成物の重量に基づき、約1重量%～約30重量%である。

【0055】

本発明におけるこれらのコポリマーはまた、付加的なポリマーと混合され所望の特性を向上させてもよい。混合に有用なポリマーの例(ただし、これらに限定されない)は、他のアクリレート、ポリシロキサン、ポリイソブチレン、ポリエステル、PPO、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン性ブロックポリマーなどである。スチレン性ブロック

コポリマーの例（ただし、これらに限定されない）は、スチレン - イソプレン - スチレンブロックコポリマー（S I S）、スチレン - ブタジエン - スチレンコポリマー（S B S）、スチレン - エチレンブテン - スチレンコポリマー（S E B S）およびそれらに類似のブロックである。

【0056】

本発明の組成物は、当業者に既知の別の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤（ただし、これらに限定されない）は、顔料、充填剤、蛍光添加剤、流動および平滑化添加剤、湿潤剤、界面活性剤、脱泡剤、レオロジー改良剤、浸透向上剤、安定剤、および酸化防止剤を含む。

【0057】

酸化防止剤は、単独でまたは組み合わせて添加して、接着剤組成物を調製する間および使用する間に成分を分解から保護してもよく、長期間に亘る安定性を向上させてもよい。一般的に、接着剤組成物中に、約1重量%以下の酸化防止剤を含んでもよく、通常、約0.1%～約0.5重量%である。

【0058】

付加的なポリマーは、シリコンアクリルコポリマーと更に混合されてもよい。このようなポリマーの例は、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴムなどを含む。

【実施例】

【0059】

例1

20.0gのブチルアクリレート、5.0gのメチルメタクリレート、0.5gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、40.8gのシリコンポリマー（Wacker Elastomer 80N）、0.05gのVazo-67（2,2'-アゾジ（2-メチルブチロ）トリル）および50.0gのキシレンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、500mlの4つ首丸底フラスコへ、導入した。

該初期チャージは、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、30gのキシレンと0.3gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.1gのKOH（水中で1.0N）を添加し、混合物を、4時間還流させながら攪拌した。保持期間の終端にて、内容物を室温まで冷却し、ポリマー溶液を放出した。キシレンを、真空下でロータリーエバポレーションにより除去し、ヘプタンを添加して、固形分を50%にした。

【0060】

例2

98.0gの2-EHA、2.0gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、400.0gのシリコンポリマー（Wacker Elastomer 80N）、0.07gのVazo-67、および650.0gのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、2lの4つ首丸底フラスコへ、導入した。

該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、50gのヘプタンおよび0.5gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.2gのKOH（水中で1.0N）を添加し、混合物を、4時間還流させながら攪拌した。保持期間の終端にて、内容物を室温まで冷却し、ポリマー溶液を放出した。ヘプタンの一部を、真空下でロータリーエバポレーションにより除去し、固形分を50%にした。

【0061】

例3

20.0gの2-EHA、5.0gのメチルアクリレート、0.5gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、0.05gのVazo-67、および50.0gのキシレンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐

10

20

30

40

50

々に添加する漏斗を備える、500 mLの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、30 gのキシレンと0.3 gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.1 gのKOH（水中で1.0 N）および40.8 gのシリコンポリマー（Wacker Elastomer 80 N）を添加し、混合物を、4時間還流させながら攪拌した。保持期間の終端にて、内容物を室温まで冷却し、ポリマー溶液を放出した。キシレンを、真空下でロータリーエバポレーションにより除去し、ヘプタンを添加して、固形分を50%にした。

【0062】

例4

98.0 gの2-EHA、2.0 gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、0.07 gのVazo-67、および1.0 Lのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、2 Lの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、50 gのヘプタンおよび0.5 gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.2 gのKOH（水中で1.0 N）および400.0 gのシリコンポリマー（Wacker Elastomer 80 N）を添加し、混合物を、4時間還流させながら攪拌した。保持期間の終端にて、内容物を室温まで冷却し、ポリマー溶液を放出した。いくつかのヘプタンを、真空下でロータリーエバポレーションにより除去し、固形分を50%にした。

【0063】

例5

98.0 gの2-EHA、2.0 gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、0.07 gのVazo-67、および80.0 gのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、500 mLの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、20 gのヘプタンおよび0.5 gのVazo-67を、2時間に亘り添加した。添加の終端にて、内容物を2時間還流させながら攪拌した。保持期間の終端にて、内容物を室温まで冷却し、ポリマー溶液を放出した。ヘプタンを添加し、固形分を50%とした。

【0064】

例6

例2からのシリコン-アクリルコポリマー（50 g）、メチルMQ樹脂（20 g）、触媒（ NH_4 ） CO_3 （0.5 g）およびヘプタン（30 g）から成る混合物を60 にて2時間攪拌した。その後、ゆっくりと窒素ガスを流しながら、2時間、ヘプタンが還流するまで反応混合物を加熱した。

ヘキサメチルジシリザン（2.0 g）を添加し、反応を、2時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【0065】

例7

例2からのシリコン-アクリルコポリマー（50 g）、メチルMQ樹脂（20 g）、触媒（ NH_4 ）OH（aq）（30%、 NH_3 、0.2 g）、およびヘプタン（30 g）から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、3時間還流させながら攪拌した。ヘキサメチルジシリザン（2.0 g）を添加し、反応を、2時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【0066】

例8

例1からのシリコン-アクリルコポリマー（50 g）、メチルMQ樹脂（20 g）、触媒KOH（aq）（0.1 g）およびヘプタン（200 g）から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、3時間100 にて攪拌した。ヘキサメチルジシリザン（2.0 g）を添加し、反応を、2時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガ

10

20

30

40

50

ラス瓶に充填した。

【 0 0 6 7 】

例 9

例 3 からのシリコン-アクリルコポリマー (5 0 g)、メチルMQ樹脂 (2 0 g)、触媒 KOH (a q) (0 . 1 g) およびヘプタン (3 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、3 時間 1 0 0 にて攪拌した。ヘキサメチルジシリザン (2 . 0 g) を添加し、反応を、2 時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【 0 0 6 8 】

例 1 0

例 4 からのシリコン-アクリルコポリマー (5 0 g)、メチルMQ樹脂 (2 0 g)、触媒 (NH₄) OH (a q) (3 0 %、NH₃、0 . 2 g)、およびヘプタン (3 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、3 時間還流させながら攪拌した。ヘキサメチルジシリザン (2 . 0 g) を添加し、反応を、2 時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【 0 0 6 9 】

例 1 1

例 5 からのアクリルコポリマー (5 0 g)、シリコンポリマー (W a c k e r E l a s t o m e r 8 0 N、5 0 g)、触媒 KOH (水中で 1 . 0 N) (0 . 2 g)、およびヘプタン (3 0 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、4 時間還流させながら攪拌した。次いで、メチルMQ樹脂 (5 0 g) および KOH (a q) (水中で 1 . 0 N) (0 . 1 g) を添加し、混合物を 2 時間還流させながら攪拌した。酢酸 (0 . 0 3 g) を添加し、混合物を 0 . 5 時間還流させながら混合した。(NH₄) OH (a q) (3 0 %、NH₃、0 . 0 5 g) を添加し、混合物を 0 . 5 時間還流させながら混合した。ヘキサメチルジシリザン (2 . 0 g) を添加し、反応を、1 時間還流させながら継続した。ロータリーエバポレーションによりヘプタン溶媒を除去し、得られたホットメルト接着剤をガラス瓶に充填した。

【 0 0 7 0 】

例 1 2

例 5 からのアクリルコポリマー (5 0 g)、シリコンポリマー (W a c k e r E l a s t o m e r 8 0 N、5 0 g)、触媒 KOH (水中で 1 . 0 N) (0 . 2 g)、およびヘプタン (3 0 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、4 時間還流させながら攪拌した。酢酸 (0 . 0 3 g) を添加し、混合物を 0 . 5 時間還流させながら混合した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【 0 0 7 1 】

例 1 3 : 比較例

例 5 からのアクリルコポリマー (5 0 g)、シリコンポリマー (W a c k e r E l a s t o m e r 8 0 N、5 0 g)、メチルMQ樹脂 (5 0 g)、触媒 KOH (a q) (水中で 1 . 0 N) (0 . 2 g)、およびヘプタン (3 0 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、4 時間還流させながら攪拌した。酢酸 (0 . 0 3 g) を添加し、混合物を 0 . 5 時間還流させながら混合した。ヘキサメチルジシリザン (5 . 0 g) を添加し、反応を 1 時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【 0 0 7 2 】

例 1 4

例 5 からのアクリルコポリマー (5 0 g)、シリコンポリマー (W a c k e r E l a s t o m e r 8 0 N、5 0 g)、触媒 KOH (a q) (水中で 1 . 0 N) (0 . 2 g)、およびヘプタン (3 0 0 g) から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、4 時間還流させながら攪拌した。酢酸 (0 . 0 3 g) を添加し、混合物を 0 . 5 時間還流させながら混合した。その後、(NH₄) OH (a q) (3 0 %、NH₃、0 . 2 g)、および

10

20

30

40

50

メチルMQ樹脂(50g)を添加し、混合物を3時間還流させながら攪拌した。ヘキサメチルジシリザン(5.0g)を添加し、反応を1時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【0073】

例15

例5からのアクリルコポリマー(50g)、シリコンポリマー(Wacker Elastomer 80N、50g)、触媒KOH(aq)(水中で1.0N)(0.2g)、およびヘプタン(300g)から成る混合物を、ゆっくりと窒素ガスを流す条件下、4時間還流させながら攪拌した。その後、 $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ (0.5g)およびメチルMQ樹脂(50g)を添加し、混合物を、3時間60 にて攪拌し、その後、1時間還流させた。ヘキサメチルジシリザン(5.0g)を添加し、反応を1時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

10

【0074】

例16

24.5gの2-EHA、0.5gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、50.0gのシリコンポリマー(Wacker Elastomer 80N)、0.03gのVazo-67、および250.0gのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、1Lの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、50gのヘプタンおよび0.5gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.2gのKOH(水中で1.0N)を添加し、混合物を4時間還流させながら攪拌した。酢酸(0.03g)を添加し、混合物を0.5時間還流させながら混合した。その後、 $(\text{NH}_4)\text{OH}$ (aq)(30%、 NH_3 、0.2g)、およびメチルMQ樹脂(50g)を添加し、混合物を4時間還流しながら攪拌した。ヘキサメチルジシリザン(5.0g)を添加し、反応を1時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

20

【0075】

例17

24.5gの2-EHA、0.5gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、50.0gのシリコンポリマー(Wacker Elastomer 80N)、0.03gのVazo-67、および250.0gのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、1Lの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、50gのヘプタンおよび0.5gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、0.2gのKOH(水中で1.0N)を添加し、混合物を4時間還流させながら攪拌した。 $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ (0.5g)、 NaHCO_3 (0.1g)およびメチルMQ樹脂(50g)を添加し、混合物を3時間60 にて攪拌し、その後、1時間還流させた。ヘキサメチルジシリザン(5.0g)を添加し、反応を1時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

30

【0076】

例18

24.5gの2-EHA、0.5gのトリメトキシシリルプロピルアクリレート、0.03gのVazo-67、および50.0gのヘプタンを含有する初期チャージを混合し、ステンレススチール攪拌機、温度計、凝縮器、水浴および徐々に添加する漏斗を備える、1Lの4つ首丸底フラスコへ導入した。該初期チャージを、攪拌しながら還流するまで加熱した。15分の還流後、50gのヘプタンおよび0.5gのVazo-67を2時間に亘り添加した。添加の終端にて、50.0gのシリコンポリマー(Wacker Elastomer 80N)、0.2gのKOH(水中で1.0N)および200gのヘプタンを添加し、混合物を4時間還流しながら攪拌した。酢酸(0.03g)を添加し、混合物を0.5時間還流させながら混合した。その後、 $(\text{NH}_4)\text{OH}$ (aq)(30%、 NH_3 、0

40

50

. 2 g)、およびメチルMQ樹脂(50 g)を添加し、混合物を4時間還流しながら撈拌した。ヘキサメチルジシリザン(5.0 g)を添加し、反応を1時間還流させながら継続した。生成物を室温まで冷却し、ガラス瓶に充填した。

【0077】

例19

シリコンポリマー(Wacker Elastomer 80N)(・・・)、アクリルポリマー(例5)(---)、および例12のシリコン-アクリルコポリマー(-)のGPCクロマトグラム(Waters Alliance 2695 GPC)は、図1に示される。

【0078】

10

図1は、シリコン-アクリルコポリマーが、シリコンアクリルコポリマーの形成を示す各ポリマーと比べて、より高い分子量を有することを示す。

【0079】

例20: GPCグラフ

(1)MQ樹脂を有するシリコン-アクリルコポリマー、例14(---)、および(2)シリコンポリマー、アクリルポリマーおよびMQ樹脂、例13(-)から製造される接着剤のGPCクロマトグラムを図2に示す。

【0080】

図2は、2つの接着剤が異なるGPC特性を有することを示す。シリコン-アクリルコポリマー(例14)から製造される接着剤は、例13から製造される接着剤よりも広範囲でより高い分子量分布およびピークを有する。

20

【0081】

例21: 写真

例20からの上記サンプルを、ソニーのCyber-Shot DSC-S85, 4.0メガピクセルを用いて写真撮影した。

【0082】

本発明(例14)のシリコン-アクリルハイブリッド接着剤は、ヘプタン中で透明な溶液である(左)。例13の接着剤は、ヘプタン中で不透明な溶液である。この接着剤は、熱力学的に不安定であり、最終的に、時間とともに微視的又は巨視的な相分離を引き起こす。

30

【0083】

本発明の多くの改良および変化は、本発明の精神と目的から逸脱しない限り、当業者にとって容易である。ここに記載された具体的な実施例は、単に例として提供されるだけであって、本発明は、十分な均等範囲が与えられる請求項によってのみ限定される。

【図 1】

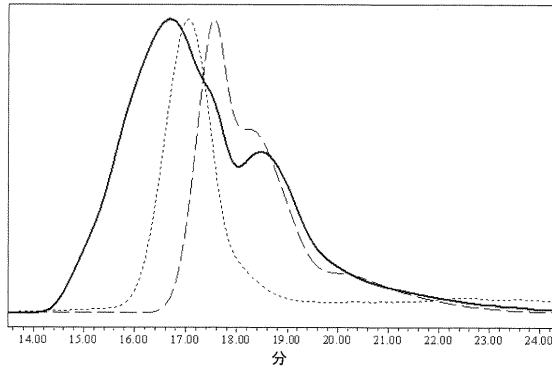


図1: シリコンポリマー (·····), アクリルポリマー (——), およびシリコン-アクリルコポリマー (— · —) のGPCクロマトグラム

【図 2】

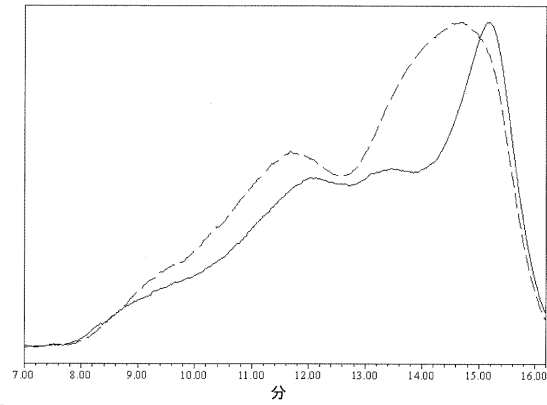


図2: 例14 (---) および例13 (—) のクロマトグラム

【図 3】



図3: ヘプタン中の例14の写真(左) ヘプタン中の例13の写真(右)

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 国際公開第2008/072765(WO, A1)

特開平11-335509(JP, A)
特開平03-255183(JP, A)
特開2001-115376(JP, A)
特開2003-313426(JP, A)
特開平08-003245(JP, A)
特開平10-316724(JP, A)
特開平07-196975(JP, A)
特開平10-183064(JP, A)
特開平11-293195(JP, A)
特表2004-501263(JP, A)
特開昭60-084366(JP, A)
特開昭64-011167(JP, A)
特開平09-111185(JP, A)
特表2006-513296(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251-289, 290, 291-297, 299
C08G81-85、C09D、C09J
C08L、C09K3/10-3/12
C08G77