



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043411
(43) 공개일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/14 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/48 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/23 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09D 183/14 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7006808
(22) 출원일자(국제) 2018년08월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/047125
(87) 국제공개번호 WO 2019/040383
국제공개일자 2019년02월28일

(30) 우선권주장
62/548,558 2017년08월22일 미국(US)

(71) 출원인
다우 실리콘즈 코포레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드
2200 (우:48686)

(72) 발명자
루, 강
미국 48642 미시간 미들랜드 아파트먼트 에이7 이
스틀라운 드라이브 1901
쉐퍼드, 닉
미국 48640 미시간 미들랜드 너미 드라이브 5307
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이중 경화 접착제 조성물 및 이의 제조 및 사용 방법**

(57) 요약

이중 경화(축합 및 자유 라디칼 반응) 접착제 조성물이 전자기기 응용에 유용하다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/48 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

C08K 5/23 (2013.01)

(72) 발명자

토마스, 라이언

미국 48623 미시간 프리랜드 서머 릿지 드라이브
8575

올슨, 매튜

미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 테일러 웨이 1509

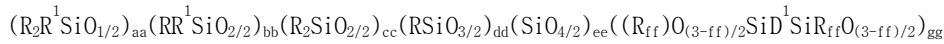
명세서

청구범위

청구항 1

접착제 조성물로서,

A) 화학식:



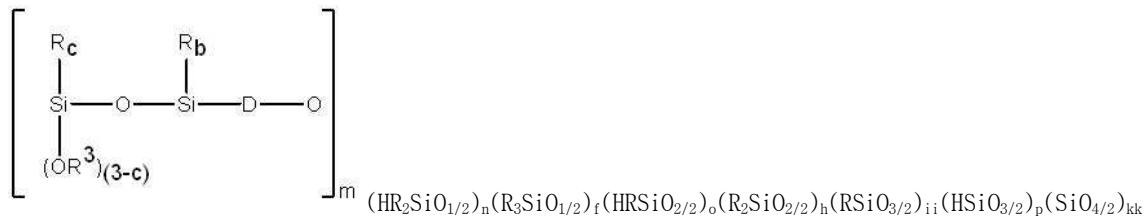
(상기 식에서, 각각의 D^1 은 독립적으로 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기를 나타내고; 각각의 R은 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자의 1가 탄화수소 기 또는 1 내지 18개의 탄소 원자의 1가 할로젠화 탄화수소 기를 나타내고, 각각의 R^1 은 독립적으로 메타크릴-작용성 알킬 기 또는 아크릴-작용성 알킬 기를 나타내고, 하첨자 aa는 0 이상이고, 하첨자 bb는 0 이상이고, 수량 (aa + bb)는 4 이상이고, 하첨자 cc는 0 초과이고, 하첨자 dd는 0 이상이고, 하첨자 ee는 0 이상이고, 하첨자 ff는 0, 1, 또는 2이고, 하첨자 gg는 2 이상임)의 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형(clustered) 작용성 폴리오르가노실록산;

B) 폴리-알콕시 말단 블로킹된(endblocked) 수지-중합체 블렌드로서,

i) 화학식 $(R^2_3SiO_{1/2})$ 및 화학식 $(SiO_{4/2})$ (상기 식에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 1가 탄화수소 기이되, 단, 분자당 하나 이상의 R^2 는 말단 지방족 불포화체(unsaturation)를 가짐)의 단위를 포함하며, $(R^2_3SiO_{1/2})$ 단위 대 $(SiO_{4/2})$ 단위의 몰비가 0.5:1 내지 1.5:1의 범위인, 실록산 수지,

ii) 화학식 $(R^2_3SiO_{1/2})_{ii}$ 및 화학식 $(R_2SiO_{2/2})_{hh}$ (상기 식에서, R^2 는 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 hh는 20 내지 1000이고 하첨자 ii는 2의 평균값을 가짐)의 단위를 포함하는 폴리다이오르가노실록산,

iii) 단위 화학식:



(상기 식에서, R 및 D^1 은 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 R^3 은 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자의 1가 탄화수소 기이고, 하첨자 b는 0 또는 1이고, 하첨자 c는 0이고, 하첨자 f, 하첨자 h, 하첨자 i, 및 하첨자 kk는, $5 \geq f \geq 0$, $5 \geq h \geq 0$, 하첨자 i는 0 또는 1이고, 하첨자 kk는 0 또는 1이 되도록 하는 값을 갖고, 하첨자 m은 0 초과이고, 수량 (m + n + f + o + h + i + p + kk)는 50 이하이되, 단, 말단 블로킹제 내의 전체 D 기의 90 몰% 초과는 선형임)을 갖는, 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머, 및

iv) 선택적 하이드로실릴화 반응 촉매

의 반응 생성물을 포함하는, 상기 폴리-알콕시 말단 블로킹된 수지-중합체 블렌드;

C) 축합 반응 촉매, 및

D) 자유 라디칼 개시제

를 포함하는, 접착제 조성물.

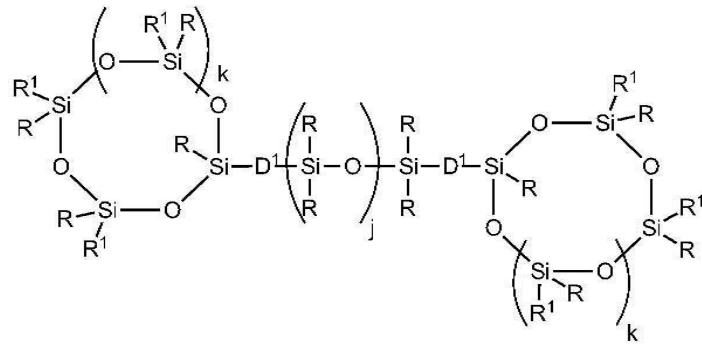
청구항 2

제1항에 있어서, E) 이중 경화 화합물, F) 접착 촉진제, G) 부식 억제제, H) 리올로지 조절제, I) 건조제, J) 가교결합제, K) 충전제, L) 스페이서, M) 산 스캐빈저(acid scavenger), N) 실라놀 작용성 폴리다이오르가노실

록산, O) 형광 광학 증백제, P) 사슬 전달제, Q) (메트)아크릴레이트 단량체, R) 폴리-알콕시 말단화된 (terminated) 폴리다이오르가노실록산, S) 착색제, 및 E), F), G), H), I), J), K), L), M), N), O), P), Q), R) 및 S) 중 둘 이상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 시재료를 추가로 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 3

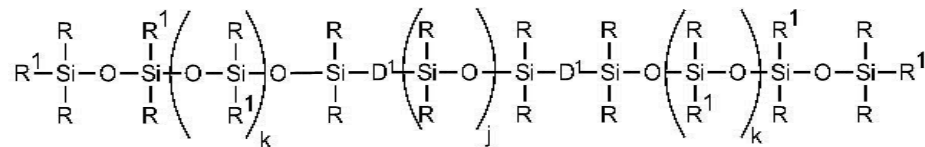
제1항에 있어서, A) 상기 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산은 화학식:



(상기 식에서, 하첨자 j는 0 내지 2,000,000이고, 각각의 하첨자 k는 독립적으로 1 내지 12임)을 갖는, 접착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, A) 상기 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산은 화학식:



(상기 식에서, 하첨자 j는 0 내지 2,000,000이고, 각각의 하첨자 k는 독립적으로 1 내지 12임)을 갖는, 접착제 조성물.

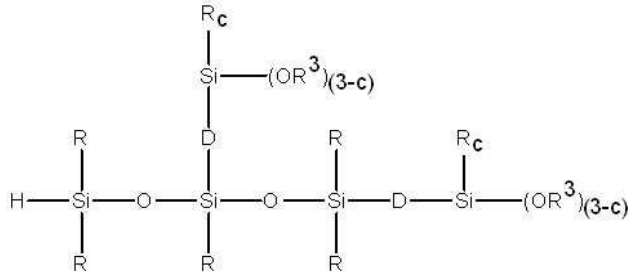
청구항 5

제1항에 있어서, 시재료 B) i)은 3 내지 30 몰%의 비닐 기를 갖는, 접착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 시재료 B) ii)는

- i) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,
- ii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- iii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산,
- iv) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- v) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산,
- vi) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- vii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸페닐실록산),
- viii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/다이페닐실록산),
- ix) 페닐, 메틸, 비닐-실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,
- x) 다이메틸헥세닐실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,

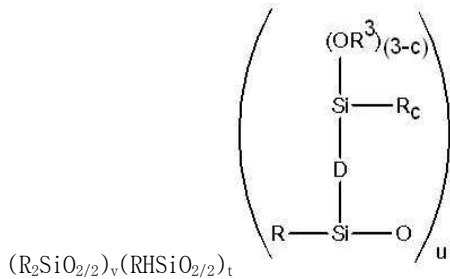


화학식 XII는 이고,

상기 식에서, R 및 하첨자 c는 상기에 기재된 바와 같은, 접착제 조성물.

청구항 10

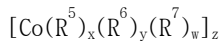
제1항에 있어서, 시재료 B) iii)은 단위 화학식:



(상기 식에서, R, R³, D, 및 하첨자 c 및 하첨자 v는 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 t는 0 이상이고, 하첨자 u는 1 이상이고, 수량 (t + u) = s임)의 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머를 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 시재료 B) iv)는 화학식:

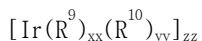


(상기 식에서, 수량 (w + x + y) = 4이고; 하첨자 z는 1 내지 6이고; 각각의 R⁵는 일산화탄소(CO), 아이소니트릴(CNR⁸), 시아노알킬(NCR⁸), NO⁺(니트로실 또는 니트로소늄으로 지칭됨) 또는 시아노(CN⁻)로부터 선택되는 리간드이며,

각각의 R⁶은 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자의 알킬 기이되; 단, R⁵가 양으로 하전된 경우, 음으로 하전된 반대 음이온이 존재할 것이며, R⁵가 음으로 하전된 경우, 양으로 하전된 반대 양이온이 존재하고; 각각의 R⁶은 독립적으로 다이페닐-비스포스피노 알칸 리간드로 예시되는 포스핀 리간드이되, 단, 하첨자 y가 0 초과일 때, 하첨자 z는 2 이상이고; 각각의 R⁷은 음이온성 리간드임)의 코발트 착물을 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 시재료 B) iv)는 화학식:



(상기 식에서, 하첨자 xx는 1 또는 2이고, R⁹는 1,5-사이클로옥타다이엔 리간드 또는 2,5-노르보르나다이엔 리간드이고, 하첨자 yy는 0, 1 또는 2이고, R¹⁰은 상기 유기하이드로겐실록산 올리고머의 비점보다 낮은 온도에서 상기 착물로부터 분리되어 활성화될 수 있는 리간드이고, 하첨자 zz는 1 또는 2임)의 이리듐 착물을 포함하는, 접착제 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 시재료 B) iv)는 하기 (c1) 및 (c2)로부터 선택되는 화학식을 갖는 로듐 다이포스핀 킬레이트를 포함하며,

(c1)은 $[(R^4(R^{11}P)_2)RhR^{12}]_2$ (상기 식에서, 각각의 R^4 는 독립적으로 2가 탄화수소 기이고, 각각의 R^{11} 은 독립적으로 1가 탄화수소 기이고, 각각의 R^{12} 는 음으로 하전된 리간드임)이고;

(c2)는 $[(R^4(R^{11}P)_2)Rh(R^{14})]R^{13}$ (상기 식에서, R^{13} 은 음이온이고, R^{14} 는 공여체 리간드임)인, 접착제 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 시재료 C)는

a) i) 다이부틸 주석 디라우레이트, ii) 다이메틸 주석 디라우레이트, iii) 다이-(n-부틸)주석 비스-케토네이트, iv) 다이부틸 주석 디아세테이트, v) 다이부틸 주석 말레에이트, vi) 다이부틸 주석 디아세틸아세토네이트, vii) 다이부틸 주석 다이메톡사이드, viii) 카르보메톡시페닐 주석 트리스-우베레이트, ix) 다이부틸 주석 다이옥타노에이트, x) 다이부틸 주석 디포르메이트, xi) 아이소부틸 주석 트라이세로에이트, xii) 다이메틸 주석 다이부티레이트, xiii) 다이메틸 주석 다이-네오데코노에이트, xiv) 다이부틸 주석 다이-네오데코노에이트, xv) 트라이에틸 주석 타르트리레이트, xvi) 다이부틸 주석 다이벤조에이트, xvii) 부틸주석트라이-2-에틸헥사노에이트, xviii) 다이옥틸 주석 디아세테이트, xix) 주석 옥틸레이트, xx) 주석 올레에이트, xxi) 주석 부티레이트, xxii) 주석 나프테네이트, xxiii) 다이메틸 주석 다이클로라이드와 같은, 카르복실산의 제2 주석 염;

b) xxiv) 주석(II) 디아세테이트, xxv) 주석(II) 다이옥타노에이트, xxvi) 주석(II) 디에틸헥사노에이트, xxvii) 주석(II) 디라우레이트와 같은 유기 카르복실산의 주석(II) 염,

c) xxviii) 제1 주석 옥토에이트, xxix) 제1 주석 올레에이트, xxx) 제1 주석 아세테이트, xxxi) 제1 주석 라우레이트, xxxii) 제1 주석 스테아레이트, xxxiii) 제1 주석 나프테네이트, xxxiv) 제1 주석 헥사노에이트, xxxv) 제1 주석 석시네이트, xxxvi) 제1 주석 카프릴레이트와 같은, 카르복실산의 제1 주석 염, 및 i) 내지 xxxvi) 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

예시적인 유기티타늄 화합물은 i) 테트라-n-부틸 티타네이트, ii) 테트라아이소프로필 티타네이트, iii) 테트라-t-부틸 티타네이트, iv) 테트라키스(2-에틸헥실) 티타네이트, v) 아세틸아세토네이트 티타네이트 킬레이트, vi) 에틸 아세토아세테이트 티타네이트 킬레이트, vii) 트라이에탄올아민 티타네이트 킬레이트, 및 i), ii), iii), iv), v), vi) 및 vii) 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는, 접착제 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 시재료 D)는 아조 화합물 또는 유기 퍼옥사이드 화합물로부터 선택되는, 접착제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119 (e) 하에 2017년 8월 22일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/548558호의 이익을 주장한다. 미국 가특허 출원 제62/548558호는 본 명세서에 참고로 포함된다.

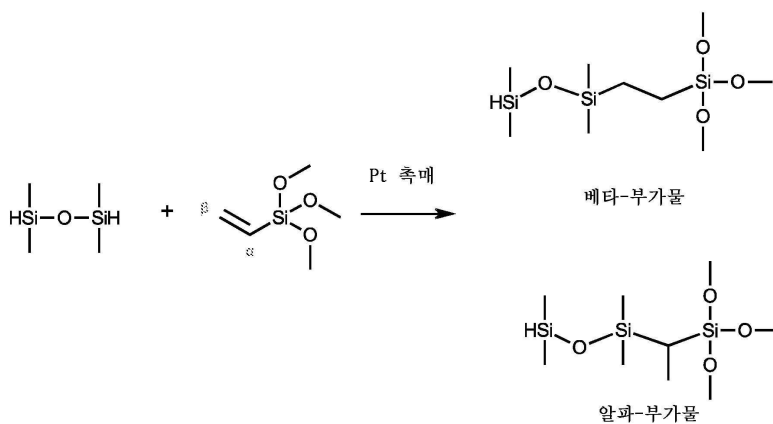
[0003] 기술분야

[0004] 접착제 조성물이 개시된다. 접착제 조성물은 이중 (라디칼 및 축합) 경화 시스템을 갖는다. 접착제 조성물은 클러스터형(clustered) 작용성 폴리오르가노실록산 및 폴리-알콕시 작용성 폴리오르가노실록산 시재료를 함유한다.

배경 기술

[0005] (메트)아크릴 자유 라디칼 경화성 조성물은 종종 벌크(bulk)가 공기에 개방된 표면보다 더 빠르게 경화되어, 경화되지 않거나 덜 경화된 액체-유사 층을 야기한다는 문제점을 겪는다. 기본 메커니즘은 공기 중의 산소가 자유 라디칼의 전파를 억제하여, 표면 상에서의 가교결합을 물리적으로 지연시킬 수 있는 것으로 생각된다. 일반적으로, 중합체성 (메트)아크릴레이트는 소분자 (메트)아크릴레이트보다 산소 억제에 더 민감할 수 있다. 메타크릴레이트와 비교하여, 아크릴레이트는 산소 억제에 더 취약할 수 있다.

[0006] 구매가능한 (메트)아크릴 접착제는 산소 억제를 완화시키기 위해 실라놀 축합 경화를 이용할 수 있다. 자유-라디칼 경화 및 실라놀-기반 축합 경화 둘 모두를 포함하는 이중 경화 시스템이 제안되어 왔다. 이러한 시스템에서, 산소 억제는 소정 정도로 감소되었지만, 여전히 만족스럽지 못하였다. 알콕시실릴 기를 도입하기 위하여, 축합 경화 성분은 트라이메톡시실릴에틸 테트라메틸다이실록산(ETM 전환제(converter)로도 알려짐)으로 처리된 실리콘 수지를 함유하였다. 전통적으로, ETM 전환제는 Pt-촉매된 하이드로실릴화를 통해 합성된다. 하기에 나타낸 반응식에서, 백금 촉매를 사용한 비닐트라이메톡시실란과 1,1,3,3-테트라메틸다이실록산의 하이드로실릴화 반응은 반응 생성물로서 α-부가물 분지형 이성체 및 β-부가물 선형 이성체를 포함하는 혼합물로서 ETM 전환제를 산출한다.



[0007] 그러나, 이 방법은 선택성이 65/35 몰비의 β-부가물/α-부가물을 초래한다는 문제점을 겪는다. 또한, Pt 촉매의 즉각적인 제거 또는 비활성화 없이, "과도한 하이드로실릴화"는 수소 말단화된(terminated) 유기실록산 올리고머 상의 수소 원자 둘 모두가 비닐트라이메톡시실란 분자와 반응한 부산물, 즉 αα 부가물, αβ 부가물, βα 부가물, 및/또는 ββ 부가물을 초래할 것이다.

[0009] 상기에 기재된 경로를 통해 제조된 ETM 전환제로 말단 블로킹된(endblocked) 중합체 및 실리콘 수지를 함유하는 접착제는 일부 응용에 대해 여전히 만족스럽지 못한 표면 습윤성 및/또는 경화 속도를 나타내었다. 더 빠른 경화 속도, 개선된 표면 경화, 또는 둘 모두를 갖는 접착제를 형성하도록 경화되는 개선된 접착제 조성물에 대한 산업적 요구가 존재한다.

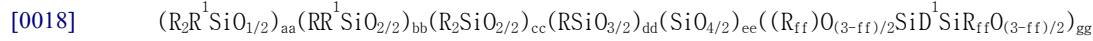
발명의 내용

- [0010] 접착제 조성물은
- [0011] A) 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산,
- [0012] B) 폴리-알콕시 말단 블로킹된 수지-중합체 블렌드,
- [0013] C) 축합 반응 촉매, 및
- [0014] D) 자유 라디칼 개시제
- [0015] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 시재료 A)

[0017] 상기에 기재된 접착제 조성물에서, A) 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산은 화학식:



[0019] 의 단위를 포함하며, 상기 식에서, 각각의 D^1 은 독립적으로 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기를 나타내고; 각각의 R은 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자의 1가 탄화수소 기 또는 1 내지 18개의 탄소 원자의 1가 할로겐화 탄화수소 기를 나타내고, 각각의 R^1 은 독립적으로 메타크릴-작용성 알킬 기 또는 아크릴-작용성 알킬 기를 나타내고, 하첨자 aa는 0 이상이고, 하첨자 bb는 0 이상이고, 수량 (aa + bb)는 4 이상이고, 하첨자 cc는 0 초과이고, 하첨자 dd는 0 이상이고, 하첨자 ee는 0 이상이고, 하첨자 ff는 0, 1, 또는 2이고, 하첨자 gg는 2 이상이다.

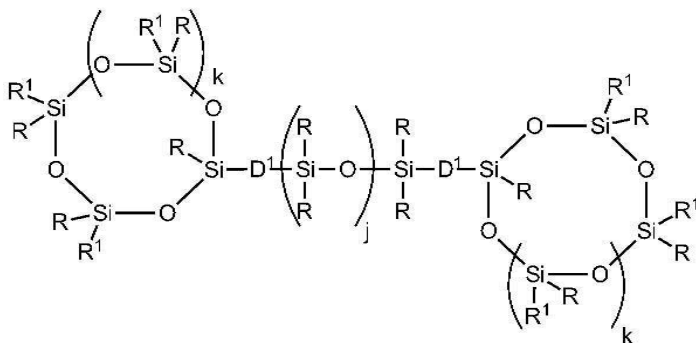
[0020] 각각의 R은 독립적으로 (이하에 정의된 바와 같은) 1가 탄화수소 기 또는 (이하에 정의된 바와 같은) 1가 할로겐화 탄화수소 기이다. 1가 탄화수소 기 및 1가 할로겐화 탄화수소 기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 가질 수 있다. R에 적합한 1가 탄화수소 기에는 알킬 기 및 아릴 기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 헥실로 예시된다. 적합한 아릴 기는 페닐, 톨릴, 자일릴, 및 페닐-메틸로 예시된다.

[0021] 각각의 R^1 은 독립적으로 메타크릴-작용성 알킬 기 또는 아크릴-작용성 알킬 기를 나타낸다. R^1 에 적합한 기에는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 및 2-에틸헥실메타크릴레이트가 포함된다.

[0022] 각각의 D^1 은 독립적으로 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기를 나타낸다. 대안적으로, 각각의 D^1 은 알킬렌, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌, 아릴렌, 예를 들어 페닐렌, 또는 알크아르알킬렌으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 각각의 D^1 은 알킬렌 기, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌일 수 있다.

[0023] 상기 단위 화학식에서, 하첨자 aa는 0 이상이고, 하첨자 bb는 0 이상이고, 수량 (aa + bb)는 4 이상이고, 하첨자 cc는 0 초과이고, 하첨자 dd는 0 이상이고, 하첨자 ee는 0 이상이고, 하첨자 ff는 0, 1, 또는 2이고, 하첨자 gg는 2 이상이다. 대안적으로, 수량 (aa + bb)는 6 이상일 수 있다. 대안적으로, 수량 (aa + bb)는 8 이상일 수 있다. 용어 "폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 실록산"은, 실록산이 선형 또는 분지형 실록산 골격 구조를 가지며 실록산의 말단 및/또는 펜던트 위치에서 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 작용기들이 서로 공간적으로 가깝게 있음을 의미한다. 실록산은 4개 이상의 총 메타크릴레이트 + 아크릴레이트 작용기를 가지며, 이들 중 2개 이상은 서로 매우 근접해 있는데, 즉 이들은 "클러스터형"이다.

[0024] 대안적으로, A) 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산은 하기 화학식을 가질 수 있다:



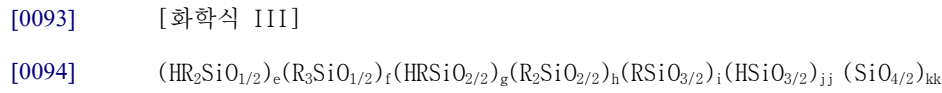
[0025]

[0026] 상기 식에서, R, R^1 , 및 D^1 은 상기에 기재된 바와 같다. 하첨자 j는 0 내지 2,000,000이고, 각각의 하첨자 k는 독립적으로 1 내지 12이다(즉, 각각의 고리가 4 내지 15개의 규소 원자를 갖도록 함). 대안적으로, 하첨자 j는 5 내지 500,000, 대안적으로 5 내지 100,000, 대안적으로 5 내지 50,000, 대안적으로 10 내지 50,000, 대안적으로 10 내지 10,000, 대안적으로 10 내지 5,000, 대안적으로 20 내지 2,000이다. 대안적으로, 하첨자 k는 1 내지 8, 대안적으로 1 내지 6, 대안적으로 1 내지 4, 대안적으로 1 내지 2이며, 대안적으로 k는 1이다. 대안적으로, A) 폴리(메트)아크릴레이트 클러스터형 작용성 폴리오르가노실록산은 화학식:

- [0045] 시재료 B)를 제조하는 데 사용되는 실록산 수지는 i) 화학식 ($R^{2'}_3SiO_{1/2}$) 및 화학식 ($SiO_{4/2}$)(상기 식에서, 각각의 $R^{2'}$ 는 독립적으로 1가 탄화수소 기이되, 단, 분자당 하나 이상의 $R^{2'}$ 는 말단 지방족 불포화체를 가짐)의 단위를 포함하는 실록산 수지이며, 이 실록산 수지는 ($R^{2'}_3SiO_{1/2}$) 단위(M 단위) 대 ($SiO_{4/2}$) 단위(Q 단위)의 몰비(M:Q 비)가 0.5:1 내지 1.5:1의 범위이다. 시재료 i)은 평균 3 내지 30 몰%, 대안적으로 0.1 내지 30 몰%, 대안적으로 0.1 내지 5 몰%, 대안적으로 3 내지 100 몰%의 지방족 불포화 기를 함유할 수 있다. $R^{2'}$ 에 대한 지방족 불포화 기는 2 내지 18개의 탄소 원자를 가질 수 있다. $R^{2'}$ 에 대한 지방족 불포화 기는 알케닐 기, 알킬닐 기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 실록산 수지 내의 지방족 불포화 기의 몰%는 수지 내의 실록산 단위의 총 몰 수에 대한 수지 내의 불포화 기-함유 실록산 단위의 몰 수의 비에 100을 곱한 것이다. $R^{2'}$ 에 대한 나머지 1가 탄화수소 기는, 예를 들어, 1 내지 18개의 탄소 원자의 알킬 또는 아릴 기일 수 있다.
- [0046] 수지의 제조 방법은 당업계에 알려져 있다. 예를 들어, 수지는 다우트(Daudt) 등의 실리카 하이드로졸 캡핑(capping) 공정에 의해 생성된 수지 공중합체를 적어도 알케닐-함유 말단 블로킹 시약으로 처리함으로써 제조될 수 있다. 다우트 등의 방법은 미국 특허 제2,676,182호에 개시되어 있다.
- [0047] 다우트 등의 방법은 산성 조건 하에서 실리카 하이드로졸을 가수분해성 트라이오르가노실란, 예를 들어 트라이메틸클로로실란, 실록산, 예를 들어 헥사메틸다이실록산, 또는 이들의 혼합물과 반응시키는 단계, 및 M 단위 및 Q 단위를 갖는 공중합체를 회수하는 단계를 수반한다. 생성된 공중합체는 일반적으로 2 내지 5 중량%의 하이드록실 기를 함유한다.
- [0048] 전형적으로 2% 미만의 규소-결합된 하이드록실 기를 함유하는 실록산 수지는, 다우트 등의 생성물을, 최종 생성물 중에 3 내지 30 몰%의 불포화 유기 기를 제공하기에 충분한 양으로, 불포화 유기 기-함유 말단 블로킹제 및 지방족 불포화체가 부재하는 말단 블로킹제와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 말단 블로킹제의 예에는 실라잔, 실록산, 및 실란이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 말단 블로킹제는 당업계에 공지되어 있으며 미국 특허 제4,584,355호; 제4,591,622호; 및 제4,585,836호에 예시되어 있다. 단일 말단 블로킹제 또는 그러한 말단 블로킹제들의 혼합물이 시재료 i)로서 사용되는 실록산 수지를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0049] 시재료 ii)
- [0050] 시재료 B)를 제조하는 데 사용되는 폴리다이오르가노실록산은 화학식 ($R^{2'}_3SiO_{1/2}$)_{ii} 및 화학식 ($R_2SiO_{2/2}$)_{hh}의 단위(D 단위)를 포함하며, 상기 식에서, R 및 $R^{2'}$ 는 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 hh는 20 내지 1000이고 하첨자 ii는 2의 평균값을 갖는다.
- [0051] 대안적으로, 시재료 ii)는
- [0052] [화학식 I']
- [0053] $R_2R^2SiO(R_2SiO)_a(RR^2SiO)_bSiR_3R^2$,
- [0054] [화학식 I' I]
- [0055] $R_3SiO(R_2SiO)_c(RR^2SiO)_dSiR_3$,
- [0056] 또는 화학식 I'과 화학식 II'의 조합의 폴리다이오르가노실록산을 포함할 수 있으며;
- [0057] 상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 R^2 는, $R^{2'}$ 에 대해 상기에 기재된 바와 같이, 독립적으로 말단 지방족 불포화체를 갖는 1가 탄화수소 기이다. 하첨자 a는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 a는 2 이상의 평균값을 갖는다. 대안적으로, 하첨자 a는 2 내지 2000 범위의 값을 가질 수 있다. 하첨자 b는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 b는 0 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다. 하첨자 c는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 c는 0 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다. 하첨자 d는 2 이상의 평균값을 갖는다. 대안적으로, 하첨자 d는 2 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다. 대안적으로, 각각의 R은 메틸과 같은 알킬 및 페닐과 같은 아릴로 예시되는 1가 탄화수소 기이다. 대안적으로, R^2 는 알케닐 기, 예를 들어 비닐, 알릴, 부테닐, 및 헥세닐; 및 알킬닐 기, 예를 들어 에틸닐 및 프로피닐로 예시된다.

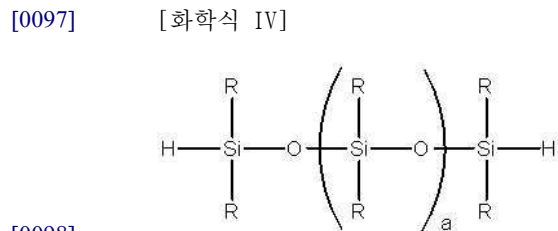
- [0058] 시재료 ii)는 폴리다이오르가노실록산, 예를 들어
- [0059] i) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,
- [0060] ii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- [0061] iii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산,
- [0062] iv) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- [0063] v) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산,
- [0064] vi) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸비닐실록산),
- [0065] vii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸페닐실록산),
- [0066] viii) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/다이페닐실록산),
- [0067] ix) 페닐, 메틸, 비닐-실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,
- [0068] x) 다이메틸헥세닐실록시-말단화된 폴리다이메틸실록산,
- [0069] xi) 다이메틸헥세닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸헥세닐실록산),
- [0070] xii) 다이메틸헥세닐실록시-말단화된 폴리메틸헥세닐실록산,
- [0071] xiii) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸헥세닐실록산),
- [0072] xiv) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리메틸헥세닐실록산,
- [0073] xv) 다이메틸헥세닐-실록시 말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸헥세닐실록산),
- [0074] xvi) 다이메틸비닐실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸헥세닐실록산), 또는
- [0075] xvii) i), ii), iii), iv), v), vi), vii), viii), ix), x), xi), xii), xiii), xiv), xv), 및 xvi)의 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0076] 시재료 B)를 제조하기 위해 시재료 ii)로서 사용하기에 적합한 폴리다이오르가노실록산을 제조하는 방법, 예를 들어, 상응하는 유기할로실란의 가수분해 및 축합, 또는 환형 폴리다이오르가노실록산의 평형화가 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0077] 시재료 iii)
- [0078] 시재료 iii)은 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머이다. 시재료 iii)은
- [0079] 1)
- [0080] (a) 하기 단위 화학식 I:
- [0081] [화학식 I]
- [0082] $(HR_2SiO_{1/2})_e(R_3SiO_{1/2})_f(HRSiO_{2/2})_g(R_2SiO_{2/2})_h(RSiO_{3/2})_i(HSiO_{3/2})_{jj}(SiO_{4/2})_{kk}$
- [0083] (상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 e, 하첨자 f, 하첨자 g, 하첨자 h, 하첨자 i, 하첨자 jj, 및 하첨자 kk는, $5 \geq e \geq 0$, $5 \geq f \geq 0$, $10 \geq g \geq 0$, $5 \geq h \geq 0$, 하첨자 i는 0 또는 1이고, $5 \geq jj \geq 0$ 이고, 하첨자 kk는 0 또는 1이 되도록 하는 값을 갖되, 단, 수량 (e + g + jj)는 2 이상이고 수량 (e + f + g + h + i + jj + kk)는 50 이하임)의 폴리오르가노하이드로겐실록산 올리고머;
- [0084] (b) 하기 화학식 II:
- [0085] [화학식 II]
- [0086] $R^2(R_c)Si(OR^3)_{(3-c)}$
- [0087] (상기 식에서, R 및 R²는 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 R³은 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자의 1가 탄화수소 기이고, 하첨자 c는 0 또는 1임)의 지방족 불포화 알콕시실란; 및

[0088] (c) 선택적 하이드로실릴화 촉매
 [0089] 를 포함하는 시재료들을 반응시키는 단계; 및
 [0090] 선택적으로 2) 단계 1)에서 제조된 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머를 단리하는 단계
 [0091] 를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
 [0092] 상기에 기재된 iii) 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머의 제조 방법에 유용한 성분 (a)는 하기 단위 화학식 III의 폴리오르가노하이드로젠실록산 올리고머이다:



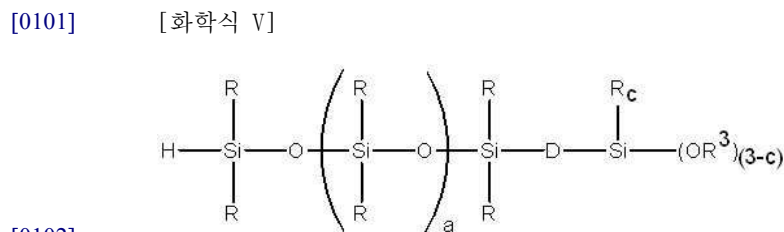
[0095] (상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 e, 하첨자 f, 하첨자 g, 하첨자 h, 하첨자 i, 하첨자 jj, 및 하첨자 kk는, $5 \geq e \geq 0$, $5 \geq f \geq 0$, $10 \geq g \geq 0$, $5 \geq h \geq 0$, 하첨자 i는 0 또는 1이고, $5 \geq jj \geq 0$ 이고, 하첨자 kk는 0 또는 1이 되도록 하는 값을 갖되, 단, 수량 (e + g + jj)는 2 이상이고 수량 (e + f + g + h + i + jj + kk)는 50 이하임).

[0096] 대안적인 실시 형태에서, 성분 (a)는 하기 화학식 IV의 α , γ -수소 말단화된 유기하이드로젠실록산 올리고머이다:



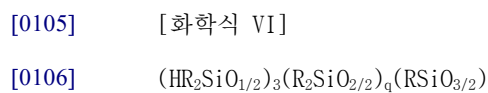
[0098] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬 기, 6 내지 10개의 탄소 원자의 아릴 기, 1 내지 6개의 탄소 원자의 할로젠화 알킬 기, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자의 할로젠화 아릴 기이고; 하첨자 a는 20 이하의 정수임). 대안적으로, 하첨자 a는 0 내지 20이고, 대안적으로 하첨자 a는 0 내지 10이고; 대안적으로, 하첨자 a는 0 내지 5이고, 대안적으로 하첨자 a는 0 또는 1이다. 대안적으로, 하첨자 a는 2 내지 10일 수 있고; 대안적으로, 하첨자 a는 2 내지 5이다. 적합한 유기하이드로젠실록산 올리고머의 예에는 1,1,3,3,5,5-헥사메틸트라이실록산, 1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사에틸트라이실록산, 및 1,1,3,3-테트라에틸다이실록산이 포함된다. 대안적으로, 성분 (a)는 1,1,3,3-테트라메틸다이실록산일 수 있다.

[0100] 화학식 IV의 유기하이드로젠실록산 올리고머가 본 방법에 사용되는 경우, 생성물은 하기 화학식 V의 생성된 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머를 포함한다:



[0102] (상기 식에서, R 및 하첨자 a 및 하첨자 c는 상기에 기재된 바와 같고, D는 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기이되, 단, D의 90 몰% 초과를 선형 2가 탄화수소 기임).

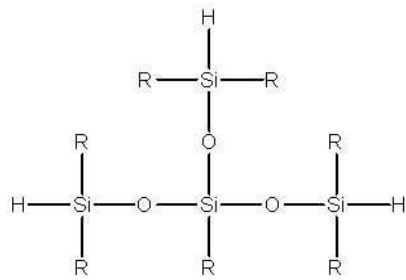
[0103] 대안적인 실시 형태에서, 성분 (a) 유기하이드로젠실록산 올리고머는 하기 단위 화학식 VI을 갖는다:



[0106] (상기 식에서, 하첨자 q는 0 내지 3 임). 이러한 단위 화학식의 폴리오르가노하이드로젠실록산 올리고머는 하

기 화학식 VII을 가질 수 있다:

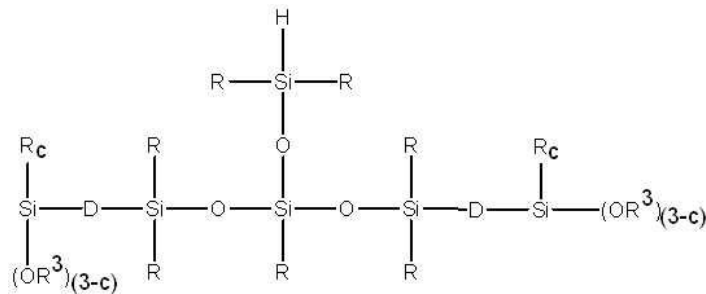
[0108] [화학식 VII]



[0109]

[0110] (상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같음). 그러한 유기하이드로겐실록산 올리고머의 예에는 화학식 $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_3(\text{PrSiO}_{3/2})$ 의 실록산이 포함되며, 상기 식에서, Me는 메틸 기를 나타내고 Pr은 프로필 기를 나타낸다.

[0111] 상기에 기재된 방법에서 성분 (a)를 위해 사용되는 유기하이드로겐실록산 올리고머가 단위 화학식 VI을 갖는 경우, 생성물은 화학식 VIII의 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머를 포함하며, 화학식 VIII은



[0112]

[0113] 이고, 상기 식에서, R 및 하첨자 c는 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 D는 독립적으로 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기이되, 단, D의 90 몰% 초과는 선형 2가 탄화수소 기이다.

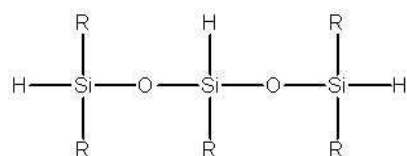
[0114] 본 발명의 대안적인 실시 형태에서, 성분 (a) 유기하이드로겐실록산 올리고머는 하기 단위 화학식 IX를 가질 수 있다:

[0115] [화학식 IX]

[0116] $(\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_q(\text{HRSiO}_{2/2})_r$

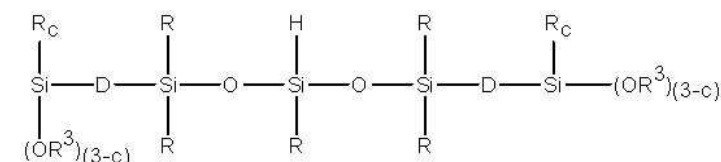
[0117] (상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 q는 0 내지 3이고, 하첨자 r은 0 내지 3임). 이 실시 형태에서, 유기하이드로겐실록산 올리고머는 하기 화학식 X를 가질 수 있다:

[0118] [화학식 X]



[0119]

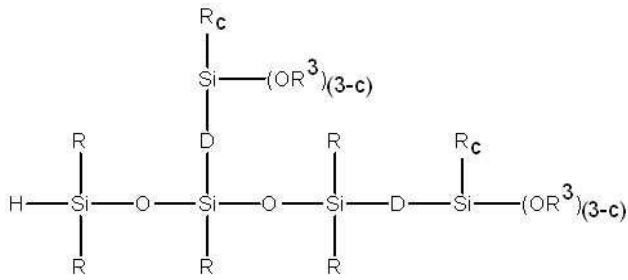
[0120] (상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같음). 그러한 유기하이드로겐실록산 올리고머의 예에는 1,1,3,5,5-펜타메틸트라이실록산이 포함된다. 이 실시 형태에서, 생성물은 하기 화학식 XI, 하기 화학식 XII, 또는 이들의 조합의 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머를 포함하며, 화학식 XI은



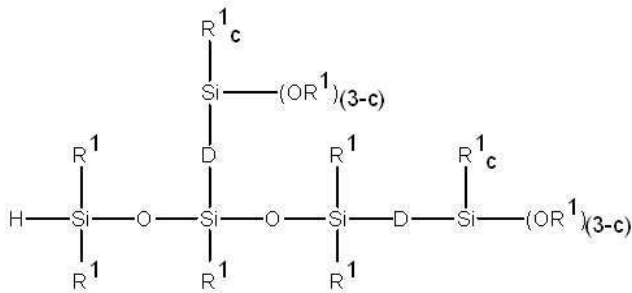
[0121]

이고,

[0122] 화학식 XII는



[0123]

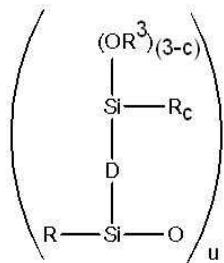


[0124]

이고, 상기 식에서, R 및 하첨자 c는 상기에 기재된 바와 같다.

[0125]

대안적인 실시 형태에서, 성분 a) 유기하이드로젠실록산 올리고머는 환형이다. 환형 유기하이드로젠실록산 올리고머는 단위 화학식: $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_v(\text{RHSiO}_{2/2})_s$ 를 가질 수 있으며, 상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 s는 3 이상이고, 하첨자 v는 0 이상이다. 대안적으로, 하첨자 s는 3 내지 14; 대안적으로 3 내지 9, 대안적으로 3 내지 6, 대안적으로 3 내지 5, 그리고 대안적으로 4일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 v는 0 내지 14; 대안적으로 0 내지 9, 대안적으로 0 내지 6, 대안적으로 0 내지 5, 그리고 대안적으로 0일 수 있다. 이러한 환형 유기하이드로젠실록산 올리고머가 성분 (a)로서 사용되는 경우, 생성물은 하기 단위 화학식의 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머를 포함할 수 있다:



[0126]

$(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_v(\text{RHSiO}_{2/2})_t$

[0127]

(상기 식에서, R, R³, D, 및 하첨자 c 및 하첨자 v는 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 t는 0 이상이고, 하첨자 u는 1 이상이고, 수량 (t + u) = s임).

[0128]

상기에 기재된 방법에 유용한 성분 (b)는 하기 화학식 II의 지방족 불포화 알콕시실란이다:

[0129]

[화학식 II]

[0130]

$\text{R}^2(\text{R}_c)\text{Si}(\text{OR}^3)_{(3-c)}$

[0131]

(상기 식에서, R, R², 및 R³ 및 하첨자 c는 상기에 기재된 바와 같음). 대안적으로, 각각의 R³은 1 내지 12개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 4개의 탄소 원자, 그리고 대안적으로 1 내지 2개의 탄소 원자의 1가 탄화수소 기일 수 있다. 대안적으로, 각각의 R³은 메틸일 수 있다.

[0132]

성분 (b)는 다이알콕시실란, 예를 들어 다이알케닐다이알콕시실란; 트라이알콕시실란, 예를 들어 알케닐트라이알콕시실란; 또는 이들의 조합으로 예시되는 지방족 불포화 알콕시실란을 포함할 수 있다. 적합한 지방족 불포화 알콕시실란의 예에는 비닐트라이메톡시실란, 알릴트라이에톡시실란, 알릴트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡

시실란, 헥세닐트라이메톡시실란, 비닐메틸다이메톡시실란, 헥세닐메틸다이메톡시실란, 헥세닐트라이에톡시실란, 및 이들의 조합, 그리고 대안적으로 비닐트라이메톡시실란이 포함된다.

- [0133] 성분 (a) 및 성분 (b)는 1:1 내지 1:1 초과 성분 (a):성분 (b), 대안적으로 1 이상, 즉 1:1 이상의 (a):(b) 비의 상대적 몰 양으로 존재한다. 대안적으로, (a):(b) 비는 5:1 내지 1:1, 대안적으로 2:1 내지 1:1, 그리고 대안적으로 1.5:1 내지 1:1 범위일 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 성분 (b)에 대한 성분 (a)의 몰 과량은 생성물의 수율에 유리하게 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다.
- [0134] 시재료 iii)의 제조 방법에 유용한 성분 (c)는 선택적 하이드로실릴화 촉매이다. 일 실시 형태에서, 성분 (c)는 코발트 착물이다. 코발트 착물은 화학식: $[\text{Co}(\text{R}^5)_x(\text{R}^6)_y(\text{R}^7)_w]_z$ 를 가지며, 상기 식에서, 수량 $(w + x + y) = 4$ 이고 하첨자 z 는 1 내지 6이다. 각각의 R^5 는 일산화탄소(CO), 아이소니트릴(CNR^8), 시아노알킬(NCR^8), NO^+ (니트로실 또는 니트로소늄으로 지칭됨) 또는 시아노(CN^-)로부터 선택되는 리간드이며, 각각의 R^8 은 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자의 알킬 기이다. R^5 에 대한 양으로 하전된 니트로실 리간드는 촉매가 양으로 하전되게 한다. R^5 가 양으로 하전된 경우, 할로젠 원자(예를 들어, Cl 또는 Br), 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 또는 트라이플레이트와 같은 음으로 하전된 반대 음이온이 존재할 것이다. 음으로 하전된 시아노 리간드는 촉매가 음으로 하전되게 한다. R^5 가 음으로 하전된 경우, 나트륨, 칼륨, 테트라부틸암모늄, 또는 비스(트라이페닐포스핀) 이미늄과 같은 양으로 하전된 반대 양이온이 존재한다.
- [0135] 각각의 R^6 은 독립적으로 다이페닐-비스포스피노 알칸 리간드, 예를 들어 다이페닐비스포스피노에탄(dppe) 또는 다이페닐비스포스피노메탄(dppm)으로 예시되는 포스핀 리간드이다. 하첨자 y 가 0 초과일 때, 하첨자 z 는 2 이상일 수 있다.
- [0136] 각각의 R^7 은 리간드, 예를 들어, 할라이드(예를 들어, Br^- , 또는 Cl^-), 알콕사이드 또는 관련 옥시게네이트(OR^{8-} , 또는 아세틸 아세토네이트), 아마이드(NR_2^{8-}), 1 내지 18개의 탄소 원자의 알킬 기, 또는 하이드라이드(H^-)와 같은 음이온성 리간드이다. 일부 경우에, 이러한 리간드를 제거하기 위하여 착물이 활성화될 필요가 있다. 할라이드는 하이드라이드, 예컨대 $\text{Li}[\text{HBtEt}_3]$ (여기서, Et는 에틸 기를 나타냄)으로 처리함으로써, 또는 은 염 또는 알칼리 금속, 예컨대 나트륨 또는 리튬으로 환원시킴으로써 활성화될 수 있다. 알콕사이드 또는 아마이드는 하이드로실란(별도의 또는 촉매 반응에서의 하이드로실란)과의 반응 시에 활성화될 수 있다. 알킬 리간드(음이온성 탄소 리간드, 예를 들어, $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^-$ (여기서, Me는 메틸 기를 나타냄), 또는 Me^- , 또는 부틸 $^-$)의 경우, 이들은 또한 하이드로실란에 의해 활성화될 수 있다.
- [0137] 하이드라이드 리간드는 전형적으로 촉매의 활성 형태에 존재한다. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 이 촉매로서 사용되는 경우, 원위치에서 활성화되어 $\text{Co}(\text{H})(\text{CO})_4$ 를 형성할 것으로 예상된다.
- [0138] 코발트 착물이 사용되는 경우, 본 명세서에 기재된 시재료 iii)의 제조 방법은 1 기압 이상에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 본 방법은 1 기압 내지 1.5 기압에서 수행될 수 있다. 단계 1)은 0°C 내지 150°C, 대안적으로 20°C 내지 150°C, 대안적으로 30°C 내지 150°C, 그리고 대안적으로 50°C 내지 100°C에서 수행될 수 있다. 단계 1)에서의 가열을 위한 온도는 선택된 압력을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우되지만, 반응이 실용적이기에 충분히 신속하게 진행되는 것을 보장하기 위해 가열은 20°C 이상에서 수행될 수 있다. 가열 동안의 온도의 상한은 중요하지 않으며 선택된 성분들에 따라 좌우되는데, 즉 상한은 성분들이 본 방법을 수행하기 위해 선택된 반응기 밖으로 기화되지 않도록 하는 것이어야 한다. 대안적으로, 가열은 250°C 내지 150°C, 대안적으로 30°C 내지 100°C일 수 있다. 선택된 정확한 온도는 촉매 상에 존재하는 리간드의 선택을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 예를 들어, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 이 사용되는 경우, 반응 온도는 0°C 내지 50°C와 같이 더 낮을 수 있다. 촉매가 dppm 또는 dppe 리간드를 포함하는 경우, 이는 촉매에 개선된 저장 안정성을 부여할 수 있고 더 높은 반응 온도를 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 촉매가 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ 인 경우, 이는 실온에서 저장될 수 있는 반면, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 은 저온(전형적으로 0°C 미만)에서 저장되지 않으면 분해될 수 있다.
- [0139] 대안적으로, 성분 (c)는 화학식: $[\text{Ir}(\text{R}^9)_{xx}(\text{R}^{10})_{yy}]_{zz}$ 의 이리듐 착물일 수 있으며, 상기 식에서 하첨자 xx 는 1 또

는 2이고, R⁹는 1,5-사이클로옥타다이엔 리간드 또는 2,5-노르보르나다이엔 리간드이고, 하첨자 yy는 0 내지 2, 대안적으로 0 또는 1이고, R¹⁰은 활성화될 수 있는 리간드이고, 하첨자 zz는 1 또는 2이다. 대안적으로, 하첨자 zz는 2이다. R¹⁰에 대한 활성화는 임의의 편리한 수단, 예를 들어 유기하이드로겐실록산 올리고머의 비점보다 낮은 온도에서의 가열, 은 염의 첨가, 또는 본 명세서에 기재된 방법의 단계 1)에서의 광화학적 또는 전기화학 적 수단에 의해 수행될 수 있다. R¹⁰에 적합한 리간드의 예에는 할로젠 원자, 베타-케토에스테르 리간드, 할로 겐화 베타-케토에스테르 리간드, 알콕시 리간드, 시아노알킬 리간드, 아릴 리간드, 및 헤테로아릴 리간드가 포 함된다. 적합한 할로젠 원자의 예에는 브롬(Br), 염소(Cl) 및 요오드(I)가 포함된다. 대안적으로, 할로젠 원 자는 Cl일 수 있다. 베타-케토에스테르 리간드의 예에는 아세틸 아세토네이트(acac)가 포함된다. 할로겐화 베타-케토에스테르의 예에는 헥사플루오로 아세틸아세토네이트(hfacac)가 포함된다. 알콕시 리간드의 예에는 메 톡시, 에톡시, 및 프로폭시가 포함된다. 대안적으로, 알콕시 리간드는 메톡시일 수 있다. 적합한 시아노알킬 리간드의 예에는 CH₃CN, 아세토니트릴, 및 테트라하이드로푸란(THF)이 포함된다. 적합한 아릴 리간드의 예에는 페닐, 벤질, 또는 인데닐이 포함된다. 적합한 헤테로아릴 리간드의 예에는 피리딘이 포함된다.

[0140] 성분 (c)에 적합한 이리듐 촉매의 예에는 [Ir(I)CODCl-이량체, Ir(I)CODacac, Ir(I)COD₂BARF, Ir(I)COD(OMe)-이량체, Ir(I)COD(hfacac), Ir(I)COD(CH₃CN)₂, Ir(I)COD(피리딘), Ir(I)COD(인데닐), 및 이들의 혼합물이 포함 되지만 이로 한정되지 않으며; 여기서, COD는 1,5-사이클로옥타다이엔 기를 나타내고, BARF는 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트를 나타내고, acac는 아세틸 아세토네이트를 나타내고, hfacac는 헥사플 루오로 아세틸아세토네이트를 나타낸다.

[0141] 이리듐 촉매가 사용되는 경우, 시재료 (iii)의 제조 방법의 단계 1)은 산화제, 예를 들어 산소 가스(O₂), 유기 산화제, 예를 들어 퀴논, 또는 무기 산화제, 예를 들어 산화물(예를 들어, 독일 특허 DE102005030581호에 기재 된 바와 같음)의 존재 하에 수행될 수 있다. 대안적으로, 안정제는 (예를 들어, 국제특허 공개 WO 2008107332 A1호, 유럽 특허 EP1156052 B1호, 유럽 특허 EP1633761 B1호, 유럽 특허 EP1201671 B1호, 독일 특허 DE10232663 C1호에 기재된 바와 같이) 더 우수한 전반적인 성능을 가능하게 하도록 Ir 촉매를 추가로 안정화시 키기 위해 과량으로 첨가된 다이엔 또는 폴리엔일 수 있다.

[0142] 본 방법은 1 기압 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 본 방법은 1 기압 내지 1.5 기압에서 수행될 수 있다. 단계 1)은 0°C 내지 150°C, 대안적으로 50°C 내지 150°C, 대안적으로 60°C 내지 150°C, 그리고 대안 적으로 50°C 내지 100°C에서 수행될 수 있다. 단계 1)에서의 가열을 위한 온도는 선택된 압력을 포함하는 다양 한 요인에 따라 좌우되지만, 반응이 실용적이기에 충분히 신속하게 진행되는 것을 보장하기 위해 가열은 70°C 이상에서 수행될 수 있다. 가열 동안의 온도의 상한은 중요하지 않으며 선택된 성분들에 따라 좌우되는데, 즉 상한은, 성분들이 본 방법을 수행하기 위해 선택된 반응기 밖으로 기화되지 않도록 하는 것이어야 한다. 대안 적으로, 가열은 70°C 내지 150°C, 대안적으로 70°C 내지 100°C일 수 있다.

[0143] 대안적으로, 성분 (c)는 킬레이트화된 로듐 다이포스핀 착물일 수 있다. 킬레이트화된 로듐 다이포스핀 착물은 화학식 c1: [R⁴(R¹¹₂P)₂RhR¹²]₂, 화학식 c2: [R⁴(R¹¹₂P)₂Rh(R¹⁴)]R¹³, 또는 이들의 혼합물을 가질 수 있다. 화학식 c1 및 화학식 c2의 각각에서, 각각의 R⁴는 독립적으로 2가 탄화수소 기이고, 각각의 R¹¹은 독립적으로 1가 탄화 수소 기이고, 각각의 R¹²는 독립적으로 음으로 하전된 리간드이고, 각각의 R¹³은 독립적으로 음이온이다. R⁴를 위한 2가 탄화수소 기는 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬렌 기일 수 있다. 대안적으로, R⁴는 메틸렌, 에틸렌, 또는 헥실렌일 수 있고; 대안적으로 R⁴는 에틸렌일 수 있다.

[0144] R¹¹을 위한 1가 탄화수소 기는 하기에 정의된 바와 같은 알킬 기 또는 아릴 기일 수 있다. 대안적으로, R¹¹을 위한 알킬 기는 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있다. R¹¹을 위한 적합한 아릴 기는 페닐, 톨릴, 자일릴, 벤질, 및 2-페닐에틸로 예시되지만 이로 한정되지 않는다. 대안적으로, R¹¹은 에틸 기 또는 페닐 기일 수 있다.

[0145] R¹²에 적합한 음으로 하전된 리간드의 예에는 할로젠 원자, 알콕시 리간드, 아릴 리간드, 및 헤테로아릴 리간드 가 포함된다. 적합한 할로젠 원자의 예에는 브롬(Br), 염소(Cl) 및 요오드(I)가 포함된다. 대안적으로, 할로 겐 원자는 Cl일 수 있다. 알콕시 리간드의 예에는 메톡시, 에톡시, 및 프로폭시가 포함된다. 대안적으로, 알

족시 리간드는 메톡시일 수 있다. 적합한 아릴 리간드의 예에는 페닐, 벤질, 또는 인데닐이 포함된다.

[0146] R^{13} 은 음이온이다. 대안적으로, 음이온은 퍼클로레이트, 트라이플루오로메틸설포네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라키스페닐보레이트, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로포스페이트, $[Al(C(CF_3)_3)_4]^-$, 카르보란, 예를 들어 $[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$ (상기 식에서, Me는 메틸 기를 나타냄)을 포함하는, '약하게 배위된 음이온' 또는 '배위되지 않은 음이온'으로 당업자에게 지칭되는 것일 수 있다.

[0147] 화학식 c2에서, R^{14} 는 공여체 리간드를 나타낸다. 적절한 공여체 리간드는 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 고리화 또는 비고리화 에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란 또는 디에틸에테르, 다이메틸설폭사이드, 올레핀, 예를 들어 1,2-시스-사이클로옥텐 또는 1-옥텐 또는 에틸렌, 다이엔, 예를 들어 1,5-사이클로옥타다이엔 또는 2,5-노르보르나다이엔 또는 1,5-헥사다이엔, 케톤, 예를 들어 아세톤, 또는 알킨, 예를 들어 아세틸렌 또는 1,2-다이페닐아세틸렌이다.

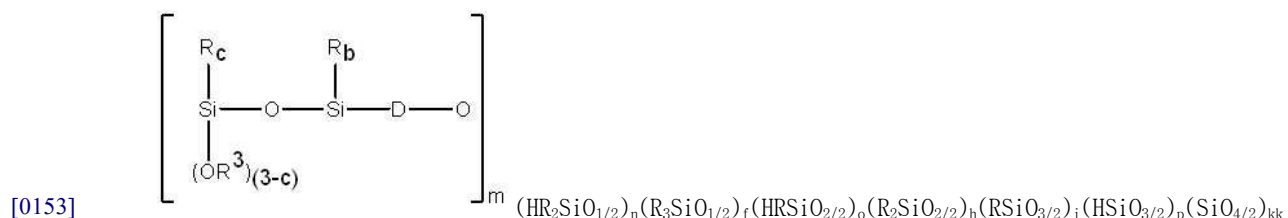
[0148] 성분 (c)를 위해 적합한 로뎀 촉매의 예에는 [1,2-비스(다이페닐포스피노)에탄]다이클로로다이로뎀 및 [1,2-비스(다이에틸포스피노)에탄]다이클로로다이로뎀, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0149] 로뎀 촉매가 성분 (c)에 사용되는 경우, 시제료 iii)의 제조 방법은 불활성 조건 하에서 수행될 수 있는데, 즉, 이 경우 성분들을 위한 용기는 반응 전에 불활성 기체, 예를 들어 질소로 퍼징된다. 사용되는 올리고머는 단계 1) 전에 산 농도를 감소시키기 위해 염기성 Al_2O_3 과 접촉시킴으로써 정제될 수 있다. 본 방법은 1 기압 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 본 방법은 1 기압 내지 1.5 기압에서 수행될 수 있다. 단계 1)은 0°C 내지 150°C, 대안적으로 50°C 내지 150°C, 대안적으로 60°C 내지 150°C, 그리고 대안적으로 50°C 내지 100°C에서 수행될 수 있다. 단계 1)에서의 가열을 위한 온도는 선택된 압력을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우되지만, 반응이 실용적이기에 충분히 신속하게 진행되는 것을 보장하기 위해 가열은 70°C 이상에서 수행될 수 있다. 가열 동안의 온도의 상한은 중요하지 않으며 선택된 성분들에 따라 좌우되는데, 즉 상한은 성분들이 본 방법을 수행하기 위해 선택된 반응기 밖으로 기화되지 않도록 하는 것이어야 한다. 대안적으로, 가열은 70°C 내지 150°C, 대안적으로 70°C 내지 100°C일 수 있다.

[0150] 상기에 기재된 방법의 단계 1)에서 사용되는 성분 (c)의 양은, 성분 (a)를 위해 선택된 특정 폴리오르가노하이드로젠실록산 올리고머, 성분 (b)를 위해 선택된 특정 지방족 불포화 알콕시실란, 및 성분 (a)를 위해 선택된 폴리오르가노하이드로젠실록산 올리고머를 비등시키지 않고서 혼합물이 가열될 수 있는 온도를 포함하는 다양한 요인들에 따라 좌우된다. 그러나, 성분 (c)의 양은 성분 (a)와 성분 (b)의 합계 중량을 기준으로 1 ppm(part per million) 내지 100 ppm, 대안적으로 5 ppm 내지 80 ppm, 대안적으로 5 ppm 내지 20 ppm의 코발트 금속의 몰 양을 혼합물 내에 제공하기에 충분할 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 범위의 상한을 향한 촉매 로딩에서, 부산물로서 형성되는 겔로 인해 수율이 감소할 수 있지만, 화학식 IV의 화합물에 대한 선택성은 여전히 유리한 것으로 생각된다. 본 방법은 선택적으로 촉매의 비활성화 또는 제거를 추가로 포함할 수 있다. 그러나, 적절한 촉매 로딩에 의해, 촉매의 비활성화 또는 제거 단계가 생략될 수 있다.

[0151] 상기에 기재된 방법의 단계 1)은 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머를 포함하는 생성물을 생성한다. 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머는 하기 단위 화학식 X를 갖는다:

[0152] [화학식 X]



[0154] (상기 식에서, R, R^3 , 및 하첨자 c, 하첨자 f, 하첨자 h, 하첨자 i, 및 하첨자 kk는 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 b는 0 내지 2이고, m은 0 초과이고, 수량 $(m + n + o + p) = (e + g + jj)$ 이고, 각각의 D는 독립적으로 2 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 기이되, 단, 단계 1)에서 생성된 전체 D 기의 90 몰% 초과는 선행임). 본 명세서에 기재된 방법은, 이러한 알콕시-작용성 유기하이드로젠실록산 올리고머가 β -부가물 화합물(즉, D가 선행임)에 대해 높은 선택성으로 생성되며, 다른 촉매를 사용하는 기존의 방법에서보다 상응하는 α -부가물 화

합물이 없거나 더 적은 양이라는 이점을 제공한다.

- [0155] 상기에 기재된 방법의 단계 1)에서의 성분들은, 균질하거나 불균질할 수 있는 혼합물을 형성한다. 하나 이상의 추가 성분이, 즉 상기에 기재된 성분 (a), 성분 (b), 및 성분 (c)에 더하여, 본 명세서에 기재된 방법 및 조성물에 선택적으로 사용될 수 있다. 존재하는 경우, 추가 성분은 (d) 용매 또는 (e) 안정제, 또는 (d)와 (e) 둘 모두일 수 있다.
- [0156] 성분 (d)는 본 명세서에 기재된 방법의 단계 1)에서 사용되는 혼합물에 첨가될 수 있는 용매이다. 성분 (a), 성분 (b), 및/또는 성분 (c) 중 하나 이상이 용매 중에 제공될 수 있다. 예를 들어, 성분 (c)는 단계 1)에서 혼합물에 첨가되는 용매에 용해될 수 있다. 용매는 반응물 및 촉매의 접촉, 혼합물의 유동 및/또는 촉매와 같은 소정 성분의 도입을 용이하게 할 수 있다. 본 발명에 사용되는 용매는 혼합물의 성분들을 유동화시키는 데 도움을 주지만 임의의 이들 성분들과 본질적으로 반응하지 않는 것들이다. 용매는 혼합물 중의 성분들의 용해성, 및 휘발성에 기초하여 선택될 수 있다. 용해성은 용매가 혼합물의 성분들을 용해시키기 위해 충분함을 지칭한다. 휘발성은 용매의 증기압을 지칭한다. 용매가 너무 휘발성인 경우(증기압이 너무 높은 경우), 가열 동안 용액 중에 용매가 남아 있지 않을 수 있다. 그러나, 용매가 충분히 휘발성이 아닌 경우(증기압이 너무 낮은 경우), 용매를 생성물로부터 제거하기가 어려울 수 있거나 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머로부터 단리하기가 어려울 수 있다.
- [0157] 용매는 유기 용매일 수 있다. 유기 용매는 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 또는 자일렌, 또는 이들의 조합일 수 있다. 성분 (d)는 하나의 용매일 수 있다. 대안적으로, 성분 (d)는 둘 이상의 상이한 용매를 포함할 수 있다.
- [0158] 용매의 양은 선택된 특정 용매 및 혼합물을 위해 선택된 다른 성분들의 양 및 유형을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우될 수 있다. 그러나, 용매의 양은 혼합물의 중량을 기준으로 0% 내지 99%, 또는 존재하는 경우, 1% 내지 99%, 그리고 대안적으로 2% 내지 50%의 범위일 수 있다.
- [0159] 본 방법은 선택적으로 하나 이상의 추가 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 생성물로부터 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머를 함유하는 분획을 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머는, 서로 분리하기가 어렵고/어렵거나 비용이 많이 드는 β-부가물 화합물(즉, D가 선형입)과 상응하는 α-부가물 화합물(즉, D가 선형이 아님)을 포함할 수 있기 때문에, β-부가물 화합물과 α-부가물 화합물 둘 모두를 포함하는 분획이 상기에 기재된 단계 1) 후에 생성물로부터 회수될 수 있다. 이 분획은, 분획 내의 β-부가물 화합물과 α-부가물 화합물의 합계량을 기준으로, 90% 초과와 β-부가물 화합물, 대안적으로 90% 초과 내지 100%의 β-부가물 화합물, 대안적으로 92% 내지 100%, 대안적으로 90% 초과 내지 100% 미만, 대안적으로 92% 내지 100% 미만, 그리고 대안적으로 95% 내지 100% 미만의 β-부가물 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 분획을 회수하는 것은, 가열하면서 또는 진공 하에서, 또는 이들의 조합에서, 스트리핑 또는 증류와 같은 임의의 편리한 수단에 의해 수행될 수 있다.
- [0160] 상기 β-부가물 화합물 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머를 포함하는 상기에 기재된 분획은, 지방족 불포화 작용기를 함유하는 폴리오르가노실록산 수지 및 중합체(예를 들어, 상기에 기재된 시재료 i) 및 시재료 ii))의 작용화에 유용하다. 예를 들어, 화학식 X의 알콕시-작용성 유기하이드로겐실록산 올리고머 내의 SiH기와, 시재료 i) 및 시재료 ii) 내의 규소-결합된 지방족 불포화 기의 하이드로실릴화 반응이 알콕시-작용성 폴리오르가노실록산 수지 중합체 블렌드를 생성할 것이다. 이 반응은 시재료 iv)에 의해 촉매된다.
- [0161] 시재료 iv)
- [0162] 시재료 iv)는 시재료 iii)의 제조에 사용되는 촉매 이외의 하이드로실릴화 반응 촉매이다. 하이드로실릴화 반응을 촉매하는 통상적인 촉매가 적합하며, 당업계에 공지되어 있고, 구매가능하다. 그러한 하이드로실릴화 촉매는 백금족 금속, 예를 들어 백금일 수 있다. 대안적으로, 하이드로실릴화 촉매는 그러한 금속의 화합물, 예를 들어 염화백금산, 염화백금산 6수화물, 이염화백금, 및 상기 화합물들과 저분자량 유기폴리실록산의 착물, 또는 매트릭스 또는 코어/셸(core/shell) 유형 구조 내에 마이크로캡슐화된 백금 화합물일 수 있다. 백금과 저분자량 유기폴리실록산의 착물은 백금과의 1,3-다이에테닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착물을 포함한다. 이러한 착물은 수지 매트릭스 내에 마이크로캡슐화될 수 있다. 예시적인 하이드로실릴화 촉매가 미국 특허 제 3,159,601호; 제3,220,972호; 제3,296,291호; 제3,419,593호; 제3,516,946호; 제3,814,730호; 제3,989,668호; 제4,784,879호; 제5,036,117호; 및 제5,175,325호와 유럽 특허 EP 0 347 895 B호에 기재되어 있다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매 및 그의 제조 방법은, 미국 특허 제4,766,176호 및 제5,017,654호에 예시된 바와

같이, 당업계에 공지되어 있다. 시재료들을 조합하는 것은 승온에서, 예를 들어 50°C 내지 250°C에서 가열하여 수행될 수 있다.

[0163] 시재료 C)

[0164] 상기에 기재된 접착제 조성물 내의 시재료 C)는 축합 반응 촉매이다. 축합 반응 촉매는 실라놀-실라놀 축합 반응에 효과적인 일반적인 축합 촉매로부터 선택될 수 있으며, 유기금속 화합물, 아민, 및 광범위한 유기 및 무기 염기 및 산을 포함한다. 유기금속 화합물은 주석, 티타늄, 아연, 지르코늄, 하프늄 등의 유기 화합물을 포함한다. 축합 반응 촉매는 유기주석 화합물 및 유기티타늄 화합물일 수 있다. 예시적인 유기주석 화합물은 a) i) 다이부틸 주석 다이라우레이트, ii) 다이메틸 주석 다이라우레이트, iii) 다이-(n-부틸)주석 비스-케토네이트, iv) 다이부틸 주석 다이아세테이트, v) 다이부틸 주석 말레에이트, vi) 다이부틸 주석 다이아세틸아세토네이트, vii) 다이부틸 주석 다이메톡사이드, viii) 카르보메톡시페닐 주석 트리스-우베레이트, ix) 다이부틸 주석 다이옥타노에이트, x) 다이부틸 주석 다이포르메이트, xi) 아이소부틸 주석 트라이세로에이트, xii) 다이메틸 주석 다이부테레이트, xiii) 다이메틸 주석 다이-네오데코노에이트, xiv) 다이부틸 주석 다이-네오데코노에이트, xv) 트라이에틸 주석 타르테레이트, xvi) 다이부틸 주석 다이벤조에이트, xvii) 부틸주석트라이-2-에틸헥사노에이트, xviii) 다이옥틸 주석 다이아세테이트, xix) 주석 옥틸레이트, xx) 주석 올레에이트, xxi) 주석 부티레이트, xxii) 주석 나프테네이트, xxiii) 다이메틸 주석 다이클로라이드와 같은, 카르복실산의 제2 주석 염; b) xxiv) 주석(II) 다이아세테이트, xxv) 주석(II) 다이옥타노에이트, xxvi) 주석(II) 다이에틸헥사노에이트, xxvii) 주석(II) 다이라우레이트와 같은 유기 카르복실산의 주석(II) 염, c) xxviii) 제1 주석 옥토에이트, xxix) 제1 주석 올레에이트, xxx) 제1 주석 아세테이트, xxxi) 제1 주석 라우레이트, xxxii) 제1 주석 스테아레이트, xxxiii) 제1 주석 나프타네이트, xxxiv) 제1 주석 헥사노에이트, xxxv) 제1 주석 석시네이트, xxxvi) 제1 주석 카프릴레이트와 같은, 카르복실산의 제1 주석 염, 및 i) 내지 xxxvi) 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예시적인 유기티타늄 화합물은 i) 테트라-n-부틸 티타네이트, ii) 테트라아이소프로필 티타네이트, iii) 테트라-t-부틸 티타네이트, iv) 테트라키스(2-에틸헥실) 티타네이트, v) 아세틸아세토네이트 티타네이트 킬레이트, vi) 에틸 아세토아세테이트 티타네이트 킬레이트, vii) 트라이에탄올아민 티타네이트 킬레이트, 및 i), ii), iii), iv), v), vi) 및 vii) 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0165] 접착제 조성물 내의 축합 반응 촉매의 양은 다른 시재료의 선택, 임의의 추가 시재료의 첨가 여부, 및 접착제 조성물의 최종 용도를 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 그러나, 축합 반응 촉매는 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.01% 내지 25% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 대안적으로, 축합 반응 촉매는 0.1% 내지 25%, 대안적으로 0.1% 내지 15%, 대안적으로 0.5% 내지 15%, 대안적으로 0.5% 내지 10%, 대안적으로 0.1% 내지 5%의 양으로 존재할 수 있다.

[0166] 시재료 D)

[0167] 상기에 기재된 접착제 조성물 내의 시재료 D)는 자유 라디칼 개시제이다. 자유 라디칼 개시제는 아조 화합물 또는 유기 퍼옥사이드 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 아조 화합물에는 아조벤젠, 아조벤젠-p-설폰산, 아조 비스다이메틸발레로니트릴, 아조비스아이소부티로니트릴, 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 유기 퍼옥사이드 화합물에는 다이알킬 퍼옥사이드, 다이아릴 퍼옥사이드, 다이아실 퍼옥사이드, 알킬 하이드로퍼옥사이드, 및 아릴 하이드로퍼옥사이드가 포함된다. 특정 유기 퍼옥사이드 화합물은 벤조일 퍼옥사이드; 다이벤조일 퍼옥사이드; 4-모노클로로벤조일 퍼옥사이드; 다이쿠밀 퍼옥사이드; tert-부틸퍼옥시벤조에이트; tert-부틸 쿠밀 퍼옥사이드; tert-부틸옥사이드 2,5-다이메틸-2,5-다이-tert-부틸퍼옥시헥산; 2,4-다이클로로벤조일 퍼옥사이드; 다이-tert-부틸퍼옥시-다이아이소프로필 벤젠; 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산; 2,5-다이-tert-부틸퍼옥시헥산-3,2,5-다이메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시) 헥산; 쿠밀-tert-부틸 퍼옥사이드; 또는 이들의 둘 이상의 조합으로 예시된다.

[0168] 접착제 조성물에 첨가되는 자유 라디칼 개시제의 양은 선택된 축합 반응 촉매의 유형 및 양 및 접착제 조성물 내의 다른 시재료의 선택을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우되지만, 자유 라디칼 개시제는 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 5%, 대안적으로 0.2% 내지 3%, 대안적으로 0.5% 내지 2%의 양으로 존재할 수 있다.

[0169] 추가 시재료

[0170] 상기에 기재된 접착제 조성물은 하나 이상의 추가 시재료를 추가로 포함할 수 있다(상기에 기재된 시재료 A),

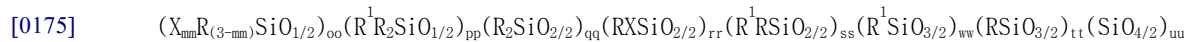
시재료 B), 시재료 C) 및 시재료 D)와는 별개이며 그에 더하여 첨가됨). 추가 시재료는 E) 이중 경화 화합물, F) 접착 촉진제, G) 부식 억제제, H) 리올로지 조절제, I) 건조제, J) 가교결합제, K) 충전제, L) 스페이서, M) 산 스캐빈저(acid scavenger), N) 실라놀 작용성 폴리다이오르가노실록산, O) 형광 광학 증백제, P) 사슬 전달제, Q) (메트)아크릴레이트 단량체, R) 폴리-알콕시 말단화된 폴리다이오르가노실록산, S) 착색제, 및 E), F), G), H), I), J), K), L), M), N), O), P), Q), R) 및 S) 중 둘 이상으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0171] 시재료 E)

[0172] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 시재료 E) 이중 경화 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이중 경화 화합물은 분자당 1개 이상의 가수분해성 기 및 1개 이상의 자유 라디칼 반응성 기를 갖는 유기규소 화합물이다. 시재료 E)를 위한 유기규소 화합물은 화학식 $R^1_{mm}R_{nn}SiX_{(4-mm-nn)}$ 의 실란을 포함할 수 있으며, 상기 식에서, R 및 R¹은 상기에 기재된 바와 같고, X는 가수분해성 기이고, 하첨자 mm는 1 내지 2이고, 하첨자 nn은 0 내지 2이고, 수량 (mm + nn)은 2 내지 3이다.

[0173] 각각의 X는 독립적으로, 아세트아미도 기, 아실옥시 기, 예를 들어 아세톡시, 알콕시 기, 아미도 기, 아미노기, 아미녹시 기, 옥시모 기, 케톡시모 기, 및 메틸아세트아미도 기로부터 선택될 수 있는, 가수분해성 기를 나타낸다. X는 하이드록실 기가 아니다. 대안적으로, 각각의 X는 아세톡시 기 또는 알콕시 기일 수 있다. 대안적으로, 각각의 X는 알콕시 기, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 프로톡시 또는 부톡시; 대안적으로 메톡시이다.

[0174] 대안적으로, 시재료 E)의 유기규소 화합물은 단위 화학식:



[0176] 의 폴리오르가노실록산을 포함할 수 있으며, 상기 식에서, R, R¹, 및 X 및 하첨자 mm은 상기에 기재된 바와 같고, 하첨자 oo는 0 이상이고, 하첨자 pp는 0 이상이고, 하첨자 qq는 0 이상이고, 하첨자 rr은 0 이상이고, 하첨자 ss는 0 이상이고, 하첨자 ww는 0 이상이고, 하첨자 tt는 0 이상이고, 하첨자 uu는 0 이상이되, 단, 수량 (oo + rr)은 1 이상이고, 수량 (pp + ss + ww)는 1 이상이고, 수량 (oo + pp + qq + rr + ss + ww + tt + uu)는 2 초과이다. 대안적으로, 하첨자 oo는 0 내지 100, 대안적으로 0 내지 50, 대안적으로 0 내지 20, 대안적으로 0 내지 10, 대안적으로 1 내지 50, 대안적으로 1 내지 20, 그리고 대안적으로 1 내지 10이다. 대안적으로, 하첨자 pp는 0 내지 100, 대안적으로 0 내지 50, 대안적으로 0 내지 20, 대안적으로 0 내지 10, 대안적으로 1 내지 50, 대안적으로 1 내지 20, 그리고 대안적으로 1 내지 10일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 qq는 0 내지 1,000, 대안적으로 0 내지 500, 대안적으로 0 내지 200, 대안적으로 0 내지 100, 대안적으로 1 내지 500, 대안적으로 1 내지 200, 그리고 대안적으로 1 내지 100이다. 대안적으로, 하첨자 rr은 0 내지 100, 대안적으로 0 내지 50, 대안적으로 0 내지 20; 대안적으로 0 내지 10, 대안적으로 1 내지 50, 대안적으로 1 내지 20, 그리고 대안적으로 1 내지 10이다. 대안적으로, 하첨자 ss는 0 내지 100, 대안적으로 0 내지 50, 대안적으로 0 내지 20, 대안적으로 0 내지 10, 대안적으로 1 내지 50, 대안적으로 1 내지 20, 그리고 대안적으로 1 내지 10이다. 대안적으로, 하첨자 ww는 0 내지 100, 대안적으로 0 내지 50, 대안적으로 0 내지 20, 대안적으로 0 내지 10, 대안적으로 1 내지 50, 대안적으로 1 내지 20, 그리고 대안적으로 1 내지 10이다. 대안적으로, 하첨자 tt는 0 내지 1,000, 대안적으로 0 내지 500, 대안적으로 0 내지 200; 대안적으로 0 내지 100, 대안적으로 1 내지 500, 대안적으로 1 내지 200, 그리고 대안적으로 1 내지 100이다. 대안적으로, 하첨자 uu는 0 내지 1,000, 대안적으로 0 내지 500, 대안적으로 0 내지 200, 대안적으로 0 내지 100, 대안적으로 1 내지 500, 대안적으로 1 내지 200, 그리고 대안적으로 1 내지 100이다.

[0177] 시재료 E)의 예에는 실란, 예를 들어 메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 아크릴옥시프로필트라이에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트라이에톡시실란, 메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란, 아크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란, 아크릴옥시프로필다이메틸메톡시실란, 및 메타크릴옥시프로필다이메틸메톡시실란이 포함된다.

[0178] 접착제 조성물 내의 이중 경화 화합물의 양은 다른 시재료의 선택, 임의의 추가 시재료의 첨가 여부, 및 접착제 조성물의 최종 용도를 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 그러나, 이중 경화 화합물은 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.01% 내지 25% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 대안적으로, 이중 경화 화합물은 0.1% 내지 25%, 대안적으로 0.1% 내지 15%, 대안적으로 0.5% 내지 15%, 대안적으로 0.5% 내지 10%, 대안적으로 0.1% 내지 5%의 양으로 존재할 수 있다.

[0179] 시재료 F)

[0180] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 F) 접착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 접착 촉진제는 전이 금속 킬레이트, 탄화수소옥시실란, 예를 들어 알콕시실란, 알콕시실란과 하이드록시-작용성 폴리오르가노실록산의 조합, 아미노 작용성 실란, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 접착 촉진제는 화학식 $R^{15}_{aaa}R^{16}_{bbb}Si(OR^{17})_{4-(aaa+bbb)}$ 를 갖는 실란을 포함할 수 있으며, 상기 식에서, 각각의 R^{15} 는 독립적으로 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 1가 유기 기이고; R^{16} 은 아미노, 에폭시, 메르캅토 또는 아크릴레이트 기와 같은 접착 촉진 기를 갖는 하나 이상의 SiC 결합된 치환체를 함유하고; 각각의 R^{17} 은 독립적으로 포화 탄화수소 기, 예를 들어, 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고; 하첨자 aaa는 0 내지 2 범위의 값을 갖고; 하첨자 bbb는 1 또는 2이고; 수량 (aaa + bbb)는 3 이하이다. 대안적으로, 접착 촉진제는 상기 실란의 부분 축합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 접착 촉진제는 알콕시실란과 하이드록시-작용성 폴리오르가노실록산의 조합을 포함할 수 있다.

[0181] 대안적으로, 접착 촉진제는 불포화 또는 에폭시-작용성 화합물을 포함할 수 있다. 접착 촉진제는 불포화 또는 에폭시-작용성 알콕시실란을 포함할 수 있다. 예를 들어, 작용성 알콕시실란은 화학식 $R^{18}_{ccc}Si(OR^{19})_{(4-ccc)}$ 를 가질 수 있으며, 상기 식에서, 하첨자 ccc는 1, 2, 또는 3이고, 대안적으로 하첨자 ccc는 1이다. 각각의 R^{18} 은 독립적으로 1가 유기 기이되, 단, 하나 이상의 R^{18} 은 불포화 유기 기 또는 에폭시-작용성 유기 기이다. R^{18} 을 위한 에폭시-작용성 유기 기는 3-글리시독시프로필 및 (에폭시사이클로헥실)에틸로 예시된다. R^{18} 을 위한 불포화 유기 기는 3-메타크릴로일옥시프로필, 3-아크릴로일옥시프로필, 및 불포화 1가 탄화수소 기, 예를 들어 비닐, 알릴, 헥세닐, 운데실레닐로 예시된다. 각각의 R^{19} 는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 2개의 탄소 원자의 포화 탄화수소 기이다. R^{19} 는 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸로 예시된다.

[0182] 적합한 에폭시-작용성 알콕시실란의 예에는 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실란, (에폭시사이클로헥실)에틸다이메톡시실란, (에폭시사이클로헥실)에틸다이에톡시실란, (에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실란, (에폭시사이클로헥실)에틸트라이에톡시실란, 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 불포화 알콕시실란의 예에는 비닐트라이메톡시실란, 알릴트라이메톡시실란, 알릴트라이에톡시실란, 헥세닐트라이메톡시실란, 운데실레닐트라이메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필 트라이메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필 트라이에톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필 트라이메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필 트라이에톡시실란, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0183] 대안적으로, 접착 촉진제는 에폭시-작용성 실록산, 예를 들어, 상기에 기재된 바와 같은, 하이드록시-말단화된 폴리오르가노실록산과 에폭시-작용성 알콕시실란의 반응 생성물, 또는 하이드록시-말단화된 폴리오르가노실록산과 에폭시-작용성 알콕시실란의 물리적 블렌드를 포함할 수 있다. 접착 촉진제는 에폭시-작용성 알콕시실란과 에폭시-작용성 실록산의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 접착 촉진제는 하이드록시-말단화된 메틸비닐실록산과 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란의 반응 생성물과 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란의 혼합물, 또는 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란과 하이드록시-말단화된 메틸비닐실록산의 혼합물, 또는 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란과 하이드록시-말단화된 메틸비닐/다이메틸실록산 공중합체의 혼합물로 예시된다.

[0184] 대안적으로, 접착 촉진제는 $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, 및 이들의 조합으로 예시되는 아미노 작용성 알콕시실란과 같은, 아미노 작용성 실란을 포함할 수 있다.

[0185] 대안적으로, 접착 촉진제는 전이 금속 킬레이트를 포함할 수 있다. 적합한 전이 금속 킬레이트에는

티타네이트, 지르코네이트, 예를 들어, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄 킬레이트, 예를 들어, 알루미늄 아세틸아세토네이트, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0186] 대안적으로, 접착 촉진제는 시재료 A), 시재료 B), 또는 존재하는 경우 시재료 E), 또는 이들 중 둘 이상과 반응하는 작용기를 갖는 트리아진계 화합물을 포함할 수 있다. 트리아진 고리는 일치환, 이치환, 또는 삼치환될 수 있고, 치환기 중 하나 이상은 반응하는 작용기이다. 작용기는 자유 라디칼 반응성 작용기 또는 축합 반응성 작용기일 수 있다. 자유 라디칼 반응성 작용기를 갖는 트리아진 화합물의 예에는 트리아릴아이소시아누레이트, 다이알릴프로필아이소시아누레이트, 트라이-(메타크릴옥시프로필)아이소시아누레이트, 트리아릴옥시트리아진, 트라이메타크릴옥시트리아진, 트리아크릴로일헥사하이드로트리아진, 및 트리스[2-(아크릴로일옥시)에틸]아이소시아누레이트가 포함된다. 축합 반응성 기를 갖는 트리아진 화합물의 예에는 2,4,6-트리스(메틸다이메톡시실릴)트리아진, 및 트리스[3-(트라이메톡시실릴)프로필]아이소시아누레이트가 포함된다.

[0187] 접착 촉진제의 정확한 양은 접착제 조성물 내의 다른 시재료의 선택 및 양을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 그러나, 접착 촉진제는, 존재하는 경우, 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량부, 대안적으로 0.01 내지 10 중량부, 그리고 대안적으로 0.01 내지 5 중량부의 양으로 접착제 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 접착 촉진제의 예가 미국 특허 제9,156,948호에 기재되어 있다.

[0188] 시재료 G)

[0189] 접착제 조성물은 선택적으로 시재료 G) 부식 억제제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 부식 억제제의 예에는 벤조트리아졸, 메르캅토벤조티아졸, 메르캅토벤조트리아졸, 및 구매가능한 부식 억제제, 예를 들어 미국 코네티컷주 노르워크 소재의 알. 티. 반더빌트(R. T. Vanderbilt)로부터의 2,5-다이메르캅토-1,3,4-티아다이아졸 유도체(쿠반(CUVAN)(등록상표) 826) 및 알킬티아다이아졸(쿠반(등록상표) 484)이 포함된다. 적합한 부식 억제제의 예는 미국 특허 제9,156,948호에 기재된 것들로 예시된다. 존재하는 경우, 부식 억제제의 양은 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.05% 내지 0.5%일 수 있다.

[0190] 시재료 H)

[0191] 접착제 조성물은 선택적으로 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 최대 5%, 대안적으로 1% 내지 2%의 시재료 H) 리올로지 조절제를 추가로 포함할 수 있다. 리올로지 조절제는 구매가능하다. 적합한 리올로지 조절제의 예에는 폴리아미드, 수소화 피마자유 유도체, 금속 비누, 미정질 왁스, 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 리올로지 조절제의 예는 미국 특허 제9,156,948호에 기재된 것들로 예시된다. 리올로지 조절제의 양은 선택된 특정 리올로지 조절제 및 본 조성물에 사용되는 다른 시재료의 선택을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 그러나, 리올로지 조절제의 양은 본 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0부 내지 20부, 대안적으로 1부 내지 15부, 그리고 대안적으로 1부 내지 5부일 수 있다.

[0192] 시재료 I)

[0193] 상기에 기재된 조성물은 선택적으로 시재료 I) 건조제를 추가로 포함할 수 있다. 건조제는 다양한 공급원으로부터 물에 결합한다. 예를 들어, 건조제는 축합 반응의 부산물, 예를 들어 물 및 알코올에 결합할 수 있다. 적합한 건조제의 예가, 예를 들어 미국 특허 제9,156,948호에 개시되어 있다. 건조제에 적합한 흡착제의 예는 무기 미립자, 예를 들어, 제올라이트, 예를 들어, 차바사이트, 모데나이트, 및 아날사이트; 분자체(molecular sieve), 예를 들어 알칼리 금속 알루미늄 실리케이트, 실리카 겔, 실리카-마그네시아 겔, 활성탄, 활성 알루미늄, 산화칼슘, 및 이들의 조합일 수 있다. 흡착제는 입자 크기가 10 마이크로미터 이하일 수 있다. 흡착제는 물 및 알코올을 흡착하기에 충분한 평균 기공 크기, 예를 들어 10 Å(옹스트롬) 이하의 평균 기공 크기를 가질 수 있다.

[0194] 대안적으로, 건조제는 화학적 수단에 의해 물 및/또는 다른 부산물에 결합할 수 있다. (시재료 J)로서 사용되는 임의의 실란 가교결합제에 더하여) 조성물에 첨가되는 소정 양의 실란 가교결합제가 화학적 건조제로서 작용할 수 있다. 이론에 구애되지 않음이 없이, 화학적 건조제를 다중 부분 조성물의 건조 부분에 첨가하여 조성물의 부분들이 함께 혼합된 후에 조성물에 물이 없도록 유지할 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어, 건조제로서 적합한 알콕시실란에는 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 아이소부틸트라이메톡시실란 및 이들의 조합이 포함된다. 건조제의 양은 선택된 특정 건조제에 따라 좌우된다. 그러나, 시재료 I)가 화학적 건조제인 경우, 그 양은 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0부 내지 15부, 대안적으로 0부 내지 10부, 대안적으로 0부 내지 5부, 대안적으로 0.1부 내지 0.5부의 범위일 수 있다.

[0195] 시재료 J)

[0196] 상기에 기재된 조성물은 선택적으로 시재료 J) 가교결합제를 추가로 포함할 수 있다. 가교결합제는 가수분해성기를 갖는 실란 가교결합제 또는 그의 부분 또는 완전 가수분해 생성물을 포함할 수 있다. 가교결합제는 시재료 B) 상의 가수분해성기와 반응성인 치환체를 분자당 평균 2개 초과로 갖는다. 시재료 J)에 적합한 실란 가교결합제의 예는 일반 화학식 $R^{20}_{ddd}Si(R^{21})_{(4-ddd)}$ 를 가질 수 있으며, 상기 식에서, 각각의 R^{20} 은 독립적으로 1가 탄화수소기, 예를 들어 알킬기이고; 각각의 R^{21} 은 가수분해성 치환체이며, 이는 상기에 기재된 X와 동일한 기일 수 있다. 대안적으로, 각각의 R^{21} 은, 예를 들어, 수소 원자, 할로젠 원자, 아세트아미도기, 아실옥시기, 예를 들어 아세톡시, 알콕시기, 아미도기, 아미노기, 아미녹시기, 하이드록실기, 옥시모기, 케톡시모기, 또는 메틸아세트아미도기일 수 있고; 하첨자 ii의 각각의 경우는 0, 1, 2, 또는 3일 수 있다. 실란 가교결합제의 경우, 하첨자 ii는 2 초과로 평균값을 갖는다. 대안적으로, 하첨자 ddd는 3 내지 4 범위의 값을 가질 수 있다. 대안적으로, 각각의 R^{21} 은 독립적으로 하이드록실, 알콕시, 아세톡시, 아미드, 또는 옥시모로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 실란 가교결합제는 아실옥시실란, 알콕시실란, 케톡시모실란, 및 옥시모실란으로부터 선택될 수 있다.

[0197] 실란 가교결합제는 다이알콕시실란, 예를 들어 다이알킬다이알콕시실란; 트리아알콕시실란, 예를 들어 알킬트리아알콕시실란; 테트라알콕시실란; 또는 이들의 부분 또는 완전 가수분해 생성물, 또는 이들의 다른 조합으로 예시되는 알콕시실란을 포함할 수 있다. 적합한 트리아알콕시실란의 예에는 메틸트리아메톡시실란, 메틸트리아에톡시실란, 에틸트리아메톡시실란, 에틸트리아에톡시실란, 아이소부틸트리아메톡시실란, 아이소부틸트리아에톡시실란, 그리고 이들의 조합, 및 대안적으로 메틸트리아메톡시실란이 포함된다. 적합한 테트라알콕시실란의 예에는 테트라에톡시실란이 포함된다. 대안적으로, 실란 가교결합제는 아실옥시실란, 예를 들어 아세톡시실란을 포함할 수 있다. 아세톡시실란은 테트라아세톡시실란, 유기트리아아세톡시실란, 다이오르가노다이아세톡시실란, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 아세톡시실란에는 테트라아세톡시실란, 메틸트리아아세톡시실란, 에틸트리아아세톡시실란, 비닐트리아아세톡시실란, 프로필트리아아세톡시실란, 부틸트리아아세톡시실란, 페닐트리아아세톡시실란, 옥틸트리아아세톡시실란, 다이메틸다이아세톡시실란, 페닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 다이페닐다이아세톡시실란, 테트라아세톡시실란, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 대안적으로, 가교결합제는 유기트리아아세톡시실란, 예를 들어 메틸트리아아세톡시실란과 에틸트리아아세톡시실란을 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다. 본 조성물에 사용될 수 있는 알콕시기와 아세톡시기 둘 모두를 함유하는 시재료 J)에 적합한 실란의 예에는 메틸다이아세톡시메톡시실란, 메틸아세톡시다이메톡시실란, 비닐다이아세톡시메톡시실란, 비닐아세톡시다이메톡시실란, 메틸다이아세톡시에톡시실란, 메틸아세톡시다이메톡시실란, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0198] 대안적으로, 가교결합제는 $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$, $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$, 또는 이들의 조합, 및 이들의 조합과 같은 아미노 작용성을 포함할 수 있다. 적합한 실란 가교결합제의 예가 미국 특허 제9,156,948호에 개시되어 있다.

[0199] 대안적으로, 가교결합제는 다작용성 (메트)아크릴레이트 가교결합제, 예를 들어, 예시되는 다이(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 그러한 가교결합제는 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트리아에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 비스메타크릴옥시 카르보네이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다글리세롤 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판 트리스(2-메틸-1-아지리딘)프로피오네이트, 트라이메틸올 프로판 트라이메타크릴레

이트, 아크릴레이트 타입 우레탄 함유 예비중합체, 폴리에테르 다이아크릴레이트, 및 다이메타크릴레이트, 및 이들의 둘 이상의 조합으로 예시된다. 적합한 다작용성 (메트)아크릴레이트 가교결합제는, 예를 들어, 미국 특허 제8,304,543호의 칼럼 11, 46행 내지 65행에 개시되어 있다.

[0200] 존재하는 경우, 가교결합제는 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 10% 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

[0201] 시재료 K)

[0202] 상기에 기재된 조성물은 선택적으로 K) 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제는 보강 충전제, 증량 충전제, 전도성 충전제, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 조성물은 선택적으로 성분 (K1) 보강 충전제를 추가로 포함할 수 있으며, 이는, 존재하는 경우, 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 95%, 대안적으로 1% 내지 60%의 양으로 첨가될 수 있다. 성분 (K1)의 정확한 양은 본 조성물의 반응 생성물의 형태 및 임의의 다른 충전제가 첨가되는지의 여부를 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 적합한 보강 충전제의 예에는 보강 실리카 충전제, 예를 들어 건식 실리카, 실리카 에어로젤, 실리카 제로젤, 및 침강 실리카가 포함된다. 건식 실리카는 당업계에 공지되어 있으며 구매가능하고; 예를 들어, 건식 실리카는 미국 메사추세츠주 소재의 캐보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)에 의해 명칭 CAB-O-SIL로 판매된다.

[0203] 본 조성물은 선택적으로 성분 (K2) 증량 충전제를, 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로, 0.1% 내지 95%, 대안적으로 1% 내지 60%, 그리고 대안적으로 1% 내지 20% 범위의 양으로 추가로 포함할 수 있다. 증량 충전제의 예에는 파쇄 석영, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 예를 들어, 침강 탄산칼슘, 산화아연, 활석, 규조토, 산화철, 점토, 운모, 백악, 이산화티타늄, 지르코니아, 모래, 카본 블랙, 흑연, 또는 이들의 조합이 포함된다. 증량 충전제는 당업계에 공지되어 있으며 구매가능하고; 예를 들어, 분쇄 실리카는 미국 웨스트버지니아주 버클리 스프링스 소재의 유.에스. 실리카(U.S. Silica)에 의해 명칭 MIN-U-SIL로 판매된다. 적합한 침강 탄산칼슘에는 솔베이(Solvay)로부터의 윈노필(Winnofil)(등록상표) SPM 및 SMI로부터의 울트라플렉스(Ultraplex)(등록상표) 및 울트라플렉스(등록상표) 100이 포함된다. 적합한 충전제의 예가 미국 특허 제9,156,948호에 개시되어 있다.

[0204] 시재료 L)

[0205] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 L) 스페이서를 추가로 포함할 수 있다. 스페이서는 유기 입자, 무기 입자, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 스페이서는 열 전도성, 전기 전도성, 또는 둘 모두일 수 있다. 스페이서는 원하는 입자 크기를 가질 수 있으며, 예를 들어, 입자 크기는 25 마이크로미터(μm) 내지 125 μm 의 범위일 수 있다. 스페이서는 단분산 비드, 예를 들어, 유리 또는 중합체(예를 들어, 폴리스티렌) 비드를 포함할 수 있다. 스페이서는 열 전도성 충전제, 예를 들어, 알루미늄, 질화알루미늄, 분무 금속 분말, 질화붕소, 구리, 및 은을 포함할 수 있다. 스페이서의 양은 입자 크기 분포, 부분들을 혼합하여 제조된 조성물 또는 그로부터 제조된 경화물의 사용 중에 적용될 압력, 사용 동안의 온도, 및 혼합된 조성물 또는 그로부터 제조된 경화물의 원하는 두께를 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우된다. 그러나, 조성물은, 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.05% 내지 2%, 대안적으로 0.1% 내지 1%의 양의 스페이서를 함유할 수 있다.

[0206] 시재료 M)

[0207] 상기에 기재된 조성물은 선택적으로 M) 산 스캐빈저를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 산 스캐빈저에는 사실상 염기성인 다양한 무기 및 유기 화합물, 예를 들어 산화마그네슘, 산화칼슘, 및 이들의 조합이 포함된다. 본 조성물은 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0% 내지 10%의 산 스캐빈저를 포함할 수 있다.

[0208] 시재료 N)

[0209] 상기에 기재된 조성물은 선택적으로 N) 실라놀 작용성 폴리다이오르가노실록산을 추가로 포함할 수 있다. 시재료 N)은 화학식 $\text{HOR}_2\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_{\text{eee}}((\text{HO})\text{RSiO})_{\text{fff}}\text{SiR}_2\text{OH}$, 화학식 $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_{\text{ggg}}((\text{HO})\text{RSiO})_{\text{hhh}}\text{SiR}_3$, 또는 이들의 조합의 폴리다이오르가노실록산을 포함할 수 있으며, 상기 식에서, R은 상기에 기재된 바와 같다. 하첨자 eee는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 eee는 2 이상의 평균값을 갖는다. 대안적으로, 하첨자 eee는 2 내지 2000 범위의 값을 가질 수 있다. 하첨자 fff는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 fff는 0 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다. 하첨자 ggg는 0 또는 양수일 수 있다. 대안적으로, 하첨자 ggg는 0 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다. 하첨자 hhh는 2 이상의 평균값을 갖는다. 대안적으로, 하첨자 hhh는 2 내지 2000 범위의 평균값을 가질 수 있다.

- [0210] 시재료 N)는 폴리아이오르가노실록산, 예를 들어
- [0211] i) 하이드록시-말단화된 폴리아이메틸실록산,
- [0212] ii) 하이드록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸페닐실록산),
- [0213] iii) 트라이메틸실록시-말단화된 폴리(다이메틸실록산/메틸하이드록시실록산), 및
- [0214] iv) i), ii) 및 iii) 중 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0215] 시재료 N)으로 사용하기에 적합한 하이드록시-말단 블로킹된 폴리아이오르가노실록산은 당업계에 공지된 방법, 예를 들어 상응하는 유기할로실란의 가수분해 및 축합 또는 환형 폴리아이오르가노실록산의 평형화에 의해 제조될 수 있다. 접착제 조성물에 첨가될 때, 시재료 N)은 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 20%, 대안적으로 0.1% 내지 10%, 그리고 대안적으로 0.1% 내지 5%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0216] 시재료 O)
- [0217] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 시재료 O) 광학 증백제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 광학 증백제는 티노팔(TINOPAL) OB로 구매가능한 2,5-티오펜다이일비스(5-tert-부틸-1,3-벤젠사졸)과 같이 구매가능하다. 본 조성물에 첨가될 때, 광학 증백제는 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 2%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0218] 시재료 P)
- [0219] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 P) 사슬 전달제를 추가로 포함할 수 있다. 접착제 조성물에 첨가될 때, 사슬 전달제는 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.01% 내지 5%, 대안적으로 0.01% 내지 2%, 그리고 대안적으로 0.1% 내지 2%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0220] 시재료 Q)
- [0221] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 시재료 Q) (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함할 수 있다. (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아이소보르닐아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 사이클로헥실메틸아크릴레이트 메틸 메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 아이소보르닐메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 및 사이클로헥실메틸메타크릴레이트로 예시된다. 접착제 조성물에 첨가될 때, (메트)아크릴레이트 단량체는 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0.1% 내지 35%, 대안적으로 0.1% 내지 25%, 대안적으로 0.1% 내지 15%, 그리고 대안적으로 0.1% 내지 10%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0222] 시재료 R)
- [0223] 시재료 R)은 상기에 기재된, 시재료 B)의 제조를 통해 제조될 임의의 것 이외에, 폴리-알콕시 말단화된 폴리아이오르가노실록산이다. 시재료 R)은, 실록산 수지를 포함하지 않는 점을 제외하고는, 시재료 B)에 대해 상기에 기재된 바와 같이 제조되는 폴리-알콕시 말단화된 폴리아이오르가노실록산일 수 있다. 대안적으로, 시재료 R)은, 상기에 기재된 바와 같이, 백금 촉매된 하이드로실릴화 반응을 통해 제조되는 폴리-알콕시 말단화된 폴리아이오르가노실록산일 수 있다.
- [0224] 시재료 S)
- [0225] 상기에 기재된 접착제 조성물은 선택적으로 시재료 S) 착색제를 추가로 포함할 수 있다. 착색제는 염료 또는 안료, 예를 들어 카본 블랙일 수 있다.
- [0226] 본 명세서에 기재된 소정의 시재료가 하나 초과하는 기능을 가질 수 있기 때문에, 상기에 기재된 접착제 조성물을 위한 시재료를 선택할 때, 성분의 유형이 겹칠 수 있다. 예를 들어, 소정의 알콕시실란은 가교결합제 및/또는 접착 촉진제 및/또는 건조제로서 유용할 수 있다. 소정의 미립자는 충전제 및 스페이서로서 유용할 수 있다. 추가 시재료들을 접착제 조성물에 첨가할 때, 추가 시재료들은 서로 별개이다.
- [0227] 접착제 조성물의 제조 방법
- [0228] 상기에 기재된 접착제 조성물은 1) 시재료 B) i) 유기실록산 수지 및 시재료 B) ii) 폴리아이오르가노실록산을 조합하여 수지 중합체 블렌드(RPB)를 형성하는 단계에 의해 제조될 수 있다. RPB를 균질화하기 위해 선택적으로 용매가 사용될 수 있다. 시재료 중 하나 이상, 예를 들어 유기실록산 수지는 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌과

같은 용매 중에 용해 또는 분산될 수 있다. 전형적으로, 용매의 양은 접착제 조성물 내의 모든 시재료의 합계 중량을 기준으로 0 내지 60%, 대안적으로 10% 내지 50%, 그리고 대안적으로 20% 내지 40%일 수 있다. 상기에 기재된 바와 같은 시재료 B) iii) 및 시재료 B) iv)는 RPB와 조합되어 전환된 RPB를 형성할 수 있다. 본 방법은 2) 전환된 RPB와 시재료 A), 시재료 C), 및 시재료 D)를 혼합과 같은 임의의 편리한 수단에 의해 조합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같은 하나 이상의 추가 시재료 E) 내지 추가 시재료 S)가 단계 1), 단계 2) 또는 이들 둘 모두 동안 첨가될 수 있다. 시재료들은 20°C 내지 150°C에서 조합될 수 있다. 본 방법은 단계 1), 단계 2) 또는 이들 둘 모두에서 시재료를 50°C 내지 150°C, 대안적으로 60°C 내지 120°C의 온도에서 가열하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 압력은 중요하지 않으며; 본 방법은 주위 압력에서 수행될 수 있다.

[0229] 실시예

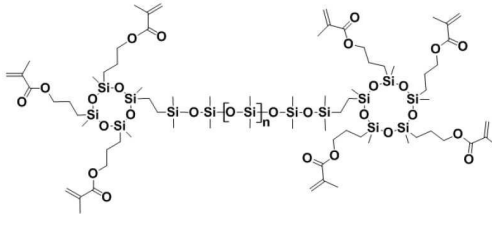
[0230] 하기 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태를 예시하고자 하는 것이며, 청구범위에 기술된 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 표 1의 시재료를 이들 실시예에서 사용하였다.

[0231] [표 1]

시재료

약어	명칭/조성	기능
통상적인 ETM	트라이메톡시실릴에틸 테트라메틸다이실록산, 분지형 (35%): 1-(트라이메톡시실릴에틸)-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 (65%)	말단 블로킹제 (비교용)
선형 ETM	1-(트라이메톡시실릴에틸)-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 (95% 초과)	본 발명의 말단 블로킹제 시재료 B) iii)
수지 1	비닐화된 MQ 수지, 비닐=1.9 중량%, Mw=17,000 내지 22,000 g/몰, 실라놀=1.5 중량%	청구항 1에서의 시재료 B) i)
수지 2	비닐화된 MQ 수지, 비닐=1.8 중량%, Mw=14,000 내지 16,000 g/몰, 실라놀=0.9 중량%	청구항 1에서의 시재료 B) i)
RPB 1	55% PDMS 2와 45% 수지 1의 블렌드	청구항 1에서의 시재료 B) i) 및 시재료 B) ii)
RPB 2	60% PDMS 1과 40% 수지 2의 블렌드	청구항 1에서의 시재료 B) i) 및 시재료 B) ii)
RPB 3	65% PDMS 1과 35% 수지 1의 블렌드	청구항 1에서의 시재료 B) i) 및 시재료 B) ii)
RPB 4	66% PDMS 3과 34% 수지 1의 블렌드	청구항 1에서의 시재료 B) i) 및 시재료 B) ii)
다우 코닝 (Dow Corning) 통상적으로 말단 블로킹된 RPB 1	RPB 1과 통상적인 ETM의 반응의 생성물, 생산 규모	시재료 B) (비교용)
전환된 RPB 1	RPB 1과 통상적인 ETM의 반응의 생성물, 실험실 규모	시재료 B) (비교용)
전환된 RPB 2	RPB 2와 통상적인 ETM의 반응의 생성물	시재료 B) (비교용)
전환된 RPB 3	RPB 3과 통상적인 ETM의 반응의 생성물	시재료 B) (비교용)
전환된 RPB 4	RPB 4와 통상적인 ETM의 반응의 생성물	시재료 B) (비교용)
전환된 RPB 5	RPB 1과 선형 ETM의 반응의 생성물	본 발명의 시재료 B)
전환된 RPB 6	RPB 2와 선형 ETM의 반응의 생성물	본 발명의 시재료 B)
전환된 RPB 7	RPB 3과 선형 ETM의 반응의 생성물	본 발명의 시재료 B)
전환된 RPB 8	RPB 4와 선형 ETM의 반응의 생성물	본 발명의 시재료 B)
덤벨형 (dumbbell) 중간체	폴리다이메틸실록산 골격 및 양측 말단의 클러스터형 메타크릴레이트를 갖는 덤벨형 중합체, DP=800 내지 1000	본 발명의 시재료 A)

[0232]



덤벨형 중간체

Z-6030	메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란	시재료 E) 이중 결합 화합물, 가수분해성 기 및 자유 라디칼 반응성 기 둘 모두를 갖는 유기규소 화합물
폴리알콕시 말단화된 PDMS	DP=400 내지 500 인 비닐 말단화된 폴리다이메틸실록산과 통상적인 ETM 의 반응 생성물	시재료 R) 폴리-알콕시 말단화된 폴리다이오르가노실록산 (수지 중합체 블렌드 B 에 제공된 것 이외에)
A186	베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실란	시재료 F) 접착 촉진제
APTMS	3-아미노프로필트라이메톡시실란	시재료 F) 접착 촉진제
IBTMS	아이소부틸트라이메톡시실란	시재료 I) 및 시재료 J) 건조제 및 가교결합제
티노팔 OB	2,5-티오펜다이일비스(5-tert-부틸-1,3-벤젠사졸)	시재료 O) 형광 광학 증백제
BPO 페이스트	벤조일 퍼옥사이드(BPO), 퍼카독스(Perkadox) L-50S-ps	시재료 D) 자유 라디칼 개시제
TAIC	트라이알릴아이스시아누레이트	시재료 F) 접착 촉진제
MBT	2-메르캅토벤조티아졸	시재료 G) 부식 억제제
TNBT	트라이-n-부틸 티타네이트	시재료 C) 촉매 반응 촉매
PDMS 1	비닐 말단화된 폴리다이메틸실록산, DP=400 내지 500	시재료 B) ii) 수지-중합체 블렌드(RPB)의 성분
PDMS 2	비닐 말단화된 폴리다이메틸실록산, DP=600 내지 700	시재료 B) ii) 수지-중합체 블렌드의 성분
PDMS 3	비닐 말단화된 폴리다이메틸실록산, DP=800 내지 1000	시재료 B) ii) 수지-중합체 블렌드의 성분
다우 코닝 Q2-5161 INT	1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록산	말단 블로킹제 (수지 캡핑에 대한 설명 참조)
비교용 접착제	덤벨형 중간체 1, 통상적으로 말단 블로킹된 RPB 1, BPO, 및 부성분들의 혼합물	비교용 접착제 조성물; 구매가능한 전자기기용 접착제

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

[0237]

실시예 1 - 전환된 수지 중합체 블렌드의 합성: 일반적인 절차.

전형적인 합성에서는, 수지-중합체 블렌드(84.5부), 산화마그네슘(3.57부), 및 안료(1.02부)를 2 갤런 로스(Ross) 혼합기에서 10분 동안 혼합하였다. 혼합물에 메틸트라이메톡시실란(0.95부) 및 헥사메틸다이실라잔(0.09부)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 보호 하에 10분 동안 추가로 블렌딩하였다. 온도를 60°C로 올리고, 30분 동안 유지하였다. 온도를 120°C로 상승시키고, 혼합물을 60분 동안 완전 진공(1 토르) 하에서 스트리핑하였다.

혼합물을 35°C로 냉각하였다. 말단 블로킹제(XCF3-6105 또는 선형 ETM 중 어느 하나, 5.41부) 및 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록산(4.34부)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 보호 하에 10분 동안 블렌딩하였다. 카르스테트(Karstedt) 촉매(0.096부)를 첨가하였다. 반응물을 다시 10분 동안 혼합하였다. 온도를 80°C로 올리고, 40분 동안 유지하였다. 일단 IR이 하이드로실릴화가 완료되었음을 나타내면, 혼합물을 30분 동안 완전 진공(1 토르) 하에서 150°C에서 스트리핑하였다. 생성물을 진한 액체로서 얻었다.

하기 표 2에 나타나 있는 시재료들을 사용하여 실시예 1의 절차에 따라 전환된 RPB를 제조하였다.

[0238] [표 2]

전환된 RPB	출발 RPB	말단 캡핑제	겔화 시간* (분)	점도 1% 변형률에서의 (Pa·s)
비교용, 통상적으로 말단 블로킹된 RPB 1	RPB 1	통상적인	22.5	108
비교용, 전환된 RPB 1	RPB 1	통상적인	26.7	74.8
비교용, 전환된 RPB 1	RPB 1	통상적인	33.0	238
비교용, 전환된 RPB 2	RPB 2	통상적인	30.1	34.5
비교용, 전환된 RPB 3	RPB 3	통상적인	8.3	20.2
비교용, 전환된 RPB 4	RPB 4	통상적인	121.4	151
전환된 RPB 5	RPB 1	선형	11.0	182
전환된 RPB 6	RPB 2	선형	3.8	34.7
전환된 RPB 7	RPB 3	선형	2.3	16.9
전환된 RPB 8	RPB 4	선형	49.6	149

* 겔화 시간은 20°C 및 50% RH에서 일정한 변형률 하에 평행판(parallel-plate)을 갖는 아레스(Ares) G2 유량계에 의해 측정한다. 속도는 1 중량%의 로딩량을 갖는 테트라-n-부틸 티타네이트이다.

[0239]

[0240] 실시예 2 - 전환된 RPB를 갖는 접착제의 제형

[0241]

10 리터 투렐로(Turello) 혼합기에, 덤벨형 중간체(71.73부), 상기 표 1에 기재된 바와 같이 제공된 전환된 RPB(19.34부), 폴리-알콕시 말단화된 PDMS(0.1부), 및 티노팰 OB(0.02부)를 로딩하였다. 혼합물을 10°C에서 10분 동안 혼합하였다. 균질한 혼합물에 BPO(퍼카독스 L-50S-ps, 2.95부), Z-6030(1.97부), 트라이알릴 아이소시아누레이트(0.49부), 및 A186(0.59부) 중 2-메르캅토벤조티아졸(0.15부)의 용액을 첨가하였다. 혼합물을 10°C에서 10분 동안 다시 혼합하였다. IBTMS(1.85부) 중 트라이-n-부틸 티타네이트(0.61부)의 용액 및 IBTMS(0.11부) 중 APTMS(0.11부)의 용액을 첨가하였다. 조제물을 10°C에서 10분 동안 다시 혼합하였다. 최종 생성물을 200 토르의 진공에서 30분 동안 10°C에서 탈기시켰다.

[0242]

실시예 2의 절차에 따라 제조된 접착제 조성물이 표 3에 요약되어 있다.

[0243]

[표 3]

	접착제	전환된 RPB
비교용, 공장-제조됨	비교용 접착제	통상적으로 말단 블로킹된 RPB 1
비교용, 실험실-제조됨	비교용 접착제	전환된 RPB 1
	새로운 접착제 I	전환된 RPB 2
	새로운 접착제 II	전환된 RPB 6

[0244]

[0245] 실시예 3 - 접착제 필름의 경화

[0246]

알루미늄 Q 패널(3.5x10 인치) 상에 50 밀(mil)의 간극(1.27 mm)으로 드로우-다운 바(draw-down bar)에 의해 접착제의 박막을 제조하였다. 필름을 1시간 동안 100°C에서 공기 중에서 오븐 내에서 경화시켰다. 필름을 15분 동안 실온으로 냉각되게 둔 후에, 충격 시험을 통해 그의 표면 습윤성을 측정하였다.

[0247]

실시예 4 - 충격 시험.

[0248]

낙하 충격 시험기(퀵테크 프로덕츠(Qualtech Products))에서 충격 시험을 수행하였다. 미리 칭량된 여과지(길먼(Gilman), 정량적, 등급 2)를 알루미늄 Q-패널(3.5×10") 상의 경화된 접착제 필름(두께: 50 밀, 1.27 mm) 상에 배치하였다. 강 블록(0.3 Kg)을 30 cm의 높이로부터 원통형 금속 막대 상으로 낙하시켰는데, 이는 여과지 상에 자국(imprint)을 만들었다. 여과지의 상이한 영역에서 낙하를 2회 반복하였다. 여과지를 시편으로부터 조심스럽게 벗겨내고 칭량하였다. 충격 전후의 밀리그램 단위의 차이를 샘플의 표면 습윤성으로 지칭한다.

[0249]

실시예 5 - 전환된 RPB의 경화 속도

[0250]

공기 중에서 20°C 및 50% 상대 습도(RH)에서 경화 속도 시험을 수행하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 전환된 RPB를 시험 직전에 1 중량% 트라이-n-부틸티타네이트와 잘 블렌딩하였다. 결과는 일반적으로 선형 말단 블로킹제로 처리된 RPB의 겔화 시간이 통상적인 말단 블로킹제로 처리된 경우보다 훨씬 더 짧았음을 나타내었다. RPB 2의 경우에, RPB를 선형 말단 블로킹제로 처리한 때에 겔화 시간의 거의 10배의 감소가 관찰

되었다. 점도, 분자량 분포, 및 알콕시 함량을 비롯한 말단 블로킹된 RPB의 다른 특성은 사용되는 말단 블로킹제와는 무관하게 대체로 유사하였다.

[0251] 실시예 6 - 접착제 제형에서의 전환된 RPB의 효능

[0252] 표면 습윤성 제어에 대한 새로운 전환된 RPB의 효능을 시험하기 위해 덤벨형 중간체 1을 선택하였다. 구매가능한 EA-7100 접착제는 24 mg의 초기 표면 습윤성을 나타내었고, 약 305시간 후에 완전히 건조되었다. 전환된 RPB 2(통상적인 말단 블로킹제로 말단 블로킹됨)를 함유하는 접착제의 초기 표면 습윤성은 16.1 mg으로 감소하였으며, 건조 시간은 170시간으로 감소하였다. 비교하면, 전환된 RPB 6(선형 말단 블로킹제로 말단 블로킹됨)은 접착제의 초기 표면 습윤성을 9.3 mg으로 감소시킬 수 있었고 건조 시간을 60시간으로 감소시킬 수 있었다.

[0253] 실시예 2 및 표 3에서 상기에 기재된 바와 같이 제조된 접착제의 표면 습윤성 데이터가 표 4에 요약되어 있다.

[0254] [표 4]

EA-7100 (상업적 규모로 제조됨)		EA-7100 (실험실 규모로 제조됨)		새로운 접착제 I		새로운 접착제 II	
시간	평균 습윤성	시간	평균 습윤성	시간	평균 습윤성	시간	평균 습윤성
시간	mg	시간	mg	시간	mg	시간	mg
0	24.10	0	19.08	0	16.10	0	9.30
24	12.80	2	17.70	2	13.50	2	8.20
48	8.70	4	15.85	4	12.60	4	6.83
72	6.90	6	15.15	6	10.80	6	6.07
120	4.05	20	10.25	20	6.30	20	2.67
148	2.60	28	8.48	28	5.30	28	2.57
170	1.60	52	4.25	52	2.70	52	0.40
194	0.90	97.3	1.25	97.3	0.53	60	0
216	0.42	172	0.25	172	0		
240	0.44	196	0.03				
284	0.15						
305	0.02						

[0255]

[0256] 산업상 이용가능성

[0257] 이들 실시예는 본 명세서에 기재된 접착제 조성물이 상기에 기재된 바와 같이 시험되는 조건 하에서 (겔화 시간의 감소에 의해 나타나는 바와 같은) 더 빠른 경화 시간 및 (표면 습윤성의 감소에 의해 나타나는 바와 같은) 개선된 표면 경화를 가짐을 보여준다.

[0258] 용어의 정의 및 용법

[0259] 모든 양, 비 및 백분율은, 달리 지시되지 않는 한, 중량 기준이다. 관사("a", "an", 및 "the")는 각각, 달리 지시되지 않는 한, 하나 이상을 지칭한다. 범위의 개시는 그 범위 자체, 그리고 또한 그 안에 포함되는 임의의 것뿐만 아니라 종점도 포함한다. 예를 들어, 2.0 내지 4.0의 범위의 개시는 2.0 내지 4.0의 범위뿐만 아니라, 2.1, 2.3, 3.4, 3.5, 및 4.0도 개별적으로 포함하며, 또한 그 범위 내에 포함되는 임의의 다른 숫자도 포함한다. 더욱이, 예를 들어 2.0 내지 4.0의 범위의 개시는, 예를 들어 2.1 내지 3.5, 2.3 내지 3.4, 2.6 내지 3.7, 및 3.8 내지 4.0의 하위세트뿐만 아니라, 그 범위 내에 포함되는 임의의 다른 하위세트도 포함한다. 유사하게, 마쿠쉬 군의 개시는 전체 군, 그리고 또한 임의의 개별 구성원 및 그 안에 포함되는 하위군도 포함한다. 예를 들어, 마쿠쉬 군의 개시에서 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 또는 아릴 기는 개별적으로 구성원 알킬; 하위군 알킬 및 아릴, 및 임의의 다른 개별적인 구성원 및 그에 포함되는 하위군을 포함한다.

[0260] "알킬"은 포화 1가 탄화수소 기를 의미한다. 알킬은 메틸, 에틸, 프로필(예를 들어, 아이소-프로필 및/또는 n-프로필), 부틸(예를 들어, 아이소부틸, n-부틸, tert-부틸, 및/또는 sec-부틸), 펜틸(예를 들어, 아이소펜틸, 네오펜틸, 및/또는 tert-펜틸); 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실뿐만 아니라, 6개 이상의 탄소 원자의 분지형 포화 1가 탄화수소 기로 예시되지만 이로 한정되지 않는다.

[0261] "알케닐"은 이중 결합을 함유하는 1가 탄화수소 기를 의미한다. 알케닐 기는 에테닐, 프로페닐(예를 들어, 아이소-프로페닐 및/또는 n-프로페닐), 부테닐(예를 들어, 아이소부테닐, n-부테닐, tert-부테닐, 및/또는 sec-부테닐), 펜테닐(예를 들어, 아이소펜테닐, n-펜테닐, 및/또는 tert-펜테닐), 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 노네닐, 및 데세닐뿐만 아니라 6개 이상의 탄소 원자의 그러한 분지형 기로 예시되지만 이로 한정되지 않는다.

[0262] "알키닐"은 삼중 결합을 함유하는 1가 탄화수소 기를 의미한다. 알키닐 기는 에티닐, 프로피닐(예를 들어, 아

