

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C09J 183/04

C08K 5/16

C08L 83/04

(11) 공개번호

10-2005-0107466

(43) 공개일자

2005년11월11일

(21) 출원번호 10-2005-7016003

(22) 출원일자 2005년08월26일

번역문 제출일자 2005년08월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/005828

(87) 국제공개번호

WO 2004/078871

국제출원일자 2004년02월20일

국제공개일자

2004년09월16일

(30) 우선권주장 10/377,440 2003년02월28일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시간주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790(72) 발명자
숀넨쉐인, 마크, 에프.
미국 48640 미시간주 미들랜드 스톤해븐 코우트 6019
웹, 스티븐, 피.
미국 48640 미시간주 미들랜드 웨스트 슈그넷 로드 2014
웬트, 벤자민, 앤.
미국 48616 미시간주 체사닝 이. 리버티 스트리트 608
해링تون, 다니엘, 알.
미국 48197 미시간주 입실랜티 아파트먼트 3호 플럼 할로우드라이브
5915(74) 대리인
장수길
김영**심사청구 : 없음****(54) 실록산 중합성 성분을 함유하는, 아민 유기보란 착물로 개시되는 중합성 조성물****요약**

하나의 실시양태에서, 본 발명은 a) 유기보란 아민 착물; b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; c) 실록산 주체 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머; 및 d) 실록산 주체 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매를 포함하는 중합성 조성물이다. 이 조성물은 유기보란 아민 착물을 해리시키는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 2 부분 조성물은 b) 자유 라디칼에 의한 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; 및 c) 실록산 주체 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머 모두와 반응성인 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이 조성물은 2 부분 조성물을 접촉시킴으로써 중합시킬 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 알킬, 시클로알킬 또는 둘 다 및 아미노 실록산인 리간드를 함유하는 알킬 보란을 포함하는 유기보란 아민 착물이다.

색인어

아민 유기보란 착물, 실록산, 자유 라디칼 중합, 접착제

명세서

본 발명은 실록산 중합성 성분을 함유하는, 유기보란 아민으로 개시되는 중합성 조성물에 관한 것이다. 중합성 조성물은 자유 라디칼 중합가능한 잔기를 함유하는 화합물 및 실록산을 함유하는 중합성 화합물을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 유기보란 아민 착물 및 자유 라디칼 중합가능한 잔기를 함유하는 화합물 및 실록산 주체를 함유하는 중합성 화합물을 함유하는 접착제, 밀봉제 및 코팅제에 관한 것이다. 본 발명의 또다른 실시양태는 아민이 실록산 관능기를 갖는 유기보란 아민 착물이다. 본 발명의 또다른 실시양태는 자유 라디칼 중합가능한 잔기를 함유하는 화합물 및 유기보란 아민 착물 개시제 및 수분의 부재하에서는 1 부분 제제 중에 중합성 조성물이 안정하도록 된, 수분에 노출시 산을 생성할 수 있는 물질을 함유하는 실리콘을 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다.

화합물을 중합시키는 많은 실시 상황에서, 예를 들어, 중합성 화합물을 접착제로서 사용하는 경우, 예컨대 반응성 물질을 함유하는 2종 이상의 성분을 가열, 전단 또는 접촉시키는 것과 같은 작업을 수행함으로써 필요한 경우에 경화될 수 있는 중합성 조성물 및 접착제 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 필요한 경우에서의 경화는 원하는 경우 중합을 개시할 수 있는 것을 의미한다. 필요한 경우에서의 경화가 가지는 중요한 문제점은 조성물의 안정성이다. 주위 온도에서 또는 그 근처 온도에서의 이러한 다수의 조성물은 부분적으로 경화되어 점성이 증가되고, 이로 인해 조작을 어렵게 하고, 중합성 조성물 또는 접착제 조성물의 기능성을 감소시킨다.

낮은 표면 에너지 올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌은 다양한 용도, 예컨대 장난감, 자동차 부품, 가구 등에서 다양한 매력적인 특성을 가진다. 이들 플라스틱 물질의 낮은 표면 에너지에 의해, 이들 물질에 결합되는 접착제 조성물을 찾는 것은 매우 어렵다. 이들 플라스틱에 사용되는 시판되는 접착제는 표면에 결합하기 전에 시간 소모적이거나 광범위한 전처리를 필요로 한다. 이러한 전처리로는 코로나 처리, 화염 처리, 프라이머 도포 등을 포함한다. 표면의 광범위한 전처리에 대한 필요는 자동차 부품, 장난감, 가구 등의 디자이너에게 상당한 제한을 가힌다.

스코울치 (Skoultchi)에 허여된 일련의 특허 (미국 특허 제5,106,928호; 동 제5,143,884호; 동 제5,286,821호; 동 제5,310,835호 및 동 제5,376,746호 (모든 특허는 참고문헌으로 본원에 인용됨))는 아크릴 접착제 조성물에 사용되는 2 부분 개시제 시스템을 개시하고 있다. 2 부분 시스템의 제1 부분은 안정한 유기보란 아민 착물을 포함하고, 제2 부분은 탈안정화제 또는 활성화제, 예컨대 유기산 또는 알데히드를 포함한다. 착물의 유기보란 화합물은 C_{1-10} 알킬 기 또는 폐닐 기로부터 선택될 수 있는 3개의 리간드를 가진다. 접착제 조성물은 구조적 및 반-구조적인 접착체 적용, 예컨대 스피커 자석, 금속 대 금속 결합, 자동차 유리 대 금속 결합, 유리 대 유리 결합, 회로판 성분 결합, 플라스틱 대 금속, 유리 대 나무 등으로부터 선택되는 결합 및 전기 모터 자석을 위한 적용에 유용하다는 것이 개시되어 있다.

쟈로브 (Zharov) 등은 일련의 미국 특허 (미국 특허 제5,539,070호; 동 제5,690,780호; 및 동 제5,691,065호 (모든 특허는 참고문헌으로 본원에 인용됨))에서 유기보란 아민 착물이 경화를 개시하는데 사용된 접착제로서 특히 유용한 중합성 아크릴 조성물을 개시하고 있다. 이들 착물이 낮은 표면 에너지 물질에 결합하는 접착제의 중합을 개시하는데 우수하다는 것이 개시되어 있다.

포시우스 (Pocius)는 일련의 특허 (미국 특허 제5,616,796호; 동 제5,621,143호; 동 제5,681,910호; 동 제5,686,544호; 동 제5,718,977호; 및 동 제5,795,657호 (모든 특허는 참고문헌으로 본원에 인용됨))에서 다양한 아민, 예컨대 디1급 아민과 1급 아민과 반응하는 기를 2개 이상 가지는 화합물의 반응 생성물인 폴리옥시알킬렌 폴리아민 및 폴리아민을 사용하는 아민 유기보란 착물을 개시하고 있다. 포시우스 (미국 특허 제5,686,544호)는 유기보란 폴리아민 착물, 폴리올 및 이소시아네이트 탈착화제를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

중합 후, 선행 기술의 많은 조성물은 주위 온도 또는 그 근처 온도에서 우수한 안정성, 강도 및 접착성이 입증되었으나, 실온 이상 및 이하의 온도에서는 접착제의 T_g 이상 온도에서의 연화 및 접착 매트릭스의 T_g 이하의 온도에서의 취화에 의해 강도 및 접착성이 유의하게 손실된다. 이는 이들 접착제를 사용하여 결합된 기관을 사용할 수 있는 환경을 제한한다.

따라서, 낮은 표면 에너지 기판에 결합할 수 있는 접착제 시스템 및 이러한 결합을 용이하게 하는 개시제 시스템에 대한 요구가 있다. 추가로 요구되는 것들은 주위 온도에서 또는 그 근처 온도에서 열적으로 안정하고, 사용자가 원하는 경우 중합을 겪는 폴리머 조성물 및 접착제 시스템이다. 또한, 요구되는 것은 광범위하거나 고가의 전처리에 대한 필요 없이 낮은 표면 에너지 기판에 결합하고, 낮은 표면 에너지 기판을 다른 기판에 결합시킬 수 있는 접착제 조성물이다. 주위 온도가 아닌 온도에서 안정성 및 접착성을 갖는 조성물이 또한 요구된다.

하나의 실시양태에서, 본 발명은 a) 유기보란 아민 착물; b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; c) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머; 및 d) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매를 포함하는 중합성 조성물이다. 본 발명의 조성물의 일부는 유기보란 아민 착물이 해리되고, 반응성 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 개시하는 온도에 노출시킴으로써 중합될 수 있다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 a) 유기보란 아민 착물; b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; c) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머; d) 유기보란 아민 착물을 해리시켜 보란을 유리시키고, 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머의 중합을 개시하는 유효량의 화합물; 및 e) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매를 포함하는 2 부분 중합성 조성물이다. 착물을 해리시키는 화합물을 중합의 개시를 원할 때까지 착물로부터 분리시킨다. 조성물 중에 사용되는 촉매 성분을 정상 보관 또는 수송 조건 하에 반응할 수 있는 것을 포함하는 조성물의 일부로부터 분리하여 예를 들어 2 부분 조성물의 개별적인 부분 중에 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

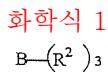
바람직한 실시양태에서, 2 부분 조성물은 b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; 및 c) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머 모두와 반응성인 화합물을 추가로 포함한다. 상기 조성물은 조성물의 두 부분을 접촉시킴으로써 중합시킬 수 있다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 알킬, 시클로알킬 또는 둘 다 및 아미노 실록산인 리간드를 갖는 알킬 보란을 포함하는 유기보란 아민 착물이다.

또한, 또다른 실시양태에서, 본 발명은 a) 유기보란 아민 착물; b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; 및 (c) 화합물의 주쇄에 실록산 기를 가지고, 수분에 노출되었을 때 유기보란 아민 착물을 탈착화시킬 수 있는 산을 방출시키는 잔기를 함유하는 화합물을 포함하는 중합성 조성물이다. 이러한 조성물은 부분 c)가 분해되어 유기보란 아민 착물을 해리하고 중합을 개시하는 산을 형성하는 조건하에 상기 조성물을 대기 수분에 노출시킴으로써 중합시킬 수 있다.

본 발명의 중합성 조성물은 주위 온도에서 또는 그 근처 온도에서 안정하나, 필요한 경우에 조성물의 두 부분을 접촉시킴으로써 또는 별법으로 유기보란 아민 착물의 열적 해리 온도 이상으로 조성물을 가열시킴으로써 경화시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 중합성 조성물은 프라이머 또는 표면 처리에 대한 필요 없이 낮은 표면 에너지 기판에 결합을 형성할 수 있다. 이들 중합성 조성물은 접착제, 코팅제로서 사용하거나, 또는 기판들을 함께 적층시킬 수 있다. 또한, 본 중합된 조성물은 승온에서 매우 우수한 접착성 및 접착 강도가 입증되며, 이에 따라 고온에서 매우 우수한 안정성이 입증된다. 본 발명의 조성물은 또한 저온, 예를 들어 -40 °C 이하를 비롯한 광범위한 온도에서 매우 우수한 특성을 나타낸다.

착물 중에 사용된 유기보란은 트리알킬 보란 또는 알킬 시클로알킬 보란이다. 바람직하게는, 이러한 보란은 화학식 1에 상응한다:



여기서, B는 봉소를 나타내고; R²는 각각의 경우에서 개별적으로 C₁₋₁₀ 알킬, C₃₋₁₀ 시클로알킬이거나, 또는 2개 이상의 R²가 결합하여 시클로지방족 고리를 형성할 수 있다. 바람직하게는, R²는 C₁₋₄ 알킬, 보다 바람직하게는 C₂₋₄ 알킬, 가장 바람직하게는 C₃₋₄ 알킬이다. 이 중 바람직한 유기보란은 트리-에틸 보란, 트리-이소프로필 보란 및 트리-n-부틸보란이다.

유기보란 화합물을 착화시키는데 사용되는 아민은 유기보란을 착화시키고, 탈착화제에 노출되는 경우 탈착화될 수 있는 임의의 아민 또는 아민들의 혼합물일 수 있다. 아민/유기보란 착물 중에 제공된 아민의 바람직한 사용은 루이스 산-염기 착물 사이의 에너지 차이 및 결합 에너지로 공지된 단리된 루이스 산(유기보란) 및 염기(아민)의 에너지의 합으로부터 계산될 수 있다. 결합 에너지가 보다 음성인 것이 보다 안정한 착물이다.

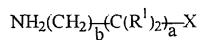
$$\text{결합 에너지} = (\text{착물 에너지} - (\text{루이스 산의 에너지} + \text{루이스 염기의 에너지}))$$

상기 결합 에너지는 이론상 원초적 방법, 예컨대 하르트리 포크법 (Hartree Fock method) 및 3-21G 기본 셋을 사용하여 계산할 수 있다. 이들 계산 방법은 시판되는 소프트웨어 및 하드웨어, 예컨대 SPARTAN 및 실리콘 그래픽스 워크스테이션 (Silicon Graphics workstation)을 장착한 가우시안 (Gaussian) 98 프로그램을 사용하여 상업적으로 구입 가능하다. 몰 당 아민/유기보란 결합 에너지가 10 킬로칼로리 이상인 아민이 바람직하며, 몰 당 아민/유기보란 결합 에너지가 15 킬로칼로리 이상인 아민이 보다 바람직하고, 또한 보다 바람직하게는 몰 당 아민/유기보란 결합 에너지가 20 킬로칼로리 이상인 아민이 가장 바람직하다. 본 발명의 조성물의 중합이 탈착화제를 사용하여 개시하는 실시양태에서, 아민의 유기보란에 대한 결합 에너지는 바람직하게는 50 kcal/몰 이하, 가장 바람직하게는 30 kcal/몰 이하이다. 본 발명의 조성물의 중합이 열의 사용에 의해 개시되는 실시양태에서, 아민의 결합 에너지는 바람직하게는 100 kcal/몰 이하, 보다 바람직하게는 80 kcal/몰 이하, 가장 바람직하게는 50 kcal/몰 이하이다.

바람직한 아민은 참고문헌으로 본원에 인용된 자로브의 미국 특허 제5,539,070호의 컬럼 5의 41줄 내지 53줄, 참고문헌으로 본원에 인용된 스코울치의 미국 특허 제5,106,928호의 컬럼 2의 29줄 내지 58줄, 참고문헌으로 본원에 인용된 포시우스 미국 특허 제5,686,544호의 컬럼 7의 29줄 내지 컬럼 10의 36줄에 공개된 바와 같은 1급 또는 2급 아민 또는 1급 또는 2급 아민 기를 함유하는 폴리아민, 또는 암모니아; 에탄올아민, 2급 디알킬 디아민 또는 폴리옥시알킬렌폴리아민; 및 디아민의 아민 말단 반응 생성물 및 참고문헌으로 본원에 인용된 데니비 (Deviny)의 미국 특허 제5,883,208호의 컬럼 7의 30줄 내지 컬럼 8의 56줄에 공개된 바와 같은 아민과 반응성인 기를 2개 이상 가지는 화합물을 포함한다. 데니비의 특허에 기재된 반응 생성물에 관하여, 바람직한 디1급 아민은 알킬 디1급 아민, 아릴 디1급 아민, 알킬아릴 디1급 아민 및 폴리옥시알킬렌 디아민을 포함하고, 아민과 반응성인 화합물은 카르복실산, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 할라이드, 알데히드, 에폭시드, 알콜 및 아크릴레이트 기의 잔기를 2개 이상 함유하는 화합물을 포함한다. 데니비의 특허에 기재된 바람직한 아민은 n-옥틸아민, 1,6-디아미노헥산 (1,6-헥산 디아민), 디에틸아민, 디부틸 아민, 디에틸렌 트리아민, 디프로필렌 디아민, 1,3-프로필렌 디아민 (1,3-프로판 디아민), 1,2-프로필렌 디아민, 1,2-에탄 디아민, 1,5-펜tan 디아민, 1,12-도데칸디아민, 2-메틸-1,5-펜tan 디아민, 3-메틸-1,5-펜tan 디아민, 트리에틸렌 및 테트라아민 및 디에틸렌 트리아민을 포함한다. 바람직한 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 폴리에틸렌옥시드 디아민, 폴리프로필렌옥시드 디아민, 트리에틸렌 글리콜 프로필렌 디아민, 폴리테트라메틸렌옥시드 디아민 및 폴리에틸렌옥시드코폴리프로필렌옥시드 디아민을 포함한다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 아민은 1급 아민 및 하나 이상의 수소 결합 수용기를 갖는 화합물을 포함하며, 여기서 상기 1급 아민과 수소 결합 수용기 사이에 2개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자가 존재한다. 바람직하게는, 알킬렌 잔기는 1급 아민과 수소 결합 수용기 사이에 위치한다. 수소 결합 수용기는 본원에서 보란-착화 아민의 수소와의 분자내 또는 분자간 상호작용 중 하나를 통해 보란과 착화하는 아민 기의 질소의 전자 밀도를 증가시키는 관능기를 의미한다. 바람직한 수소 결합 수용기는 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 에테르, 할로겐, 폴리에테르, 티오에테르 및 폴리아민을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 아민은 하기 화학식 2에 상응한다.

화학식 2



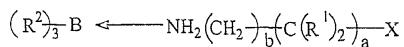
상기 식 중, R¹은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬 또는 C₃₋₁₀ 시클로알킬이거나, 또는 2개 이상의 R¹이 하나 이상의 시클릭 고리를 가질 수 있는 시클릭 고리 구조를 형성할 수 있고;

X는 수소 결합 수용 잔기이고; a는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 10의 정수이고; b는 0 내지 1의 정수이고, a와 b의 합이 각각의 경우에서 개별적으로 2 내지 10이다. 바람직하게는, R¹은 수소 또는 메틸이거나, 또는 2개 이상의 R¹이 결합하여 5 또는 6원 시클릭 고리를 형성한다. 바람직한 실시양태에서 X는 수소 결합 수용 잔기이나, 단 수소 결합 수용 잔기가 아민인 경우에 이는 3급 또는 2급 아민이다. 바람직하게는, 수소 결합 수용기는 기 중에 하나 이상의 질소, 산소, 황 또는 할로겐 원자를 가진다. 보다 바람직하게는, X는 각각의 경우에서 개별적으로 -N(R⁸)₂, -OR¹⁰, -SR¹⁰ 또는 할로겐이다.

R⁸은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₃₋₁₀ 시클로알킬 또는 -(C(R¹)₂)_d-W이거나, 또는 2개의 R⁸이 결합하여 하나 이상의 시클릭 고리를 갖는 구조를 형성할 수 있다. R¹⁰은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₃₋₁₀ 시클로알킬 또는 -(C(R¹)₂)_d-W이다. 보다 바람직하게는, X는 -N(R⁸)₂ 또는 -OR¹⁰이다. 바람직하게는, R⁸ 및 R¹⁰은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C₁₋₄ 알킬 또는 -(C(R¹)₂)_d-W이고, 보다 바람직하게는 수소, C₁₋₄ 알킬이고, 가장 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. W는 각각의 경우에서 개별적으로 수소 또는 C₁₋₁₀ 알킬 또는 X이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 C₁₋₄ 알킬이다. W가 X인 경우, 이는 수소 결합 수용기가 본원에 기재한 바와 같은 하나 이상의 수소 결합 수용 잔기를 가진다는 것을 나타낸다. 바람직하게는, a가 1 이상이고, 보다 바람직하게는 2 이상이다. 바람직하게는, a는 6 이하이고, 가장 바람직하게는 4 이하이다. 바람직하게는, b는 1이다. 바람직하게는, a와 b의 합은 2 이상이고, 가장 바람직하게는 3 이상이다. 바람직하게는, a와 b의 합은 각각의 경우에서 개별적으로 6 이하이고, 보다 바람직하게는 4 이하이다. 바람직하게는, d는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 4의 정수이고, 보다 바람직하게는 2 내지 4이고, 가장 바람직하게는 2 내지 3이다. 이 중 화학식 2에 상응하는 바람직한 아민은 디메틸아미노프로필아민, 메톡시프로필아민, 디메틸아미노에틸아민, 디메틸아미노부틸아민, 메톡시부틸아민, 메톡시에틸아민, 에톡시프로필아민, 프로폭시프로필아민, 아민 말단 폴리알킬렌 에테르 (예컨대 트리메틸올프로판 트리스(폴리(프로필렌글리콜), 아민 말단 에테르) 및 아미노프로필프로판디아민이다.

하나의 실시양태에서, 바람직한 아민 촉물은 하기 화학식 3에 상응한다:

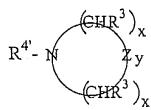
화학식 3



상기 식 중, R¹, R², X, a 및 b는 본원에서 상기 정의한 바와 같다.

또다른 실시양태에서, 아민은 헤테로사이클 중 하나 이상의 질소를 갖는 지방족 헤테로사이클이다. 헤테로시클릭 화합물은 또한 하나 이상의 질소, 산소, 황 또는 이중 결합을 함유할 수 있다. 추가로, 헤테로사이클은 하나 이상의 고리가 고리 중에 질소를 함유하는 다중 고리를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 지방족 헤테로시클릭 아민은 하기 화학식 4에 상응한다:

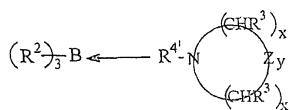
화학식 4



상기 식 중,

R^3 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C_{1-10} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬이거나, 또는 인접한 원자와 함께 이중 결합을 형성한다. $R^{4'}$ 는 각각의 경우에서 개별적으로 수소 또는 C_{1-10} 알킬이거나, 또는 R^3 , Z 또는 Z 상의 치환기와 시클릭 고리를 형성한다. Z는 각각의 경우에서 개별적으로 황, 산소 또는 $-NR^{4'}$ 이다. R^4 는 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴 또는 C_{7-10} 알카릴이다. 'x'는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 10의 정수이나, 단 x의 모든 경우의 총합이 2 내지 10이어야 한다. 'y'는 각각의 경우에서 개별적으로 0 또는 1이다. R^3 , R^4 및 $R^{4'}$ 중 2개 이상이 결합하여 다중시클릭 화합물을 형성하는 시클릭 고리를 형성할 수 있다. 바람직하게는, R^3 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소 또는 메틸이거나, 또는 인접한 원자와 함께 이중 결합을 형성한다. 바람직하게는, Z는 $NR^{4'}$ 이다. 바람직하게는, R^4 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. 바람직하게는, $R^{4'}$ 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 메틸이고, 가장 바람직하게는 수소이다. 바람직하게는, x는 1 내지 5이고, 포함하여 x의 모든 경우의 총합이 3 내지 5이다. 화학식 4에 상응하는 바람직한 화합물은 모르폴린, 피페리딘, 피롤리딘, 피페라진, 1,3,3 트리메틸 6-아자비시클로[3.2.1]옥탄, 티아졸리딘, 호모피페라진, 아지리딘, 1-아미노-4-메틸피페라진, 3-피롤린, 아미노프로필 모르풀린 등을 포함한다. 지방족 헤테로시클릭 아민을 함유하는 착물은 바람직하게는 하기 화학식 5에 상응한다:

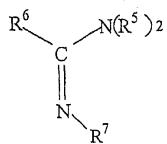
화학식 5



상기 식 중, R^2 , R^3 , $R^{4'}$, Z, x 및 y는 본원에서 상기 정의한 바와 같다.

또한, 또 다른 실시양태에서, 유기보란과 착화된 아민은 아미딘이다. 아미딘이 유기보란과 함께 상기 본원에서 기재한 바와 같은 충분한 결합 에너지를 갖는 아미딘 구조를 갖는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 아미딘 화합물은 하기 화학식 6에 상응한다:

화학식 6

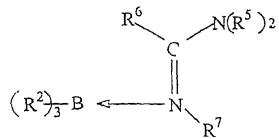


상기 식 중,

R^5 , R^6 및 R^7 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C_{1-10} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬이고; R^5 , R^6 및 R^7 의 2개 이상이 임의의 조합으로 결합하여 하나 이상의 고리를 가질 수 있는 고리 구조를 형성할 수 있다. 바람직하게는, R^5 , R^6 및 R^7 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{5-6} 시클로알킬이다. 가장 바람직하게는, R^7 은 H 또는 메틸이다. R^5 , R^6 및 R^7 의 2개 이상이 결합하여 고리 구조를 형성하는 실시양태에서, 고리 구조는 바람직하게는 단일 또는 이중 고리 구조이다. 이 중 바람직한 아미딘은 1,8 디아자비시클로[5.4]운데크-7-엔; 테트라히드로피리미딘; 2-메틸-2-이미다졸린; 및 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 등이다.

바람직하게는, 유기보란아미딘 착물은 하기 화학식 7에 상응한다:

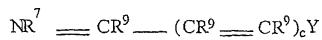
화학식 7



상기 식 중, R^2 , R^5 , R^6 및 R^7 은 상기 정의한 바와 같다.

또한, 또 다른 실시양태에서, 유기보란과 착화된 아민은 접합된 이민이다. 이민이 유기보란과 함께 본원에서 상기 기재한 바와 같은 충분한 결합 에너지를 갖는 접합된 이민 구조를 갖는 임의의 화합물을 사용될 수 있다. 접합된 이민은 직쇄 또는 분지쇄 이민이거나 또는 시클릭 이민일 수 있다. 바람직한 이민 화합물은 하기 화학식 8에 상응한다:

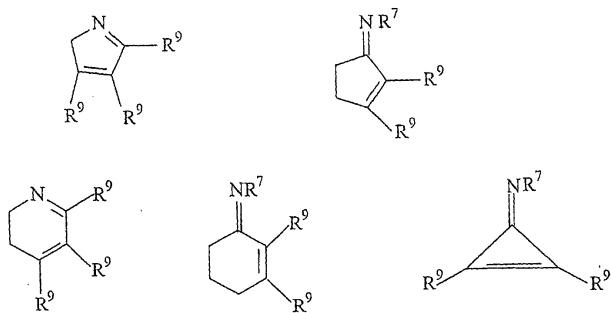
화학식 8



상기 식 중,

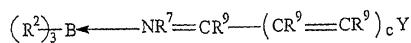
R^7 은 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^9 또는 Y 와 함께 고리를 형성한다. Y 는 각각의 경우에서 독립적으로 수소, $\text{N}(\text{R}^4)_2$, OR^4 , $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$, 할로겐, 또는 R^7 또는 R^9 와 함께 시클릭 고리를 형성하는 알킬렌 기이다. R^9 는 각각의 경우에서 독립적으로 수소, Y , C_{1-10} 알킬, C_{3-10} 시클로알킬-, $(\text{CR}^9)_2-(\text{CR}^9=\text{CR}^9)_c-\text{Y}$ 이거나, 또는 Y 중의 전자 풍부 기가 이민 질소의 이 중 결합에 대해서 접합된 경우 R^9 의 2개 이상이 결합하여 고리 구조를 형성하고; c 는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 10의 정수이다. 바람직하게는, R^9 는 각각의 경우에서 개별적으로 수소 또는 메틸이다. Y 는 바람직하게는 $\text{N}(\text{R}^4)_2$, SR^4 또는 OR^4 이거나, 또는 R^9 와 함께 시클릭 고리를 형성하는 알킬렌 기이다. Y 는 보다 바람직하게는 $\text{N}(\text{R}^4)_2$ 이거나, 또는 R^9 와 함께 시클릭 고리를 형성하는 모든 알킬렌 기이다. 바람직하게는, c 는 1 내지 5의 정수이고, 가장 바람직하게는 1이다. 이 중 본 발명에서 유용한 바람직한 접합된 이민은 4-디메틸아미노파리딘; 2,3-비스(디메틸아미노)시클로프로펜이민; 3-(디메틸아미노)아크릴레인이민; 3-(디메틸아미노)메타크릴레인이민 등이다.

이 중 바람직한 시클릭 이민은 하기 구조에 상응하는 이민이다.



바람직하게는 접합된 이민과의 착물은 하기 화학식 9에 상응한다:

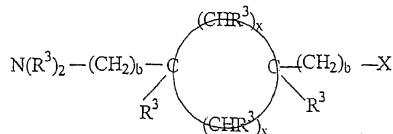
화학식 9



상기 식 중, R^2 , R^7 , R^9 , c 및 Y는 본원에서 상기 정의한 바와 같다.

또다른 실시양태에서, 아민은 아민 잔기를 함유하는 치환기가 알리시클릭 고리에 결합된 알리시클릭 화합물일 수 있다. 아민을 함유한 알리시클릭 화합물은 하나 이상의 질소, 산소, 황 원자 또는 이중 결합을 함유하는 두번째 치환기를 가질 수 있다. 알리시클릭 고리는 1 또는 2개의 이중 결합을 함유할 수 있다. 알리시클릭 화합물은 단일 또는 다중 고리 구조일 수 있다. 바람직하게는, 첫번째 치환기 상의 아민은 1급 또는 2급이다. 바람직하게는, 알리시클릭 고리는 5 또는 6원 고리이다. 바람직하게는, 두번째 치환기 상의 관능기인 X는 아민, 에테르, 티오에테르 또는 할로겐이다. 바람직한 실시양태에서, 치환기를 함유하는 하나 이상의 아민을 갖는 알리시클릭 화합물은 하기 화학식 10에 상응한다:

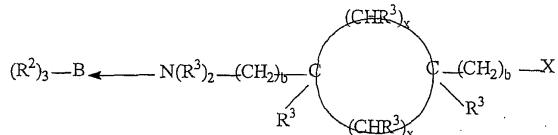
화학식 10



상기 식 중, R^3 , X, b 및 x는 상기 본원에서 기재한 바와 같다. 아민 치환된 알리시클릭 화합물은 이소포론 디아민 및 비스(아미노에틸)시클로헥산의 이성질체를 포함한다.

아민 치환된 알리시클릭 화합물을 사용한 촉물을 하기 화학식 11에 상응한다:

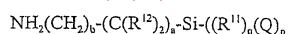
화학식 11



상기 식 중, R^2 , R^3 , X, b 및 x는 본원에서 상기 정의한 바와 같다.

또다른 바람직한 실시양태에서, 아민은 실록산을 추가로 함유하는 아미노 실록산이다. 아민이 유기보란과 함께 상기 본원에서 기재한 바와 같은 충분한 결합 에너지를 갖는 아민 및 실록산 모두를 갖는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 실록산 잔기는 이러한 성분이 실록산 모노머, 올리고머 및(또는) 폴리머의 중합에 참여하도록 할 것이다. 실록산을 함유한 모노머, 올리고머 및(또는) 폴리머는 실리콘을 함유하는 임의의 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 실록산 화합물은 반응성 관능기를 가진다. 바람직하게는, 반응성 관능기는 히드리드, 올레핀성 불포화, 히드록실 및 가수분해되어 실란올 잔기를 형성하는 가수분해가능한 잔기를 포함한다. 제제의 바람직한 실시양태는 하기 화학식 12를 가질 것이다:

화학식 12

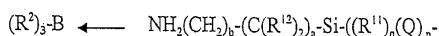


Q는 가수분해가능한 잔기이다. 바람직하게는, Q는 각각의 경우에서 개별적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 산 아미도 기, 아미노-옥시 기, 머캅토 기 또는 알케닐옥시 기이다. 이 중 바람직한 가수분해가능한 기는 수소 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 아미노-옥시 기, 머캅토 기 및 알케닐옥시 기이다. 이의 온건한 가수분해성으로 인한 조작의 용이함을 위해 알콕시 기가 보다 바람직하며, 이 중 메톡시 또는 에톡시 기가 가장 바람직하다. 바람직하게는, Q는 R^{13} 이 각각의 경우에서 개별적으로 알릴 또는 수소인 $-\text{OR}^{13}$ 이다. 바람직하게는, R^{13} 은 저급 C_{1-4} 알킬이고, 또한 보다 바람직하게는 에틸 또는 메틸이고, 가장 바람직하

계는 메틸이다. R¹¹은 각각의 경우에서 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 알케닐, 알킬 아미노이거나, 또는 화학식 ((CR¹⁴H)_rO)_n-(NR⁴)_b-(CH₂)_o-NH₂에 상응하나, 단 하나 이상의 R¹¹은 1급 아민을 함유한다. 화학식 12에서, R⁴는 바람직하게는 수소 또는 C₁₋₁₀ 알킬 기이다. 보다 바람직하게는, R¹¹은 각각의 경우에서는 개별적으로 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 비닐 말단 알케닐이거나, 또는 화학식 ((CR¹⁴H)_rO)_n-(NR⁴)_b-(CH₂)_o-NH₂에 상응하고; 가장 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬, C₂₋₈ 알케닐이거나, 또는 화학식 ((CR¹⁴H)_rO)_n-(NR⁴)_b-(CH₂)_o-NH₂에 상응한다. R¹¹이 알케닐인 실시양태에서, 불포화는 바람직하게는 말단 탄소 상에 위치한다. R¹²는 각각의 경우에서 독립적으로 H, 알킬, 아릴 또는 알콕시이고, 하나 이상의 1급, 2급 또는 3급 아민을 추가로 함유할 수 있다. R¹²가 알콕시, 2급 또는 3급 아민인 실시양태에서, 화학식 12에 의해 기재된 화합물은 화학식 2에 의해 기재된 화합물과 유사하게 분자내 수소 결합이 이루어질 수 있다. 이는 보다 높은 안정성 착물의 형성을 가능하게 한다. 바람직하게는, R¹²는 각각의 경우에서 개별적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₁₋₂₀ 알콕시이고, 가장 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴 또는 C₁₋₄ 알콕시이다. 바람직하게는, R¹³은 각각의 경우에서 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬 또는 수소이고, 가장 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬 또는 수소이다. R¹⁴는 바람직하게는 수소 또는 알킬이다. 바람직하게는, R¹⁴는 수소 또는 저급 알킬이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 C₁₋₆ 알킬이고, 또한 보다 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고, 가장 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. p는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 3의 수이고, q는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 2의 정수인데, 여기서 각각의 규소 잔기 상에서 p와 q의 합은 3이다. 바람직하게는, p는 2 또는 3 10 이상이고, 가장 바람직하게는 20 이상이다. n은 각각의 경우에서 개별적으로 100 이하, 보다 바람직하게는 60 이하, 가장 바람직하게는 50 이하의 정수이다. o는 1 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 가장 바람직하게는 4 이상의 정수이다. o는 9 이하, 보다 바람직하게는 7 이하, 가장 바람직하게는 5 이하의 정수이다. r은 2 또는 4의 정수이다.

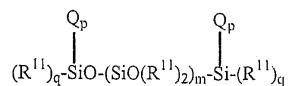
가수분해가능한 기와 함께 실록산 잔기를 함유한 아민을 사용한 착물은 하기 화학식 13에 상응한다:

화학식 13



또 다른 실시양태에서, 아민은 아민 말단 폴리실록산이고, 하나의 바람직한 실시양태는 폴리옥시알킬렌 쇄를 말단기로 하거나 폴리(실록산) 주쇄에 하나의 웨던트를 가진다. 이러한 아민은 하기 화학식 14에 상응한다:

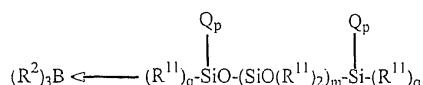
화학식 14



상기 식 중, R¹¹, Q, p 및 q는 상기 정의한 바와 같으나, 단 하나 이상의 R¹¹은 1급 또는 2급 아민, 바람직하게는 1급 아민을 함유한다. m은 각각의 경우에서 개별적으로 0 이상, 보다 바람직하게는 1 이상의 정수이고, 또한 보다 바람직하게는 화합물의 분자량이 250 내지 100,000 달톤, 보다 바람직하게는 10,000 내지 60,000 달톤이 되도록 선택된다.

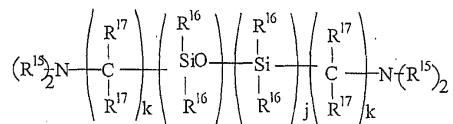
착물은 하기 화학식 15로 주어진다.

화학식 15

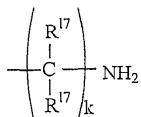


또다른 실시양태에서, 아민은 하나 이상의 아민이 1급인 아민 말단 기를 갖는 폴리(디알킬 또는 디아릴 실록산) 주쇄이다. 아민은 기 중에 하나 이상의 아민 질소가 발견된 것을 의미하는 폴리아민 또는 모노아민일 수 있다. 바람직하게는, 이들 화합물은 하기 화학식 16에 상응한다:

화학식 16

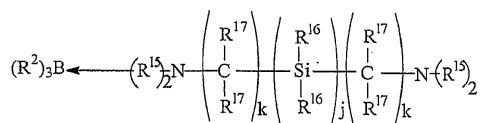


상기 식 중, j 및 k는 각각의 경우에서 개별적으로 화합물의 분자량이 250 내지 10,000이 되도록 선택된 정수이다. R^{15} 는 각각의 경우에서 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아미노알킬이고; 보다 바람직하게는 수소 또는 C_{1-20} 아미노알킬이고; 가장 바람직하게는 수소이다. R^{16} 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소, 20개 이하, 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 알카릴 또는 아랄킬이다. R^{17} 은 각각의 경우에서 독립적으로 수소, 불소, C_{1-20} 히드로카르빌 또는 C_{1-20} 플루오로카르빌이고; 보다 바람직하게는 수소, 불소, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-8} 플루오로알킬이고; 가장 바람직하게는 H 또는 메틸이다. 바람직하게는, j는 각각의 경우에서 독립적으로 1 이상의 수, 보다 바람직하게는 20 이상; 가장 바람직하게는 50 이상의 수이다. 바람직하게는, k는 각각의 경우에서 독립적으로 1 이상, 가장 바람직하게는 2 이상의 수이다. 바람직하게는, k는 각각의 경우에서 독립적으로 8 이하, 가장 바람직하게는 3 이하의 수이다. 하나의 바람직한 실시양태에서, R^{15} 는 하나 이상의 경우에서 하기 화학식에 상응한다.



착물은 하기 화학식 17로 주어진다.

화학식 17



상기 식 중, R^2 , R^{15} , R^{16} , R^{17} , j 및 k는 상기 정의한 바와 같다.

착물 중 보란 화합물에 대한 아민 화합물(들)의 등가 비는 비교적 중요하다. 과량의 아민이 착물의 안정성을 향상시키는데 바람직하다.

탈착화제가 디 또는 폴리 이소시아네이트 관능성 화합물이고 착물이 1 또는 2개의 2 이상의 아민 관능기를 갖는 실시양태에서, 탈착화 후의 아민을 최종 생성물 중의 폴리우레아의 존재하에 생성된 이소시아네이트 관능성 화합물과 반응시킨다. 폴리우레아의 존재는 조성물의 고온 특성을 개선한다.

본 발명의 중합성 조성물은 자유 라디칼 중합 가능한 중합성 화합물을 포함하는 제1부 및 중합되지 않거나 부분적으로 중합된 실록산 관능기를 함유한 화합물을 포함하는 제2부를 포함한다. 두 부분은 혼화되거나, 부분적으로 혼화되거나 또는 혼화되지 않을 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 중합된 조성물은 올레핀성 결합을 통해 중합된 화합물을 기재로 하는 제1상 및 축합 또는 첨가에 의해 중합되는 화합물을 기재로 하는 제2상의 2개의 상을 함유한다. 본 발명의 경화된 조성물은 바

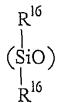
람직하게는 다수의 경우에서 혼화되지 않는 2개의 영역을 포함한다. 일부 실시양태에서, 2개의 영역은 분리된 상이거나 2개의 상이한 폴리머의 상호침투된 망상구조이다. 상기 2개의 영역은 조성물이 가교된 화합물을 포함하는 경우에 화학적으로 공유 결합을 통해 다른 하나와 결합될 수 있다.

본 발명의 중합성 조성물 중에 사용될 수 있는 자유 라디칼 중합가능한 화합물은 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 함유하는 임의의 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 화합물은 당업자에게 공지되어 있다. 참고문헌으로 본원에 인용된 모투스 (Mottus)의 미국 특허 제3,275,611호는 컬럼 2의 46줄 내지 컬럼 4의 16줄에 이러한 화합물을 기재하고 있다. 이 중 바람직한 부류의 올레핀성 불포화를 함유한 화합물은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 올레핀성 불포화 탄화수소, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 1-옥тен, 1-도데센, 1-헵타데센, 1-에이코센 등; 비닐 화합물, 예컨대 스티렌, 비닐 파리딘, 5-메틸-2-비닐파리딘, 비닐나프틸렌, 알파 메틸스티렌; 비닐 및 비닐리디엔 할라이드; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 비닐 아세테이트 및 비닐 프로페오네이트; 비닐 옥시에탄올; 비닐 트리메틸아세테이트; 비닐 헥소네이트; 비닐 라우레이트; 비닐 클로로아세테이트; 비닐 스테아레이트; 메틸 비닐 캐톤; 비닐 이소부틸 에테르; 비닐 에틸 에테르; 복수의 에틸렌성 결합을 갖는 화합물, 예컨대 접합된 이중 결합을 갖는 화합물, 예컨대 부타디엔, 2-클로로부타디엔, 이소프렌 등으로부터 유도된 모노머, 올리고머, 폴리머 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예가 참고문헌으로 본원에 인용된 스코울치의 미국 특허 제5,286,821호의 컬럼 3의 50줄 내지 컬럼 6의 12줄 및 참고문헌으로 본원에 인용된 포시우스의 미국 특허 제5,681,910호의 컬럼 9의 28줄 내지 컬럼 12의 25줄에 개시되어 있다. 보다 바람직한 올레핀계 화합물은 메틸 아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥사아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 아크릴아미드, n-메틸아크릴아미드 및 모노머를 함유한 기타 유사한 아크릴레이트를 포함한다. 여러 공급원으로부터 시판되고, 이소시아네이트 반응성 아크릴레이트 모노머, 올리고머 또는 폴리머, 예컨대 히드록시 아크릴레이트를 이소시아네이트 관능성 프리폴리머와 반응시켜 제조되는 아크릴레이트 텁핑된 폴리우레탄 프리폴리머의 부류가 또한 유용하다. 이들 조성물 중에 아크릴레이트 가교된 분자, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 비스메타크릴옥시 카르보네이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디글리세롤 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트가 또한 유용하다.

또한, 본 발명의 조성물 중에 본 발명에서 제조된 아크릴레이트와 실록산 상을 가교시킬 수 있는 실록산 물질로 텁핑된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 매우 유용하다. 이러한 물질의 예는 신에츠 실리콘즈 (Shinetsu Silicones)로부터 시판되는 (아크릴옥시프로필)트리메톡시실록산 및 (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실록산, 젤-에스트 (Gel-est; Tullytown, Pennsylvania 소재)로부터 시판되는 아크릴옥시 및 메타크릴옥시프로필 말단 폴리디메틸실록산 및 (아크릴옥시프로필) 및 (메타크릴옥시프로필) 메틸실록산-디메틸실록산 공중합체이다.

조성물이 접착제로 사용되는 실시양태에서, 바람직하게는 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트계 화합물을 사용한다. 가장 바람직한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물은 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 및 시클로헥실메틸메타크릴레이트를 포함한다. 아크릴 모노머 (아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트계 화합물)의 바람직한 양은 바람직하게는 제제 총 중량 기준으로 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상, 가장 바람직하게는 30 중량% 이상이다. 아크릴성 모노머 (아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트계 화합물)의 바람직한 양은 바람직하게는 제제 총 중량 기준으로 90 중량% 이하, 보다 바람직하게는 85 중량% 이하, 가장 바람직하게는 80 중량% 이하이다.

본 발명에 유용한 실록산 주체 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머는 주체에 실록산 단위를 함유하고 적당한 반응 조건하에 중합가능한 반응성 기를 갖는 임의의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머를 포함한다. 본원에서 사용된 올리고머는 반응성 잔기를 통해 함께 연결된 몇개의 확인가능한 화학 단위를 의미한다. 올리고머는 단지 몇개의 단위를 갖는 작은 폴리머, 예를 들어 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오량체로 생각할 수 있다. "며"는 올리고머 또는 폴리머의 기본적인 확인가능한 단위의 하나를 언급하는 것으로 사용되며, 종종 올리고머 또는 폴리머가 유도되는 화합물 또는 화합물들의 잔기이다. 프리폴리머는 폴리머를 포함하는 여러 개의 기본적인 확인가능한 화학 단위를 갖는 화합물, 즉 또한 화합물을 추가로 반응하도록 하는 반응성 기를 갖는 여러 개의 "며"를 의미한다. 실질적으로, 프리폴리머는 다양한 수의 기본적인 확인가능한 폴리머의 화학 단위를 갖는 폴리머들의 혼합물이며, 어느 정도의 양의 올리고머를 함유할 수 있다. 실록산 주체를 갖는다는 용어는 본원에서 화합물, 올리고머 및(또는) 폴리머의 주체가 주체 중에 실리콘 및 산소 원자를 갖는 기본적인 확인가능한 화학 단위들을 함유한다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 실록산의 기본적인 확인가능한 화학 단위들은 하기 화학식에 상응한다.



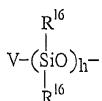
상기 식 중, R^{16} 은 상기 본원에서 정의한 바와 같다. 용어 "중합가능한 반응성 잔기"는 또 다른 하나 또는 다른 반응성 잔기와 반응하여 올리고머, 프리폴리머 또는 폴리머를 형성하는 임의의 잔기를 의미한다. 바람직한 중합가능한 반응성 잔기의 예는 비닐 잔기, 가수분해가능한 잔기, 히드록실 잔기, 히드리드, 이소시아네이트 잔기, 아민을 포함하거나, 시클릭 실록산의 경우에는 고리 개방에 의해 형성된 반응성 말단 등이다. 중합가능한 보다 바람직한 반응성 잔기는 비닐 잔기, 가수분해가능한 잔기, 히드록실 잔기, 히드리드 등을 포함한다.

용어 가수분해가능한 잔기는 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 가수분해가능한 기로부터 선택된다. 구체적인 예는 수소원자, 할로겐 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 산 아미도 기, 아미노-옥시 기, 머캅토기 및 알케닐옥시 기이다. 이 중 바람직한 것은 수소 원자, 알콕시 기, 아실옥시 기, 케톡시메이트 기, 아미노 기, 아미도 기, 아미노-옥시 기, 머캅토기 및 알케닐옥시 기이다. 온건한 가수분해성으로 인한 조작의 용이함을 위해 알콕시 기가 보다 바람직하며, 이 중 메톡시 또는 에톡시 기가 가장 바람직하다. 1 내지 3개의 히드록실 기 또는 가수분해가능한 기는 하나의 규소 원자와 결합할 수 있다. 반응성 규소 기 당 2개 이상의 히드록실 기 또는 가수분해가능한 기가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

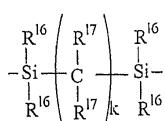
실록산 중합의 화학은 공지되어 있으며, 일반적으로 저장 수명 안정성을 제공하기 위해 반응물 및 촉매가 2 부분 제제 내에서 분리될 필요가 있다는 것이 실질적인 변형을 제외하고 본 발명에 적용된다. 실록산 중합의 화학은 일반적으로 다수의 문헌, 예컨대 참고문헌으로 본원에 인용된 문헌 [K. J. Saunders 2nd Ed, Chapman and Hall Publishers, London, (1988), Chapter 17, and, S. J. Clarkson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, and S. D. Smit, Editors, ACS Publishers, Washington, D. C. (2000)]에서 다루고 있다.

실록산을 함유하는 상은 혼합되었을 때 추가로 반응하여 분자량을 부가시킬 수 있는 모노머, 올리고머, 시클릭 올리고머 또는 폴리머의 형태로 제제에 첨가될 수 있다.

본 발명의 실시예 유용한 실록산 폴리머의 한 부류는 자유 라디칼 또는 첨가 메카니즘을 통해 추가로 중합가능한 비닐 관능화 실록산을 포함한다. 비닐 관능화 실록산은 주쇄에 실록산 단위들을 갖고, 중합성 올레핀계 잔기를 갖는 화합물, 올리고머 및 프리폴리머를 포함한다. 비닐 관능화 실록산은 주쇄에 히드로카르빌렌 및(또는) 플루오로카르빌렌 단위를 함유할 수 있다. 히드로카르빌렌은 탄소 및 수소를 포함하는 2가 잔기를 의미한다. 플루오로카르빌렌은 하나 이상의 수소가 불소원자로 치환된 히드로카르빌렌 잔기이며, 일부 실시양태에서, 모든 수소가 불소 원자로 치환될 수 있다. 바람직한 히드로카르빌렌 잔기는 알킬렌이다. 바람직한 플루오로카르빌렌은 부분적으로 또는 전체적으로 불소 치환된 알킬렌이다. 바람직한 올레핀성 잔기는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 아세틸레닐 등을 포함한다. 바람직하게는, 비닐 관능화 실록산은 바람직하게는 하기 화학식에 상응하는 잔기를 함유한다.



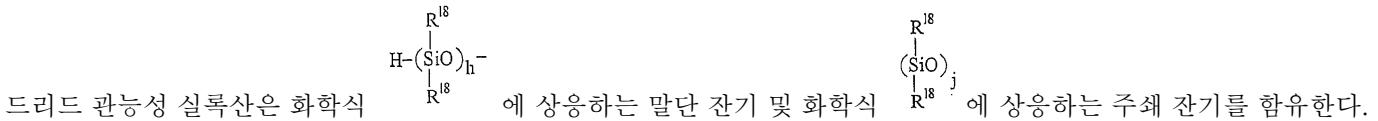
상기 식 중, V는 올레핀성 불포화를 함유하는 기이고, R^{16} 은 상기 정의한 바와 같다. h는 각각의 경우에서 개별적으로 5 이상의 정수, 보다 바람직하게는 10 이상의 정수, 가장 바람직하게는 15 이상의 정수이다. h는 각각의 경우에서 개별적으로 50 이하의 정수, 보다 바람직하게는 40 이하의 정수, 가장 바람직하게는 30 이하의 정수이다. 비닐 관능화 실록산은 또한 하기 화학식에 상응하는 주쇄 중의 잔기를 함유할 수 있다.



상기 식 중, R^{16} , R^{17} , h 및 k는 상기 정의한 바와 같다.

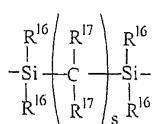
비닐 관능화 실록산은 또한 수소 (히드리드 관능화 실록산) 또는 규소에 결합된 히드록실 잔기를 갖는 실록산계 화합물, 올리고머 또는 폴리머와 반응할 수 있다. 히드리드 또는 히드록실 관능성 규소 화합물은 히드로실릴화 반응에 의해 불포화의 시점에서 비닐 관능성 실록산과 반응할 수 있다. 상기 반응이 참고문헌으로 본원에 인용된 가와쿠보 (Kawakubo)의 미국 특허 제4,788,254호의 컬럼 12의 38줄 내지 61줄, 동 제3,971,751호; 동 제5,223,597호; 동 제4,923,927호; 동 제5,409,995호 및 동 제5,567,833호, 관련 부분에 기재되어 있다. 또한, 비닐 관능화 폴리디알킬실록산은 디페닐실록산과 공중합되어 저온 특성을 추가로 향상시킬 수 있다. 이들 물질은 실온에서의 Pt 촉매를 사용한 첨가 경화 또는 퍼옥시드 촉매를 사용한 라디칼 커플링을 통한 프로세싱에 의해 사용될 수 있다. 불소 치환은 형성된 조성물의 용매 저항성을 향상시킨다.

또한, 히드리드 관능화 실록산은 본 발명의 범주 내에서 유용하다. 히드리드 관능성 실록산은 주요한 두 부류의 반응을 거친다. 첫째는 Pt 촉매를 사용하여 촉매된 비닐 관능화 폴리머와의 반응을 포함하는 히드로실릴화이다. 둘째 반응인 탈수소화는 예를 들어 쇄들의 커플링 및 수소 기체의 제거에 의한 히드리드 관능성 실록산과 히드록시 관능화 실록산 사이의 커플링 반응을 포함한다. 이들 반응은 일반적으로 당업자에게 공지된 다양한 금속 염 촉매, 예를 들어 유기 주석 화합물, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트, 비스(2-에틸-헥사노에이트)주석, 아연 옥토에이트 또는 철 옥토에이트를 사용하여 촉매된다. 수소규소화 및 탈수소화는 모두 실록산 쇄들을 커플링하고, 히드리드, 비닐 및 히드록시를 함유하는 잔기의 관능기가 2 이상인 경우, 실온에서 고무와 유사한 특성으로 확장되거나 가교된 망상구조를 생성할 수 있다. 바람직하게는, 히



상기 식 중, R^{18} 은 각각의 경우에서 개별적으로 수소 또는 20개 이하, 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 알카릴 또는 아랄킬이고; h 및 j 는 상기 정의한 바와 같다.

추가로, 히드리드는 하기 화학식에 상응하는 주쇄 중의 잔기를 함유할 수 있다.



상기 식 중, R^{16} 및 R^{17} 은 본원에서 상기 정의한 바와 같고, s 는 각각의 경우에서 개별적으로 1 이상, 바람직하게는 3 이상, 바람직하게는 10 이하, 가장 바람직하게는 8 이하이다.

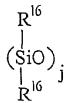
본 발명에서 유용한 실록산을 함유하는 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 또 다른 부류는 말단 실란올 기 또는 수분에 노출되는 경우 실란을 기를 형성하는 가수분해 가능한 기를 갖는 실록산이다. 실록산 쇄 상의 말단 실란을 기는 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머가 촉매되는 경우 축합을 통해 반응되도록 한다. 이들 반응은 1 부분 또는 2 부분 중합 시스템으로서 실온에서 속행된다. 이 반응은 실란을 축합 촉매의 존재하에 실온에서 일어난다. 실란을 축합 촉매는 당업계에 익히 공지되어 있으며, 티탄산 에스테르, 예컨대 테트라부틸 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트 등; 유기주석 화합물; 유기알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 트리스아세틸아세토네이트, 알루미늄 트리스에틸아세토네이트, 디이소프로록시알루미늄 에틸아세토네이트 등; 반응 생성물, 예컨대 비스무트 염 및 유기 카르복실산, 예컨대 비스무트 트리스(2-에틸헥소에이트), 비스무트 트리스(네오데카노에이트) 등; 퀼레이트 화합물, 예컨대 지르코늄 테트라아세틸아세토네이트, 티타늄 테트라아세틸아세토네이트 등; 유기 납 화합물, 예컨대 납 옥틸레이트; 유기바나듐 화합물; 아민 화합물, 예컨대 부틸아민, 옥틸아민, 디부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 올레일아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, 디에틸아미노프로필아민, 크실릴렌디아민, 트리에틸렌디아민, 구아ニ딘, 디페닐구아ニ딘, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 모르폴린, N-메틸모르폴린, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,1-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7 (DBU) 등, 또는 카르복실산과의 이들의 염; 과량의 폴리아민 및 다가산으로부터 수득된 저 분자량 폴리아미드 수지; 과량의 폴리아민 및 에폭시 화합물의 반응 생성물 등을 포함한다.

실란올 축합 반응을 위해 유용한 바람직한 유기주석 촉매는 당업계에 익히 공지되어 있다. 이 중 실란올 축합을 위해 유용한 바람직한 주석 화합물은 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트, 디메틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레이트 또는 디옥틸주석 디아세테이트; 주석 카르복실레이트, 예컨대 주석 옥틸레이트 또는 주석 나프테네이트; 디알킬주석 옥시드와 프탈산 에스테르 또는 알칸 디온의 반응 생성물; 디알

킬주석 디아세틸 아세토네이트, 예컨대 디부틸주석디아세틸아세토네이트 (또한, 일반적으로 디부틸주석아세틸아세토네이트로도 언급됨); 디알킬주석옥시드, 예컨대 디부틸주석옥시드; 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예컨대 주석(II) 디아세테이트, 주석(II) 디옥타노에이트, 주석(II) 디에틸헥사노에이트 또는 주석(II) 디라우레이트; 디알킬 주석(IV) 디할라이드, 예컨대 디메틸 주석 디클로라이드; 및 카르복실산의 주석(I) 염, 예컨대 주석(I) 옥토에이트, 주석(I) 올레에이트, 주석(I) 아세테이트 또는 주석(I) 라우레이트이다. 그러나, 이들 화합물을 특별히 제한되지 않으며; 일반적으로 사용되는 임의의 실란을 축합 촉매를 사용할 수 있다. 이 중, 이들 실란을 축합 촉매 중, 유기금속성 화합물 또는 유기금속성 화합물 및 아민 화합물의 조합이 경화성의 관점으로부터 바람직하다. 이들 실란을 축합 촉매는 개별적으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 바람직한 촉매는 디알킬 주석 디카르복실레이트, 디알킬 주석 옥시드, 디알킬 비스(아세틸아세토네이트), 디알킬주석 옥시드와 프탈산 에스테르 또는 알칼 디온의 반응 생성물, 디알킬주석 할라이드 및 디알킬 주석 옥시드이다. 보다 더 바람직한 촉매는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 주석 옥틸레이트, 주석 나프테네이트, 디부틸주석 옥시드와 프탈산 에스테르 또는 웬탄디온의 반응 생성물, 디부틸주석 디아세틸아세토네이트, 디부틸주석옥시드 및 디메틸 주석 클로라이드이다. 제제 중에 사용되는 촉매의 양은 경화 후에 접착을 변성시키지 않으면서 접착제의 경화를 촉진하는 양이다. 접착제 제제 중의 촉매의 양은 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 이상이고, 바람직하게는 5 중량% 이하, 또한 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.4 중량% 이하이다.

또한, 시클로실록산 또는 시클릭 실록산은 본 발명의 실시에 유용할 수 있다. 시클로실록산은 실록산 단위를 함유하는 하나 이상의 고리 구조를 함유하는 화합물이다. 이들 물질은 염기 촉매 및 촉매량의 물의 존재하에 고리 개방 중합을 수행할 수 있다. 시클릭 실록산은 유용하며, 익히 공지된 시판되는 물질이고, 하르크니스 (Harkness) 들의 미국 특허 제6,001,928호, 큐리 (Currie) 등의 미국 특허 제6,054,548호 및 할로란 (Halloran) 등의 미국 특허 제6,207,781호 (모두 참고문헌으로 본원에 인용됨)에 개시되어 있다.

시클로실록산 중에 유용한 실록산 단위는 바람직하게는 하기 화학식에 상응한다.



본 발명의 실시에서 고리 개방 시클릭 실록산 중합의 수행은 조성물의 성분이 최종 생성물의 기능에 결정적이지 않는 방법으로 제제화되는 경우에 논의된 기타 기술과 유사한 방식으로 본 발명의 중합성 조성물에 유익을 가져다줄 수 있다. 시클릭 시클로실록산의 중합에 유용한 촉매는 당업계에 익히 공지되어 있다. 바람직하게는, 알칼리 촉매, 예컨대 포스파젠 및 알칼리 실란올레이트를 사용한다. 그 밖의 유용한 촉매는 참고문헌으로 본원에 인용된 미국 특허 제6,001,928호의 철련 1의 17줄 내지 23줄 및 미국 특허 제6,207,781호에 개시되어 있다. 촉매는 당업자에게 익히 공지된 양으로 사용한다.

또한, 실란을 및 관능화 실록산은 수분 경화 시스템의 제제에서 유용하다. 이러한 화학은 현재 다우 코닝 (Dow Corning) 및 제너럴 일렉트릭 (General Electric)과 같은 회사에 의한 밀봉 및 코팅 산업을 통해 실시된다. 이러한 실온 화학은 다양한 경로에 의해 실시될 수 있으며, 발견할 수 있는 모두가 본 발명의 범주 내에서 사용된다. 수분 경화성 실록산을 사용하는 화학은 티타늄 촉매를 사용하여 실란을 관능화 실록산 및 알콕시 관능화 실록산 사이의 수분 경화를 촉진한다는 것이 기재되어 있는 미국 특허 제5,948,854호 및 동 제6,008,284호, 및 참고문헌에 기재되어 있다.

실록산 관능성 폴리머는 일부 경우에서 대기 중 수분과 접촉하는 경우에 중합 및 가교를 개시하는 제제 중에서 안정하게 유지될 수 있다. 다수의 시판되는 물질은 단일 성분 생성물의 생성을 가능하게 하는 실록산 화학의 이러한 능력을 이용한다. 본 발명은 다수의 경우에서 실록산 수분 경화 기술과 함께 상용된다.

실록산을 위한 일부 수분 경화 기술은 대기 수분과 산을 생성하는 화합물의 반응과 함께 수행된다. 잠재성 산 생산자가 되도록 하는 일부 물질의 능력은 본 발명에서 이들이 한 성분 접착제를 생성하는데 매력적이게 한다. 이러한 경우, 중합성 조성물은 자유 라디칼 중합 가능한 모노머 조성물 및 잠재성 산 생산자와 함께 안정한 트리알킬보란-아민 착물을 구성할 것이다. 실록산 관능성 물질은 대기 수분에 노출시 산을 생성할 수 있는 물질의 부류 내에 존재한다. 실록산 관능성 잠재적인 산 생산자의 예는 에틸트리아세트옥시실록산 및 메틸 트리아세트옥시실록산이다.

폴리아크릴레이트 물질은 제제 중의 모노머 조성물을 변화시킴으로써 이들의 유리 전이 온도 (T_g)를 변화시킬 수 있다. 그러나, 이들 물질의 T_g 가 실온 이하이면 접착제의 특성은 폴리머가 휘거나 유동성이 되면서 상당히 열화될 수 있다. 낮은 T_g 아크릴레이트는 가교될 수 있으나, 이는 또한 모노머의 너무 빠른 중합을 일으킴으로써 본 발명의 조성물을 손상시킬

수 있다. 관능성 실록산 중합성 화합물, 예컨대 상기 기재된 화합물의 존재가 여전히 낮은 표면 에너지 기판에 매우 우수한 접착성을 제공하면서 여전히 매우 낮은 Tg 폴리머의 상을 제공함으로써 중합되거나 부분적으로 중합된 조성물의 저온 유연성 및 연신율을 향상시킨다. 실록산 관능성 물질의 충분한 양을 사용하여 중합되거나 부분적으로 중합된 조성물의 물리적 특성을 향상시키고, 중합되거나 부분적으로 중합된 조성물의 저온 특성을 향상시킨다. 조성물의 Tg는 실록산 폴리머의 양 및 이의 가교 밀도를 조절함으로써 조절할 수 있다. 실록산 폴리머의 양은 유리 전이 온도가 0 °C 이하로 달성되도록 존재한다. 바람직하게는, 중합체성 조성물이 랩 전단 강도가 100 psi 이상임을 입증한다. 전체 중합성 제제가 실록산 중합성 화합물을 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 2 중량% 이상, 가장 바람직한 3 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 중합성 제제가 실록산 중합성 화합물을 90 중량% 이하, 보다 바람직하게는 85 중량% 이하, 가장 바람직하게는 80 중량% 이하로 함유하는 것이 바람직하다.

추가 관능기를 중합성 조성물로 도입하는 통상적인 방법 및 실록산 관능기의 향상은 제제 중에 가교제를 함유한 다관능성 실록산을 함유하는 것이다. 다관능성 실록산을 함유한 가교제는 실록산 단위 및 존재하는 반응성 물질의 관능기와 반응하여 존재하는 중합체성 물질을 가교시키는 2개 이상, 바람직하게는 2 내지 4개의 관능기를 함유하는 화합물, 올리고머 및 폴리머를 포함한다. 바람직하게는, 존재하는 상이한 화합물, 올리고머 또는 폴리머와 반응하여 함께 형성되는 상이한 중합체성 물질로 연결하는 존재하는 2개 이상의 상이한 관능기가 있다. 바람직하게는, 하나는 실록산계 물질과 반응하고, 하나는 원래 올레핀성이 아니거나, 반응 중에 존재하거나 형성된 것이 아닌 불포화 기를 함유하는 관능성 물질과 반응한다. 이러한 물질의 예는 (3-글리시딜프로필)트리메톡시 실록산, (아크릴옥시프로필)트리메톡시실록산 및 (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실록산, (메타크릴로프로필)메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 메타크릴옥시프로필프로필 말단 폴리디메틸실록산, (아크릴옥시프로필)메틸실록산-디메틸실록산 공중합체 등이다. 하나의 실시양태에서, 옥시란 고리는 제제 중에 혼입될 뿐 아니라 알콜시 실록산은 실란올 관능성 실록산을 함유하는 폴리머를 가교시킬 수 있다. 다른 경우에는, 아크릴 및 메타크릴 관능기를 혼입하여 실록산을 함유하는 상을 아크릴 상으로 가교시킬 수 있다. 다른 예는 머캡토 관능성 실록산 및 이소시아네이트 관능성 실록산이다. 이들 물질 모두는 예컨대 신에츠 실리콘 (Shin-Etsu Silicone), 위트코 (Witco), 다우 코닝, 겔에스트 등의 회사로부터 시판된다. 비닐 및 가수분해가능한 기인 실록산을 함유하는 화합물, 올리고머 및(또는) 프리폴리머를 또한 사용할 수 있다.

일부 경우에서, 이는 자유 라디칼 중합성 화합물 상을 실록산 화합물 유도된 상과 가교시키는데 유용할 수 있다. 이는 올레핀성 불포화 관능기, 예를 들어 아크릴 잔기 및 실리콘 관능성 중합성 관능기를 함유한 본원에서 가교제로 언급한 이관능성 모노머를 사용함으로써 달성된다. 이러한 유형의 물질의 예는 (아크릴옥시프로필)트리메톡시실록산 및 (메티크릴옥시프로필)트리메톡시실록산을 포함한다. 유사하게, 실록산 상은 알킬보란-아민 착물로부터의 아민 및 이소시아네이트의 반응에 의해 생성되는 경질의 폴리우레아 상에 가교될 수 있다. 이러한 가교 물질은 3-아미노프로필트리에톡시실록산, 3-아미노프로필트리메톡시실록산, 3-이소시안토프로필트리메톡시실록산, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실록산을 포함한다. 이러한 화합물은 중합성 조성물의 개별적인 상의 반응성 성분과의 반응의 정상 조건하에 반응한다. 사용되는 가교제의 양은 목적하는 특성, 즉 실온에서의 충분한 랩 전단 강도를 제공하나, 목적하는 값 이하로 결합 유연성 강도를 낮추지는 않는 양이다. 가교제의 바람직한 양은 중합성 제제의 중량을 기본으로 0 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1 중량% 이상; 가장 바람직하게는 2 중량% 이상이다. 바람직하게는, 사용되는 가교제의 양은 전체 중합성 제제의 20 중량% 이하; 또한 보다 바람직하게는 15 중량% 이하, 가장 바람직하게는 12 중량% 이하이다.

실록산 중합성 화합물이 자유 라디칼 중합가능한 잔기를 함유한 화합물의 중합 속도와 유사한 속도로 중합하는 것이 바람직하다. 한 중합성 성분의 반응이 너무 느리면, 조성물은 모노머 또는 올리고머를 두 상의 폴리머로의 수용가능한 전환을 수득하기 전에 용화하거나 겔화할 수 있다. 반응하지 않은 성분은 가소제로 작용하고 특성, 예컨대 접착성, 열 수행능 등을 저하시킨다. 최종적인 중합된 조성물의 특성은 중합된 조성물을 후가열하여 중합의 완료를 추진함으로써 향상시킬 수 있다. 이는 중합된 조성물을 이의 유리 전이 온도 초과로 가열하여 수행한다. 이러한 실시양태에서, 구조체의 예상 사용 온도에서 초기 경화하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 조성물의 예상 사용 온도의 5 °C 초과 온도, 가장 바람직하게는 중합된 조성물의 예상 사용 온도의 10 °C 초과 온도에서 열적으로 후경화한다.

바람직한 실시양태에서, 에폭시 치환기(들)를 함유한 실록산 관능성 물질의 반응은 참고문헌으로 본원에 인용된 문헌 [Saunders, K. J. in Organic Polymer Chemistry, 2nd Edition, Chapter 17 (1988)]에 의해 기재된 바와 같은 촉매의 혼입에 의해 달성된다. 다양한 촉매가 사용되고 있는 실리콘 화학에 따라 현행 기술의 실시에 사용가능하다. 주석 촉매는 종종 실록산 관능성 물질 사이의 반응을 촉진하는데 사용된다. 바람직한 주석 촉매는 디부틸주석 디아세테이트 및 디부틸 주석디라우레이트를 포함한다. 테트라알콕시 티타늄 촉매는 부일 (Buyl) 등의 미국 특허 제5,948,854호에 기재되어 있으며, 개선되어 수분 경화가능한 실온 가황물에 대해 닐룬드 (Nylund) 등의 미국 특허 제6,008,284호에 기재되어 있다. 다양한 산성 촉매가 그의 전문이 본원에 참고문헌으로 인용된 팔렌더 (Falender) 등의 미국 특허 제4,448,927호에 의해 교시되어 있다. 또한, 백금 촉매는 비닐 관능화 실록산의 중합을 위해 사용된다. 바람직한 백금 촉매의 예는 클로로백금산 및 백금

(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 촉물을 포함한다. 유용한 촉매의 이전 예는 단지 예시를 위해 제공되며, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 일반적으로, 실록산 관능성 모노머 또는 올리고머를 중합하는데 유용한 임의의 촉매는 촉매 또는 본 발명의 자유 라디칼 성분의 중합성 성분을 방해하지 않는 한 본 발명에서 사용될 수 있다.

촉매는 실록산 관능성 화합물의 중합을 개시하는데 충분한 양으로 사용되며, 특히 이들은 비교적 적은 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는 사용된 촉매의 양은 전체 제제의 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.25 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이상이다. 바람직하게는, 사용된 촉매의 양은 전체 제제의 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 6 중량% 이하이다.

자유 라디칼 중합가능한 잔기를 갖는 화합물의 중합에 유용한 유기보란 아민 촉물을 보란을 아민으로 치환하고, 자유 라디칼 중합을 개시할 탈착화제의 적용을 필요로 한다. 알킬보란의 아민으로의 치환은 교환 에너지가 양성이기 위해 임의의 화학물질, 예컨대 무기산, 유기산, 루이스 산, 이소시아네이트, 산 클로라이드, 술포닐 클로라이드, 알데히드 등으로 일어날 수 있다. 바람직한 탈착화제는 산 및 이소시아네이트이다. 이들 실시양태에서, 고리 개방 중합을 위한 개시제를 필요로 하고, 이것이 루이스 산인 경우, 유기보란 아민을 위한 탈착화제는 루이스 산이 탈착화제의 기능을 할 수 있으므로 생략할 수 있다. 루이스 산을 탈착화제 및 헤테로시클릭 고리 개방 중합 개시제로서 사용되는 경우, 중합을 개시하는데 필요한 양을 초과하는 추가량은 필요로 하지 않는다. 개시제의 선택은 중합성 조성물의 목적하는 최종 용도와 충돌할 수 있다. 특히, 중합성 조성물이 접착제이고, 이것이 결합될 물질이 폴리프로필렌인 경우, 바람직한 부류의 개시제는 이소시아네이트 개시제이며, 기판이 나일론인 경우, 바람직한 개시제는 산이다.

하나의 실시양태에서, 탈착화제는 수분에 노출되는 경우에 유기보란 아민 촉물을 해리시켜 산을 방출하는 실록산 화합물일 수 있다. 분해되어 산을 방출하는 임의의 실록산 화합물은 본 실시양태에서 사용될 수 있다. 실록산 및 분해되어 산을 방출하는 잔기를 함유하는 부류의 화합물은 할로 실란, 산 무수물 (카르복실산), 아세톡시 실록산, 알킬 실릭산, 카르복실산 및 실란올의 에스테르, 산 클로라이드 등을 포함한다. 바람직한 화합물은 카르복실산의 실란올 에스테르, 산 무수물, 산 클로라이드 및 아세톡시 실란을 포함한다. 실록산 관능성 잠재적인 산 생산자의 예는 에틸트리아세톡시실록산 및 메틸트리아세톡시실록산이다.

또한, 올레핀성 불포화 성분의 자유 라디칼 중합은 열에 의해 개시될 수 있다. 조성물이 가열되어 중합을 개시하는 온도는 유기보란 아민 촉물의 결합 에너지에 의해 지시된다. 일반적으로 촉물을 탈착하여 중합을 개시하는데 사용되는 온도는 30 °C 이상, 바람직하게는 50 °C 이상이다. 바람직하게는, 열에 의해 개시되는 중합이 개시되는 온도는 120 °C 이하, 보다 바람직하게는 100 °C 이하이다. 가열원이 조성물의 성분 또는 그의 기능에 부정적으로 충돌하지 않는 한, 조성물을 목적하는 온도로 가열하는 임의의 가열원이 사용될 수 있다. 이러한 경우, 조성물을 조성물이 열에 노출되기 전 또는 후에 기판과 접촉시킬 수 있다. 조성물이 기판에 접촉하기 전에 가열되는 경우, 조성물을 기판과 접촉시키고, 조성물이 더 이상 기판에 접착할 수 없을 시점까지 중합시킨다. 열적으로 개시되는 반응에서는 중합을 억제할 만큼은 아니라 라디칼을 형성하기 위한 바람직한 조건을 형성하기에 적당한 산소가 존재하도록 산소 함량을 조절하는 것이 필요할 수 있다. 다른 중합성 종의 반응을 위한 촉매 수준이 모든 중합을 위한 반응 시간과 대략 동등하도록 조절될 필요가 있을 수 있다.

본 발명의 하나의 실시양태에서, 실록산 폴리머는 시스템의 성분이 실록산 성분과 반응성이 아니라 수분에 노출되는 경우 반응성이 되는 것에 의한 수분 경화 메카니즘을 사용하여 중합될 수 있다. 이러한 수분의 공급원은 일반적으로 주위 환경이지만, 캡슐화된 공급원으로부터 제공될 수 있다. 다양한 접근법이 우수한 실록산 폴리머 특성을 얻는데 사용되어 왔으며, 이들 접근법이 본 발명의 범주 내에서 사용될 수 있다. 상업적으로 이들 제제는 1 부분에 대해서는 RTV-1 (실온 가황) 및 2 부분 제제에 대해서는 RTV-2로서 언급될 수 있다. RTV-1에 대한 여러 공지된 접근법이 참고문헌으로 본원에 인용된 바이엘 아게 (Bayer AG), 테하. 골드슈미트 아게 (Th. Goldschmidt AG), 바커-헤미 계엠베하 (Wacker-chemie GmbH)에서 기술 스텝들에 의해 편집된 문헌 [Silicones Chemistry and Technology] 및 [Haus der Technik e. V., CRC Press, Boca Raton (1991), pp 45-60] 및 널운드 등의 미국 특허 제6,008,284호, 부일 등의 미국 특허 제5,948,854호, 코머 (Komer) 등의 미국 특허 제6,090,904호 및 코자키에워츠 (Kozakiewicz) 등의 미국 특허 제5,705,561호 (모두가 참고문헌으로 본원에 인용됨)에 열거되어 있다.

본 발명의 2 부분 중합성 조성물 또는 접착제 조성물은 통상적으로 시판되는 2 부분 조성물을 위한 분배 장치로의 사용을 위해 유일하게 적합하다. 일단 두 부분이 합하여지면, 조성물은 유용한 사용 수명 (개방 시간)이 모노머 혼합, 촉물의 양, 루이스 산 촉매의 양 및 결합이 일어나는 시점의 온도에 따라 단축될 수 있으므로 빠르게 사용되어야 한다. 본 발명의 접착제 조성물을 1 또는 2개의 기판에 도포하고, 그 다음 바람직하게는 결합선의 밖에 과량의 조성물을 도포하기 위해 압력으로 기판을 함께 연결한다. 일반적으로 결합은 조성물이 도포되고 단시간 내에, 바람직하게는 10 분 이내에 생성되어야 한다. 전형적인 결합선 두께는 0.005 인치 (0.13 mm) 내지 0.03 인치 (0.76 mm)이다. 결합선은 본 발명의 조성물이 접착제

및 캡 충전제 모두로서 작용할 수 있을 때 캡 충전이 필요한 경우, 보다 두꺼워질 수 있다. 결합 방법은 실온에서 용이하게 수행할 수 있으며, 결합의 정도를 개선하기 위해 40 °C 이하, 보다 바람직하게는 30 °C 이하, 가장 바람직하게는 25 °C 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

본 조성물은 다양한 임의의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 하나의 특히 유용한 첨가제는 증점제, 예컨대 조성물의 총 중량 기준으로 10 내지 60 중량%의 양으로 혼입될 수 있는 중간 내지 고 분자량 ((10,000 내지 1,000,000) 폴리메틸 메타크릴레이트이다. 증점제는 조성물의 점도를 증가시켜 조성물의 도포를 용이하게 하기 위해 사용할 수 있다.

또 다른 특히 유용한 첨가제는 엘라스토머 물질이다. 상기 물질은 이와 함께 제조되어 예를 들어 결합하는 경질의 고수율 강도 물질, 예컨대 유연한 중합체성 기관과는 다르게 기계적으로 에너지를 흡수하지 않는 금속 기관과 같은 다른 물질인 경우 유리할 수 있는 조성물의 파괴 인성을 개선할 수 있다. 이러한 첨가제는 조성물의 총 중량 기준으로 5 중량% 내지 35 중량%의 양으로 혼입될 수 있다. 유용한 엘라스토머 개질제는 염소화 또는 클로로솔포네이트화 폴리에틸렌, 예컨대 HYPALON 30 (Wilmington, Delaware에 소재한 이. 아이 듀폰 드 네모아스 앤드 캄파니 (E. I. Dupont de Nemours & Co.)로부터 시판됨) 및 스티렌 및 접합된 디엔의 블럭 공중합체 (덱스코 폴리머 (Dexco Polymer)로부터의 상표명 VECTOR 및 화이어스톤 (Firestone)의 상표명 STEREON로 시판됨)를 포함한다. 또한, 특정 그라프트 공중합체 수지, 예컨대 비교적 경질인 쉘 (shell)에 의해 둘러싸인 고무 또는 고무 유사 코어 또는 망상구조를 포함하는 입자가 유용하고, 또한 보다 바람직하며, 이를 물질은 종종 "코어-쉘" 폴리머로서 언급된다. 롬 앤 하스 (Rohm and Haas)로부터 구입 가능한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체가 가장 바람직하다. 조성물의 파괴 인성을 향상시키는 것 외에, 코어 쉘 폴리머는 또한 경화되지 않은 조성물에 개선된 스프레드성 및 유동성을 제공할 수 있다. 이를 개선된 특성은 주사기 형식의 도포기로부터 시용되는 경우 조성물이 목적하지 않은 "줄"을 남기는 경향이 감소되거나 수직 표면에 도포한 후 수하 또는 침하되는 경향이 감소됨으로써 입증할 수 있다. 코어-쉘 폴리머 첨가제를 20% 이상 사용하는 것이 개선된 수하-침하 저항성을 달성하는데 바람직하다. 일반적으로, 사용된 인성화된 폴리머의 양은 제조된 폴리머 또는 접착제에 목적하는 인성을 제공하는 양이다.

실록산 함유 성분을 강화하고, 실록산 또는 자유 라디칼 성분의 중합을 억제하지 않는 임의의 첨가제는 본 발명의 실행에 유익할 수 있다. 당업자에게 공지되어 있는 강화제를 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 강화제는 흠크 실리카 또는 유기적으로 개질된 흠크 실리카를 포함한다. 다수의 처리된 흠크 실리카가 구입 가능하며, 본 발명의 실시 내에서 적용할 수 있다. 표면 처리된 흠크 실리카가 예를 들어 루츠 (Lutz) 등의 미국 특허 제4,344,800호, 팔렌더 (Falender) 등의 미국 특허 제4,448,927호, 콜린즈 (Collins) 등의 미국 특허 제4,985,477호 및 또한 유 (Wu) 등의 문헌 [J. Appl. Polym Sci., 80, (2001) 2341-2346] (모두가 참고문헌으로 본원에 인용됨)에 기재된 바와 같은 일반적인 첨가제이다. 당업자에게 일반적으로 공지된 기타 첨가제, 예컨대 참고문헌으로 본원에 인용된 왕 (Wang) 등의 문헌 [J. Appl. Polym Sci., 69, (1998), 1557-1561]에 개시된 첨가제를 사용할 수 있다. 상기 시판되는 처리된 흠크 실리카는 캐보트 코포레이션 (Cabot Corporation)과 같은 회사로부터 구입 가능하다. 강화제의 유용한 양은 0% 초과이다. 흠크 실리카의 보다 바람직한 양은 2% 초과, 가장 바람직한 양은 3% 초과이다. 흠크 실리카 또는 처리된 흠크 실리카의 유용한 양은 40 중량% 미만이다. 조성물 중의 흠크 실리카의 보다 유용한 양은 30% 미만이고, 조성물 중의 흠크 실리카의 가장 유용한 양은 25 중량% 미만이다.

소량의 억제제, 예컨대 디페닐아민 또는 헌더드 (hindered) 폐놀을 예를 들어, 저장하는 동안 올레핀계 모노머의 변성을 방지하거나 감소시키는데 사용할 수 있다. 억제제는 중합의 속도 및 이와 함께 제조되는 접착제 또는 기타 조성물의 궁극적인 특성을 물질적으로 감소시키지 않는 양, 전형적으로 중합성 모노머의 중량 기준으로 10 내지 10,000 ppm (parts per million)으로 첨가할 수 있다. 수분 경화 가능한 조성물을 위해, 활성 성분과 반응하기 전에 조성물 중의 일시적인 수분을 제거하기 위한 화합물을 사용하는 것이 유용할 수 있다.

본 발명에 따른 중합성 조성물을 매우 다양한 방법, 예컨대 밀봉제, 코팅제, 폴리머의 표면을 개질시키기 위한 프라이머 및 주입 성형 수지로 사용할 수 있다. 또한, 이들은 예를 들어 수지 이동 성형 작업 중에 유리 및 금속 섬유 매트와 함께 매트릭스 수지로서 사용될 수 있다. 이들은 추가로 예를 들어 전기 부품, 프린팅된 회로판 등의 제조에서 봉입제 및 포팅 (potting) 화합물로서 사용될 수 있다. 매우 바람직하게는, 이들은 다양한 무수한 기관, 예컨대 중합체, 나무, 세라믹, 콘크리트, 유리 및 전처리된 금속을 결합할 수 있는 중합성 접착제 조성물을 제공한다. 또한, 도포와 관련하여 낮은 표면 에너지 기관, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드 및 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 공중합체에 폐인트의 부착을 촉진시키는데 있어서의 이들의 용도가 바람직하다. 이러한 실시양태에서, 조성물은 기관의 표면 상에 코팅되어 표면을 기관의 표면에 최종 코팅의 접착을 향상시키도록 개질한다.

본 발명의 조성물은 코팅 용도에 사용할 수 있다. 이러한 용도에서 본 조성물은 담체, 예컨대 용매를 추가로 포함할 수 있다. 코팅은 코팅제를 사용하기 위해 당업계에 익히 공지된 첨가제, 예컨대 코팅에 색을 띠게 하는 염료, 억제제 및 UV 안정화제를 추가로 함유할 수 있다. 조성물은 또한 분말 코팅제로서 적용할 수 있으며, 분말 코팅제로 사용하기 위한 당업자에게 익히 공지된 첨가제를 함유할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 중합체 성형 부품, 압출 필름 또는 곡선형 물체의 표면을 개질하는데 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 개질되지 않은 플라스틱 기판 상에 폴리머 쇄의 표면 그라프팅에 의해 폴리머 입자의 관능기를 변경하는데 사용할 수 있다.

본 발명의 중합성 조성물은 정교한 표면 제조 기술, 프라이밍 등을 사용하지 않고 역사상 결합하기 매우 어려운 낮은 표면 에너지 플라스틱 또는 중합체 기판을 접착제에 의해 결합하는데 특히 유용하다. 낮은 표면 에너지 기판은 45 mJ/m^2 이하, 보다 바람직하게는 40 mJ/m^2 이하, 가장 바람직하게는 35 mJ/m^2 이하의 표면 에너지를 갖는 물질을 의미한다. 이러한 물질 중에 표면 에너지가 20 mJ/m^2 미만인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리아미드, 교대배열 폴리스티렌, 올레핀 함유 블럭 공중합체 및 불소화 폴리머, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 (TEFLON: 상표명)을 포함한다 (표현 "표면 에너지"는 종종 다른 이들에 의해 "임계 습윤 장력"과 동일한 뜻으로 사용됨). 본 발명의 조성물과 유용하게 결합될 수 있는 다소 높은 표면 에너지의 기타 폴리머는 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리비닐클로라이드를 포함한다.

본 발명의 중합성 조성물은 2 부분 접착제로서 용이하게 사용될 수 있다. 중합성 조성물의 성분을 상기 물질과 함께 작업하는 경우에 일반적으로 수행되는 것과 같이 블렌딩한다. 유기보란 아민 착물을 위한 탈착화제는 일반적으로 유기보란 아민 착물로부터 분리되도록 올레핀성 중합성 성분내에 포함되어 2 부분 조성물의 한 부분을 제공한다. 중합 개시제 시스템의 유기보란 아민 착물은 조성물의 제2 부분을 제공하고, 제1 부분에 첨가한 직후 본 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 유사하게, 실록산 중합을 위한 촉매를 중합에 관련된 실록산 관능성 화합물의 하나 이상의 성분으로부터 분리시켜 유지한다. 실록산 중합을 위한 적절한 촉매를 직접 제1 부분에 첨가하거나, 적절한 담체, 예컨대 반응성 올레핀성 모노머, 즉 메틸 메타크릴레이트 또는 MMA/PMMA 접성 용액 중에 미리 용해시킬 수 있다.

2 부분 접착제, 예컨대 상업 및 산업 환경에서 가장 용이하게 사용되는 본 발명의 접착제를 위해, 두 부분이 합하여질 때의 부피 비는 편리한 정수이어야 한다. 이는 통상적으로 시판되는 분배기로의 접착제의 적용을 용이하게 한다. 이러한 분배기는 미국 특허 제4,538,920호 및 동 제5,082,147호 (참고문헌으로 본원에 인용됨)에 나타나 있으며, 이를 콘프로텍 인크. (Conprotec, Inc. (Salem NJ))사의 상표명 MIXPAC 하에 구입할 수 있다. 전형적으로 이들 분배기는 접착제의 두 부분 중 하나를 수용하기 위한 각각의튜브로 나란히 나열된 한 쌍의 튜브식 용기를 사용한다. 각각의 튜브에 대한 2개의 플런저를 동시에 전진시켜 (예를 들어, 수공으로 또는 손 작동 텁니 메카니즘에 의해) 두 부분의 블렌딩을 용이하게 하는 고정된 혼합기를 또한 함유할 수 있는 연장된 통상적으로 속이 빈 혼합 챔버 중으로 튜브의 함유물을 배출시킨다. 블렌딩된 접착제는 혼합 챔버로부터 기판으로 압출된다. 일단 튜브가 비면, 이들은 새로운 튜브로 교체하여 도포 공정을 계속할 수 있다.

접착제의 두 부분이 합해질 때의 비율은 튜브의 직경에 의해 조절된다 (각각의 플런저는 고정된 직경의 튜브 내에 수용되는 크기이며, 상기 플런저는 동일한 속도로 튜브 내로 전진시킴). 단일 분배기는 종종 다양한 상이한 2 부분 접착제를 사용하기 위한 것으로 의도되며, 플러저는 편리한 혼합 비율에서 접착제의 두-부분을 전달하기 위한 크기이다. 일부 통상적인 혼합 비율은 1:1, 2:1, 4:1 및 10:1이지만, 바람직하게는 10:1 미만, 보다 바람직하게는 4:1 미만이다.

바람직하게는, 본 발명의 혼합된 2 부분 조성물은 적하 없이 도포되기 위한 적합한 점도를 가진다. 바람직하게는, 두개의 개별적인 성분의 점도는 동일한 차수 또는 크기이어야 한다. 바람직하게는, 혼합된 조성물은 점도가 100 (0.1 Pa.S) 센티포이즈 이상, 보다 바람직하게는 1,000 (1.0 Pa.S) 센티포이즈 이상, 가장 바람직하게는 5,000 (5.0 Pa.S) 센티포이즈 이상이다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 점도가 150,000 (150 Pa.S) 센티포이즈 이하, 보다 바람직하게는 100,000 (100 Pa.S) 센티포이즈 이하, 가장 바람직하게는 50,000 (50 Pa.S) 센티포이즈 이하이다.

실시양태에서, 본 발명은

A) 히드록시 말단 실록산을 본원에서 상기 기재한 바와 같은 실란을 축합 촉매, 예를 들어 유기 주석 또는 티타네이트 촉매의 존재하에 아크릴레이트 수지 중에 분산된 실록산 폴리머가 제조되는 조건하에 아크릴레이트 수지 중에 분산된 테트라알콕시 실리케이트와 반응시키는 단계;

- B) 아크릴레이트 수지 중에 분산된 실록산계 폴리머를 유기보란 아민 착물을 접촉시키는 단계;
- C) 단계 B의 조성물을 착물을 해리시키는 화합물의 유효량과 접촉시키는 단계;
- D) 2개의 기판을 2개의 기판 사이에 위치된 단계 C에 따른 조성물과 접촉시키고, 접착제를 경화시키는 단계를 포함하는, 2개의 기판을 함께 결합시키는 방법이다.

본 발명의 하나의 실시양태는 1 부분 조성물로서 접착제를 사용하는 것을 가능하게 한다. 이러한 경우에서, 단일 튜브를 사용하고, 적용 전의 임의의 복잡한 혼합 없이 단순한 방법으로 적용된다. 이러한 경우에서, 한-부분의 접착제의 성분을 이의 적용 전에 임의의 수분의 도입으로부터 보호하는 것이 가장 유리할 것이다.

구체적인 실시양태

하기 실시예들은 단지 예시적인 목적으로 포함되며, 청구항의 범위를 제한하려는 것이 아니다. 달리 진술하지 않는 한, 모든 부분 및 %는 중량에 의한 것이다.

유기보란/아민 착물의 제조

에테르 용액 중의 유기보란, 예를 들어 트리부틸 보란 (TBB)의 1M 용액 (Aldrich) 50 cc를 칭량 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 용액을 질소로 페징하였다. 칭량된 양의 아민, 예를 들어 3-아미노프로필트리에톡시실록산 (14.35 g, 아민 대 봉소의 몰비는 1:1.3임)을 외부 열음조로 40 °C 미만의 온도로 유지하면서 유기보란 용액에 소량씩 첨가하였다. 아민을 첨가하여 유기보란 대 아민의 몰비를 1:1 내지 1:3으로 만들었다. 용액을 30 분 동안 교반한 다음, 용매를 회전증발기 상에서 40 °C 미만으로 제거하였다. 플라스크 및 착물의 중량을 이론적인 중량과 비교하여 주기적으로 용매가 완전히 제거된 것을 확인하였다. 착물을 자연발화 반응성에 대해 페이퍼 타월 상에 액적으로 위치시키고, 타월의 그을림을 관찰하여 시험하였다. 일부 자연발화 착물은 추가 아민을 첨가하여 보다 덜 자연발화되거나 자연발화되지 않도록 할 수 있다 (유기보란:아민 몰비를 낮춤).

접착제 조성물의 제조

2 성분 (부분) 접착제를 하기 기술한 바와 같이 제조하였다. 유기보란 아민 착물을 포함하는 한 성분 (경화제)을 비-상호적으로 반응성 실란 관능화 성분, 예를 들어 촉매적으로 반응성인 실록산과 촉매 없이 혼합하였다. 일부 경우에서, 보란 아민 착물 및 실록산 함유 물질을 메틸메타크릴레이트 (MMA) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 또는 그 밖의 충전제로 적절한 혼합 부피 및 점도를 수득하도록 희석하였다. 그 밖의 성분 (수지)은 제1 성분인 아크릴 수지와 임의의 탈착화제 (유기보란 아민 착물에 대한 것임), 예를 들어 아크릴산 또는 이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트와의 반응을 위한 실록산 관능성 성분의 다른 성분을 함유하였다. 아크릴 수지는 메틸메타크릴레이트 (MMA) 및 임의로 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)의 혼합물이었다. MMA 및 PMMA를 교반하거나 밤새 회전하여 PMMA를 MMA 중으로 혼합하였다. 실록산 반응 촉매(들), 인성제 및 충전제, 상기 유리 비드를 이들이 접착제 성분의 저장 수명을 저해하지 않는 한 양 방향으로 첨가할 수 있다.

접착제를 공기 중에, 백 (bag) 중에 또는 가압 총을 통해 목적하는 부피비로 혼합할 수 있다. 접착제를 저온에 대해서는 폴리프로필렌을 사용하거나, 나일론, 교대배열 폴리스티렌 (sPS)/나일론, 또는 고온에 대해서는 e-코팅된 스틸을 사용하여 0.5 인치 (12.7 mm)를 오버랩하여 1 인치 (25.4 mm) 폭에 0.125 인치 (3.2 mm)의 두께로 시험 스트립에 도포하고, 본원에서 후술하는 바와 같이 접착제 강도에 대해 시험하였다. 접착제 성분을 혼합하고, 1 또는 2개의 기판에 도포하였다. 접착제 두께는 적은 중량%의 유리 비드를 첨가하여 조절하여 목적하는 결합선 두께, 예를 들어 0.005 내지 0.030 인치 (0.13 mm 내지 0.76 mm)의 직경을 달성하였다. 쿠톤을 매팅하여 0.25 인치 사각 (80 mm^2) 내지 1.0 인치 사각 (645 mm^2) 기판을 오버랩을 랩 전단 시험 배열로 제공하였다. 샘플을 금속 결합제 클립으로 고정시켜 일정한 힘을 제공하고, 경화하는 동안 접착제 중에 공기 방울의 제거를 용이하게 하였다. 결합된 샘플은 일반적으로 24 시간 이상 동안 경화하고, 샘플 오븐이 장착된 신장성 시험 기구 (인스트론 (Instron)) 중에 탑재하였다. 샘플을 실온 및 고온 (100 °C 초과)에 대해 각각 1분 당 0.05 (0.13 mm) 및 0.5 (13.0 mm) 인치의 교차 헤드 속도로 평가하였다. 파쇄에 대한 최대 부하 (파운드)를 기록하고, 이 부하를 오버랩 영역 (인치 사각)으로 나누어 최대 응력 (psi)을 계산하였다. 고온 시험을 위해 시험 스트립을 목적하는 온도로 인스트론 테스터 오븐 중에 5 분 이상 평형화시킨 다음, 시험을 시작하였다.

하기 약어를 하기 표에 사용하였다.

MMA는 메틸 메타크릴레이트이다.

PMMA는 폴리(메틸메타크릴레이트)이다.

AA는 아크릴산이다.

PDMS는 폴리디메틸 실록산이다.

PDMS-OH는 히드록시 말단 PDMS이다.

PDMS-H는 히드리드가 말단기인 26 중량%의 폴리히드리도메틸 실록산/PDMS 공중합체이다.

PdV는 비닐 말단 디비닐 폴리디메틸 실록산이다.

TBB는 트리 n-부틸보란이다.

MOPA는 3-메톡시 프로필아민이다.

IPDA는 이소포론 디아민이다.

DMAPA는 N,N-디메틸아미노 3-프로필아민이다.

IPDI는 이소포론 디이소시아네이트이다.

DBTDA는 디부틸주석디아세테이트이다.

MPTMS는 메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실록산이다.

TMOS는 테트라메틸오르토실리케이트이다.

3-IPTES는 3-이소시아네이토프로필 트리에톡시 실록산이다.

3-APES는 3-아미노프로필 트리에톡시실록산이다.

3-APMS는 3-아미노프로필 트리메톡시실록산이다.

2-ame-3-apes는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실록산이다.

2-ame-3-apmdes는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디에톡시실록산이다.

2-ame-3-aptms는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시 실록산이다.

iPP는 바젤 인크. (Basell Inc., (Wilmington, Delaware 소재))의 제품인 이소택틱 폴리프로필렌 6524이다.

나일론은 모든 경우에서 열안정화된 35%의 유리 충전된 나일론 6이다.

SPS-나일론은 모든 경우에서 다우 케미칼 캠파니의 제품인 30% sPS (교대배열 폴리스티렌)/35% 유리-충전된 열안정화된 나일론 6 블렌드이다.

PET는 모든 경우에서 티코나 코포레이션 (Ticona Corporation)의 제품인 상표명 EKK-215의 무기물 충전된 PET이다.

Iceman은 2-이소시아네이토에틸 메타크릴레이트이다.

VS5500은 쓰리엠 코포레이션 (3M Corp., Minneapolis, MN)의 제품인 중공 유리 구체이다.

H-29는 1:1.3 몰비의 TBB와 MOPA의 착물이다.

H-28은 1:1.1 등가 비의 TBB와 IPDA의 착물이다.

RMS는 젤-에스트 코포레이션으로부터 구입가능한 (메틸 아크릴옥시프로필) 메틸 실록산-디메틸 실록산 공중합체이다.

"PDMS 그라프팅 PEG"는 폴리[디메틸실록산-코-메틸(3-히드록시프로필)실록산]-그라프트-폴리(에틸렌글리콜)이다.

"아미노 프로필 말단 PDMS 그라프팅 PEG"는 폴리[디메틸실록산-코-메틸(3-히드록시프로필)실록산]-그라프트-폴리(에틸렌글리콜)-3-아미노프로필에테르이다.

APT-PDMS는 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리(디메틸실록산)이다.

랩 전단 값으로 사용되는 경우에 ">"는 접착제 파괴 전의 주어진 응력에서의 기판 파괴를 나타낸다.

실시예

실시예 1 내지 6

실시예 1 내지 6은 접착제를 제조하는데 유용한 본 발명의 촉매의 성능을 기재한다. 이들 트리알킬보란 아민 촉매는 우수 내지 매우 우수한 열안정성을 나타내며, 실란을 관능성 물질을 가교시키기 위한 관능기를 제공하며, 낮은 표면 에너지 플라스틱 기판에 매우 우수한 접착성을 제공한다. 모든 경우에서 촉매는 아크릴 수지 및 4% 아크릴 산으로 이루어진 제제에 전체 접착제의 4 중량%로 첨가하였다. 하기 표 1에 나타낸 "출발" 온도는 유기보란 아민 촉매가 열적으로 탈착화되고 수지 (MMA 및 PMMA)가 중합되기 시작하는 온도이다. 중합은 선형 경사 가열 (1 분당 약 1 °C) 동안 점도계로 계속 모니터링되어 혼합물의 점성이 증가하는 것으로 나타났다. 모든 실시예에서 착물은 자연발화성을 나타내지 않았다. 실록산 관능성 아민은 또한 관능기를 그렇지 않으면 사용가능하지 않은 아민에 제공하였다. 결과가 하기 표 1에서 입증되었다.

표 1.

실시예	보란	아민	몰 B : 아민	출발 온도 (C)	랩 전단 (PP 상) psi (Kpa) RT
1	TBB	3-APES	1:1.1	38	>444 (3061)
2	TBB	3-APMS		52	>900 (6205)
3	TBB	2-ame-3-apmms		85	>655 (4516)
4	TBB	2-ame-3apmdes		75	>604 (4164)
5	TBB	아미노 프로필 말단 PDMS 그라프팅 PEG	1:1.3	42	>279 (1924)
6	TBB	APT- PDMS	1:1.3	42	>920 (6343)

실시예 7 내지 16

실시예 7 내지 16은 본 발명의 촉매와 함께 제제화된 본 발명의 접착제가 낮은 표면 에너지 기판에 우수한 접착성을 제공할 수 있다는 것을 입증하였다. 모든 경우에서 기판은 PET이고, 접착제는 메틸메타크릴레이트 모노머로 나머지를 채운

50% 44,000 분자량 (MWT) PDMS-OH, 5% (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실록산, 1% DBTDA, 3% 카보실 (Cabosil) 610으로 제제화하였다. 촉매는 트리부틸보란 (TBB)의 몰 당 지시된 아민의 1.1 또는 1.5 몰로 착화된 TBB이다. 접착제는 촉매 착물을 4% 함유하였다. 결과를 표 2에 편집하였다. 랩 전단 시험을 25 °C의 실온 (RT)에서 수행하였다. 모든 경우에서 파괴는 응집 접착이며, 이는 기판 표면들 모두가 파괴 후 접착제 코팅을 갖는 것을 의미한다.

표 2.

실시 예	아민	개시제	몰 아민/몰 TBB	랩 전단 psi (kPa)
7	MOPA	IPDI	1.1	390 (2688)
8	IPDA	IPDI	1.1	498 (3434)
9	3-APES	3-IPTES	1.1	334 (2303)
10	3-APES	3-IPTES	1.5	303 (2089)
11	3-APES	IPDI	1.1	417 (2875)
12	3-APES	IPDI	1.5	420 (2896)
13	2-ame-3-aptns	IPDI	1.1	435 (2999)
14	2-ame-3-aptns	IPDI	1.5	530 (3654)
15	2-ame-3apmides	IPDI	1.1	508 (3503)
16	2-ame-3apmdes	IPDI	1.5	561 (3867)

표 2에서의 데이터는 본 발명의 촉매 및 개시제가 본 발명의 접착제를 사용하여 낮은 표면 에너지 기판에 매우 우수한 접착성을 증진시킬 수 있다는 것을 보여준다. 또한 데이터는 촉매가 다양한 개시 화학량론 하에 효과적이라는 것을 보여준다. 실시 예 9 및 10은 이들 촉매가 실란올과의 반응을 위해 유사하게 실록산 관능기를 제공하고, 매우 낮은 표면 에너지 플라스틱 기판에 접착성을 증가시키는 이소시아네이트 관능화 실록산으로 개시될 수 있다는 것을 보여준다.

실시 예 17 내지 21 및 비교 예 A

비교 예 A에 비해 실시 예 17 내지 21은 낮은 표면 에너지 iPP 기판의 접착을 위해 취성 아크릴 제제의 인성을 개선하는, 매우 적은 양의 실록산 폴리머의 효과를 입증하였다. 모든 실험에서, 실록산 폴리머는 전체 접착제 중량 기준으로 DBTDA 0.1%로 촉매화된 TMOS를 갖는 PDMS-OH 250 등가 중량의 4:1 중량비의 반응 생성물이다. ICEMAN으로 개시되는 자유 라디칼 중합은 H-29의 첨가에 의해 촉매되었다. 비교 예 A는 PDMS/TMOS 성분을 제외하고 동일한 시스템이었다. 샘플의 취성/연성 성질을 ASTMD746에 따라 측정하였다. 결과를 표 3에 편집하였다.

표 3.

실시 예	% PDMS	랩 전단 psi (kPa)	파괴	결합 치환 (mm)	취성/연성
비교 예 A	(0)	>517 (3565)	기판	0.03 (7.6)	취성
17	1	>728 (5012)	기판	0.25 (6.4)	연성
18	2	>457 (3151)	기판	0.09 (2.3)	연성
19	5	>824 (5681)	기판	0.31 (7.6)	연성
20	10	>422 (2910)	기판	0.08 (2.0)	연성
21	15	70 (483)	접착제	0.02 (0.5)	연성

실시 예 17 내지 21 및 비교 예 A는 실록산 관능성 폴리머의 아크릴 수지로의 도입이 매우 낮은 표면 에너지 기판에 적용된 접착제의 실온 인성을 유의하게 개선할 수 있다는 것을 보여준다. 이들 실시 예는 또한 접착제가 도포 전에 접착제 내에

미리 반응된 실록산 폴리머로 제제화될 수 있다는 것을 입증한다. 결합 치환은 파단 전의 결합선의 항복 거리를 의미한다. 취성은 접착제가 총 인장 및 연신에서 파괴되고 파열되는 것을 의미한다. 인성은 일축 인장 시험에서 생성 후의 연장이다. 연성 파괴는 파괴 전에 접착제의 측정 가능한 비가역적 변형에 의해 나타내어지며, 나아가 다중 개시 부위를 갖는 결합선의 파괴에 의해 나타내어진다. 연성 취성 파괴의 측정은 파괴된 결합선의 평가로 수행된다. 문헌 [Properties of Polymers, chapter 10, by D.W. van Kreulen, Elsevier Publishing, 1972]를 참고한다.

실시예 22 내지 27

실시예 22 내지 27은 접착제의 측정된 접착성에 대한 실리콘 관능성 가교제의 효과를 입증하였다. 모든 기판은 PET였다. 모든 지시된 관능성 양은 전체 접착제 중량 기준으로 한 중량 분획이다. 모든 접착제는 50% 44,000 MWT (수평균) PDMS-OH, 1% DBTDA, 4% H-29, 4% IPDI 및 3% 카보실 530을 사용하여 제제화되었다. 나머지는 가교제로 치환된 아크릴 수지였다. 각각의 경우에서 가교제는 실록산과 아크릴상을 함께 가교시킬 수 있는 (아크릴옥시프로필) 트리메톡시 실록산이었다. 랩 전단 시험은 25 °C의 온도에서 상기 본원에서 기재한 절차에 따라 각각의 실시예의 샘플에 대하여 수행하였다. 결과를 표 4에 편집하였다.

표 4.

실시예	% 가교제	랩 전단 psi (kPa)	파괴 형식
22	0	0	접착제
23	2	255 (1758)	ca
24	4	345 (2379)	ca
25	7	335 (2310)	ca
26	10	277 (1910)	ca
27	15	220 (1517)	ca

표 4에서의 데이터는 가교제가 이들 제제의 유리한 성분이며, 가교제의 바람직한 농도가 전체 접착제 중량의 2% 내지 10%이며, 본 발명의 제제가 이러한 낮은 표면 에너지 기판에 매우 우수한 접착성을 달성할 수 있다는 것을 보여주었다.

실시예 28 내지 32

실시예 28 내지 32는 치환이 지시한 양의 44,000 MWT PDMS-OH를 포함하도록 제조된 아크릴 수지로 나머지를 채운 5% (아크릴옥시프로필) 트리메톡시실록산, 1% DBTDA, 4% H-29, 4% IPDI, 3% 카보실 610으로 제제화되었다. 모든 경우에서, 파괴는 응집 접착이었다. 랩 전단 시험을 25 °C의 온도에서 PET 및 iPP 기판을 사용하여 수행하였다. 결과를 표 5에 편집하였다.

표 5.

실시예	% PDMS	랩 전단 PET psi (kPa)	랩 전단 iPP psi (kPa)
28	40	460 (3172)	247 (1703)
29	50	450 (3103)	258 (1779)
30	55	395 (2723)	141 (972)
31	60	186 (1282)	
32	70	155 (1069)	

표 5는 매우 우수한 접착성이 접착제의 메이저 상이 실록산인 경우에 수득될 수 있다는 것 및 접착성이 매우 낮은 표면에 너지 기판에 대해서 얻어질 수 있다는 것을 보여주었다.

실시예 33 내지 42

폴리머 블렌드의 상을 가교시키는 별법은 하나의 상의 말단을 다른 상과 화학적으로 결합시키는 것이었다. 그 다음, 상기 블럭 공중합체를 상 분리 동역학 및 블럭의 분자량의 함수로서 화학적으로 분산시켰다. 물질, 예컨대 (메타크릴옥시프로필)메틸-실록산 디메틸실록산 공중합체는 이의 분산이 분자 블럭 길이에 따라 다른 상 분리된 구조를 형성할 수 있는 물질의 예이다. 모든 경우에서, 조성물은 1000 내지 2000 센티스토크 (0.001 내지 $0.002 \text{ M}^2/\text{s}$) 점도 (RMS-33) 또는 2000 내지 3000 센티스토크 (0.002 내지 $0.003 \text{ M}^2/\text{s}$) 점도 (RMS-83)를 갖는 지시된 아크릴레이트 말단 관능화 실록산을 포함하고, (메타크릴옥시프로필)트리메톡시실록산 (MPTMS)을 가교제로서 사용하고, 카보실 610 표면 처리된 흡착 실리카를 구조적 충전제로서 사용하였다. 모든 경우에서, 자유 라디칼 중합은 TBB:MOPA의 1:1.05 몰비의 착물 (접착제 중 2%) 을 첨가하여 촉매하고, IPDI를 접착제 중량 기준으로 2% 첨가하여 개시하였다. 모든 경우에서, 실록산 중합은 DBTDA를 전체 접착제 중량 기준으로 2% 첨가하여 촉매하였다. 제제의 나머지는 메틸 아크릴레이트였다. 지시한 기판에 대한 랩 전단 시험을 25°C 의 온도에서 본원에서 상기 기재한 절차에 따라 수행하였다. 결과를 표 6에 편집하였다.

표 6.

실시예	기판	% PDMS-OH	% MPTMS	RMS	% RMS	% 카보실	랩 전단 psi (kPa)
33	PET	50	5	83	10	3	192 (1324)
34	PET	50	2.5	83	5	3	218 (1503)
35	PET	40	5	83	10	3	386 (2661)
36	iPP	40	5	83	10	3	185 (1276)
37	PET	40	7.5	83	10	3	409 (2820)
38	iPP	40	7.5	83	10	3	191 (1317)
39	PET	30	5	83	10	6	381 (2627)
40	iPP	30	5	83	10	6	336 (2317)
41	PET	40	5	33	10	3	363 (2503)
42	iPP	40	5	33	10	3	227 (1565)

표 6은 아크릴레이트 관능화 PDMS의 본 발명의 중합성 조성물 중으로의 도입이 매우 낮은 표면 에너지 플라스틱 기판에 대해 매우 우수한 접착성을 가져올 수 있다는 것을 보여주었다. 모든 파괴는 ca였다.

실시예 43 및 비교예 B 내지 D

실시예 43은 본 발명의 제제를 3개의 다우 코닝 코포레이션의 시판되는 실리콘 RTV-1 접착제와 비교하였다. 본 발명의 RTV-1 접착제는 하기 중량의 성분으로부터 제제화되었다: 44,000 분자량 히드록시 말단 PDMS 2 그램, 아크릴 수지 3 그램, 에틸트리아세토시 실록산 0.28 그램, DBTDA 0.1 그램 및 카보실 530 0.5 그램.

이들을 기판에 1 부분 접착제로서 도포하였다. 비교용 물질은 새로 개봉된 튜브로부터 도포하였다. 모든 경우에서, 기판은 PET였다. 지시한 기판에 대한 랩 전단 시험은 25°C 의 온도에서 본원에서 상기 기재한 절차를 따라 수행하였다. 결과를 하기 표 7에 편집하였다.

표 7.

실시 예	접착제	랩 전단 psi (kPa)	파괴 형식
43		227 (1565)	ca
비교 예 B	DC-738	10 (69)	a
비교 예 C	DC-739	55 (379)	a
비교 예 D	DC-832	131 (903)	ca

표 7에서의 데이터는 본 발명의 RTV-1 접착제가 동일한 기판에 대한 통상의 실리콘 접착제에 의해 수득되지 않은 낮은 표면 에너지 기판에 대한 접착성을 제공할 수 있다는 것을 보여주었다. DC-738, DC-739 및 DC-832는 다우 코닝 코포레이션 (Midland, Michigan)으로부터 구입가능한 1 부분 RTV 실록산 접착제이며; "ca"는 응집 접착 파괴를 나타내고, "a"는 접착제가 기판으로의 접착제의 외관상 이동 없이 기판으로부터 탈출되는 것을 의미하였다.

실시예 44 내지 46

실시예 44 내지 46을 수행하여 자유 라디칼 및 실록산 중합 화학이 동시에 수분 경화 화학을 이용하여 낮은 표면 에너지 기판에 매우 우수한 실온 접착성을 제공하도록 동일하게 효과적으로 수행될 수 있다는 증거를 제공하였다. RTV-1 실험은 에틸트리아세톡시실록산의 가수분해를 사용하여 자유 라디칼 중합을 개시하고 주석 또는 알콕시 티타늄 촉매로 알킬옥시 실록산 및 히드록시 실록산의 수분 경화를 개시하였다. 실험의 접착제를 아크릴 수지 5.4 그램, 44,000 MWT PDMS-OH 3 그램, 에틸트리아세톡시실록산 0.7 그램, 주석 (II) 촉매 또는 티타늄 (IV) 0.3 그램 및 H-29 0.4 그램으로 제조하였다. 접착제 조성물을 유리 용기 중에서 혼합하고, 1 부분 접착제로서 도포하였다. 모든 경우에서 기판은 PET였다. 랩 전단 시험을 25 °C에서 수행하였다. 결과를 표 8에 편집하였다. 모든 파괴는 응집 접착이었다.

표 8.

실시 예	촉매	랩 전단 psi (kPa)
44	DBTDA	270 (1862)
45	티타늄(IV)프로포시드	482 (3323)
46	티타늄(IV)이소프로포시드	638 (4399)

표 8에서의 데이터는 대안적인 촉매를 사용한 본 발명의 RTV-1 수분 경화 접착제가 낮은 표면 에너지 기판에 매우 우수한 접착성을 제공할 수 있다는 것을 보여주었다.

실시예 47 내지 51

실시예 47 내지 51에서, 접착제를 아크릴 수지 8.8 그램, 에틸트리아세톡시실록산 0.8 그램 및 H-29 0.4 그램의 혼합물로부터 제제화하였다. 적고 다양한 양의 케티민프로필트리에톡시실록산을 첨가하여 저장 수명을 향상시켰다. 접착제 조성물을 유리 용기 중에서 혼합하고, 1 부분 접착제로서 도포하였다. 랩 전단 시험을 25 °C에서 수행하였다. 결과를 표 9에 편집하였다.

표 9.

실시 예	% 캐티민 (wt)	랩 전단 PET psi (kPa)	랩 전단 나일론 psi (kPa)	저장 수명 (일)
47	0	656 (4523)	265 (1827)	<2 일
48	0.5	706 (4868)		>7 일
49	1.0	796 (5488)	232 (1600)	>7 일
50	2.0	683 (4709)		>7 일
51	4.0	547 (3771)		>7 일

실시 예 47 내지 51은 매우 우수한 저장 수명을 갖는 RTV-1 기술을 사용한 1 부분 접착제를 제조하는 능력을 입증하였으며, 낮은 표면 에너지 기판에의 매우 우수한 접착성을 제공하였다. 표 9에서의 데이터는 단일 성분 접착제가 표면 전처리 없이 매우 우수한 저장 수명을 유지하면서 낮은 표면 에너지 기판에 실온 접착성을 제공할 수 있다는 것을 보여주었다. 다른 첨가제, 예컨대 3급 아민은 유사하게 저장 수명을 연장할 수 있었다. 저장 수명은 본원에서 제제된 접착제가 작업성을 유지하는 것을 의미하며, 수분이 없는 저장소 중에 실온에서 교란되지 않도록 정치시킨 후의 기판에 대한 접착성을 입증하였다. 불량한 저장 수명은 접착제가 작업성 및 기판에 대한 접착능을 상실한 것을 의미한다. 작업성은 접착제가 통상의 방법에 의해 기판의 표면에 도포될 수 있다는 것을 의미하였다.

실시 예 52 내지 56

실시 예 52 내지 56은 나아가 표면 처리된 흄드 실리카를 추가하는 것이 본 발명의 측정된 접착성에 대해서 한계에 이르기까지 낮은 에너지 표면 기판에 대한 유리한 효과를 가진다는 것을 보여주었다. 모든 접착제는 50% 44,000 MWT PDMS-OH, 5% (아크릴옥시프로필)트리메톡시실록산, 1% DBTDA, 4% H-29, 2% IPDI 및 MMA로부터 제제화되었다. 카보실 530 흄드 실리카를 하기 표 10에 상세하게 기술된 것과 같이 실시 예들에서 다양한 수준으로 첨가되었으며, 이를 첨가는 MMA를 치환하여 이루어졌다. 랩 전단 시험을 25 °C에서 수행하였다. 결과를 표 10에 편집하였다. 모든 경우에서 기판은 PET였으며, 파괴 형식은 ca였다.

표 10.

실시 예	% 흄드 실리카	랩 전단 psi (kPa)
52	0	268 (1848)
53	3	331 (2282)
54	6	404 (2785)
55	9	475 (3275)
56	12	400 (2757)

실시 예 57 내지 75

실시 예 57 내지 75는 비닐 중합(첨가) 메카니즘을 사용하여 낮은 표면 에너지 기판에 대한 매우 우수한 접착성을 획득하는 본 발명의 접착제의 능력을 입증하였다. 접착제는 2600 Mn 폴리(디메틸실록산-코-메틸히드로실록산), 26 중량% 히드리드 말단 메틸히드로실록산 및 1000 cP (센티포이즈) (1 Pa.S) 디비닐 말단 폴리디메틸실록산으로 이루어져 있다. 실록산 중합은 1,3-디비닐 1,1,3,3 테트라메틸 실록산 중에 착화된 0.1 몰 Pt(0)를 사용하여 촉매되었다. 자유 라디칼 중합은 1:1.1 등가 비 ($H28^-$)인 이소포론 디아민과의 트리부틸보란 착물을 사용하여 수행하였으며, 이소포론디이소시아네이트과의 보란 아민 촉매의 반응에 의해 개시되었다. 많은 경우에서, 추가의 아민 및 이소시아네이트를 제제 중에 첨가하여 접착제 물성을 개선하였다. 제제 중에, VS5500 유리 밸룬 및 카보실 530 흄드 실리카를 충전제로서 첨가하였다. 각각의 경우에서, MMA를 자유 라디칼 중합을 위한 모노머로서 사용하였다. 모든 중량은 그램이었다. 부분 1은 VS5500 유리 비드; $H28^-$ 8 부, (실시 예 70을 제외, 여기서는 6부로 존재함); PdV; IPDA; 및 PDMSH를 포함하였다. 또한, 실시 예 75에서 카보실 530 흄드 실리카 2 부를 사용하였다. 접착제 조성물의 부분 2는 카보실 530 흄드 실리카 11 부 (실시 예 73 제

외, 10 부를 함유하였음); IPDI; Pt(0) 착물; 메틸 메타크릴레이트를 함유하였다. 제제를 대략 1:1 부피비를 제공하도록 디자인하였다. 랩 전단 시험을 iPP 및 PET 기판에 대해 실온에서 수행하였다. 하기 표 11은 실시예에서 변화된 성분의 양 및 결과를 보여준다.

표 11.

번호	1	1	1	1	2	2	2		
실시예	VS 5500	PdV %	PDM SH	IPDA	IPDI	Pt(0) 축매	MMA	랩 전단 iPP psi (kPa)	랩 전단 PET psi (kPa)
57	15	44	4	2	6	1	82	59 (407)	461 (3178)
58	20	34	3	0	3	1	82	198 (1365)	408 (2813)
59	10	56	5	2	6	1	82	172 (1186)	477 (3289)
60	10	56	5	2	6	0.5	82.5	180 (1241)	173 (1193)
61	10	56	5	2	6	1.5	81.5	114 (786)	477 (3286)
62	10	56	5	2	6	2	81	202 (1393)	511 (3523)
63	10	54	5	4	8.5	1	79.5	339 (2337)	197 (1358)
64	12	52	3	2	6	1	82	117 (806)	479 (3303)
65	8	60	6	2	6	1	82	243 (1675)	646 (4454)
66	15	39	5	7	13	2	74	178 (1227)	436 (3006)
67	10	53	4.5	6	13	2	74	401 (2765)	577 (3978)
68	15	41	4.8	7	15	3	71	267 (1841)	480 (3309)
69	15	41	5	5.4	10	2	77	301 (2075)	480 (3309)
71	10	54	3	6	13	2	74	244 (1682)	373 (2572)
72	10	55	2	6	13	2	74	175 (1206)	269 (1854)
73	8	60	6	2	7	1	62	199 (1372)	571 (3936)
74	8	58	4	6	13	2	74	200 (1379)	415 (2861)
75	6	61	4	6	13	2	74	216 (1489)	363 (2503)

표 11에서의 실시예는 본 발명의 접착제가 표면 전처리 없이 실온에서 매우 낮은 표면 에너지 기판에 대한 매우 우수한 접착성을 획득한다는 것을 입증하였다.

실시예 76 내지 78 및 비교예 E

실시예 76 내지 78 및 비교예 E를 수행하여 본 발명의 접착제가 다른 접착제에 의해 달성될 수 없었던 저온 성능을 제공한다는 것을 입증하였다. 본 발명의 유연한 접착제는 매우 낮은 연성 취성 전이 온도를 가지고, 다른 접착제 조성물을 사용하여서는 가능하지 않는 유연한 접착성을 제공하여 구별되었다. 표 12에서의 모든 실시예는 44,000 MWT PDMS-OH, (아크릴옥시프로필)트리메틸실록산, 전체 접착체 중량 기준으로 1% DBTDA, 3% 카보실, 4% H-29, 2% IPDI를 함유하

였다 (나머지는 메틸 메타크릴레이트로 채웠음). 비교되는 아크릴 수지 제제는 15 중량% 75,000 MWT PMMA 코 부틸 아크릴레이트 (5% 부틸 함량), 35% 부틸 아크릴레이트 및 50% 2-에틸헥시 메타크릴레이트로 이루어져 있다. 접착제는 상기 수지로 제제화되며, 4% H-29에 의해 촉매되고, 2% IPDI에 의해 개시되었다. 실온에서 PET 기판에 대한 접착제의 랩 전단 시험을 수행하였다. 결과를 표 12에 편집하였다. 모든 실시예는 낮은 표면 에너지 기판에의 응집 접착 파괴를 입증하였다.

표 12.

실시 예	% PDMSOH	% 아크릴옥시프로필 트리메톡시실록산	랩 전단 psi (kPa)	연성 취성 전이(C)
76	50	5	373 (2572)	-48
77	60	5	234 (1613)	-48
78	70	5	155 (1068)	-50
비교 예 E	0	0	5 (34)	<-50 ℃ 음

실시예 79 내지 90 및 비교예 F 및 G

본 발명의 제제는 모든 시험된 낮은 표면 에너지 기판 상에 기판 독자성에 대한 최소의 민감성을 가지고 매우 우수하게 작업하였다. 매우 낮은 온도에 대한 매우 우수한 가요성을 제공할 뿐 아니라, 추가로 본 발명의 접착제는 이들이 가교된 화학 구조와 일치하게 고온에서 보다 우수하게 작업하였다. 실시예 80 내지 91는 폭 넓은 도포를 제공하는데 본 발명의 용도를 입증하였다. 표 13에서, 본 제제는 지시된 중량%의 44,000 MWT PDMS-OH를 함유하였다. 모든 경우에서 자유 라디칼 중합은 전체 접착제 중량 기준으로 2%인 IPDI 및 4%인 H29로 개시되었으며, 접착제의 나머지는 MMA로 채웠다. 모든 샘플을 아실옥시프로필트리메톡시실록산의 5% 첨가로 가교하였다. 또한 제제는 전체 접착제 중량 기준으로 3% 카보실 TS-610 충전된 실리카 및 2% DBTDA를 함유하였다. 4% H29를 사용하여 접착제를 개시하였다. 결합선은 모든 경우에서 갑 균일성을 보장하도록 유리 비드를 사용하여 0.005 인치 (0.127 mm)였다. 비교용 샘플은 DC-832 라벨된 다우 코닝 실리콘 접착제로부터 얻었다. 나열된 기판에 대한 접착제의 랩 전단 시험을 실온에서 수행하였다. 결과를 표 13에 편집하였다. 접착제인 비교예 샘플을 제외하고 모든 파괴는 ca였다.

표 13.

실시예	PDMS-OH	% 실리카	온도C	기판	랩 전단 psi (kPa)
79	40	3	25	iPP	380 (2620)
80	40	3	25	PET	559 (3854)
81	40	3	25	나일론	340 (2344)
82	45	3	25	iPP	342 (2358)
83	45	3	25	PET	527 (3634)
84	45	3	25	나일론	415 (2861)
85	50	3	25	iPP	371 (2558)
86	50	3	25	PET	397 (2737)
87	50	3	25	나일론	309 (2130)
88	60	6	90	PET	268 (1848)
89	60	6	90	e-코팅된 스틸	262 (1806)
90	60	6	150	PET	190 (1310)
비교예 F			90	PET	60 (413)
비교예 G			150	PET	59 (406)

실시예 91

실시예 91은 열경화성 마이너 상을 공중합함으로써 추가 관능기를 도입하는 본 발명의 능력을 설명하였다. 마이너 에폭시 상을 PDMS 및 아크릴 상에 도입하였다. 접착제는 30% 44,000 MWT PDMSOH, 16% DER 331, 3% SnCl_4 (에폭시 촉매), 3% 카보실 TS-530, 3% IPDI, 4% H-29, 31% MMA, 3% 글리시딜 메타크릴레이트, 3% (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실록산 및 2% DBTDA였다. PET 기판은 본 제제를 사용하는 랩 전단 배열로 부착되었으며, 실온에서 48시간 동안 경화시켰다. 샘플을 후속적으로 시험하고, 랩 전단 강도는 응집 접착 파괴 형식으로 362 psi (2496 ka)였다. 이 결과는 상기 실시예에 나타낸 아크릴, PDMS 및 폴리우레아 상과 함께 에폭시 상을 도입하는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 유기보란 아민 착물;
- b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머;
- c) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머; 및
- d) 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매를 추가로 포함하며, 여기서 착물의 해리를 일으키는 화합물이 착물로부터 분리되어 유지되고, 실록산 주쇄를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 위한 촉매가 중합의 개시를 원할 때까지 실록산 주쇄를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머와 분리되어 유지되는 중합성 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물이 b) 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; 및 c) 실록산 주쇄를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머 모두와 반응성인 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 실록산 주쇄를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머가 실란을 축합가능한 반응성 잔기; 반응성 비닐 잔기; 히드록시 관능기; 또는 히드록시 관능기를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5.

자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머로부터 유도된 하나 이상의 폴리머, 및 실록산 주쇄 및 중합가능한 반응성 잔기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머로부터 유도된 하나 이상의 제2 유형의 폴리머를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 유도된 중합된 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 올레핀성 불포화를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머로부터 유도된 폴리머의 일부가 두 가지 유형 모두의 폴리머와 반응하는 화합물을 통해 실록산 주쇄를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머로부터 유도된 폴리머의 일부에 공유 결합되는 것인 중합된 조성물.

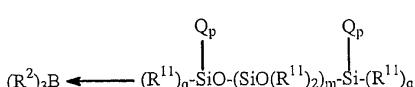
청구항 7.

각각의 경우에서 개별적으로 알킬 및 시클로알킬 및 아미노 실록산으로부터 선택되는 3개의 리간드를 갖는, 보란을 포함하는 착물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 하기 화학식 중 하나에 상응하는 착물.

$(R^2)_3B \leftarrow NH_2(CH_2)_b-(C(R^{12})_2)_a-Si-((R^{11})_n(Q)_p)-$ 또는



상기 식 중,

B는 봉소를 나타내고;

R^2 는 각각의 경우에서 개별적으로 C_{1-10} 알킬, C_{3-10} 시클로알킬이거나, 또는 2개 이상의 R^2 가 결합하여 시클로지방족 고리를 형성할 수 있고;

Q는 가수분해 가능한 잔기이고;

R^{11} 은 각각의 경우에서 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 알케닐, 알킬 아미노이거나, 또는 화학식 $((CR^{14}H)_rO)_n - (NR^4)_b - (CH_2)_o - NH_2$ 에 상응하나, 단 적어도 $(R^{11})'$ 는 1급 아민이고;

R^{12} 는 각각의 경우에서 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 알콕시이고, 하나 이상의 1급, 2급 또는 3급 아민을 추가로 함유할 수 있고;

R^{14} 는 각각의 경우에서 독립적으로 수소 또는 알킬이고;

R^4 는 수소, C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴 또는 C_{7-10} 알카릴이고;

a는 1 내지 10의 수이고;

b는 0 내지 1의 수이고;

m은 각각의 경우에서 개별적으로 1 이상의 정수이고;

p는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 3의 수이고;

q는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 2의 정수이고, 여기서 각각의 규소 원자 상에서 p와 q의 합은 3이고;

n은 각각의 경우에서 개별적으로 4 내지 400의 정수이고;

o는 각각의 경우에서 개별적으로 1 내지 9의 정수이고;

r은 각각의 경우에서 개별적으로 2 또는 4의 정수이다.

청구항 9.

a) 유기보란 아민 착물;

b) 자유 라디칼 중합에 의해 중합가능한 올레핀성 불포화를 갖는 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 폴리머; 및

c) 주쇄에 실록산 기를 가지고, 수분에 노출되었을 때 유기보란 아민 착물을 탈착화시킬 수 있는 산을 형성하는 잔기를 함유하는 화합물

을 포함하는 중합성 조성물.

청구항 10.

부분 c)의 화합물이 유기보란 아민 착물을 탈착화시킬 수 있도록 하는 조건하에 대기 수분에 조성물을 노출시키는 단계를 포함하는, 제9항에 따른 조성물의 중합 방법.

청구항 11.

제1항에 따른 조성물을 유기보란 아민 착물이 해리되어 반응성 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머의 중합을 개시하는 온도에 노출시키는, 제1항에 따른 조성물의 중합 방법.

청구항 12.

2 부분 조성물을 사용하는, 제2항에 따른 조성물의 중합 방법.

청구항 13.

제1항에 따른 조성물을 포함하는 접착제 조성물.

청구항 14.

제2항에 따른 조성물을 포함하는 접착제 조성물.

청구항 15.

2개 기판을 2개 기판 사이에 위치된 제13항에 따른 조성물과 접촉시키는 단계 및 접착제를 경화시키는 단계를 포함하는, 2개의 기판을 함께 결합시키는 방법.

청구항 16.

2개 기판을 2개 기판 사이에 위치된 제14항에 따른 조성물과 접촉시키는 단계 및 접착제를 경화시키는 단계를 포함하는, 2개의 기판을 함께 결합시키는 방법.

청구항 17.

A) 아크릴레이트 수지 중에 분산된 실록산 폴리머가 제조되는 조건으로 히드록시 말단 실록산을 유기 주석 또는 티타네이트 촉매의 존재하에 아크릴레이트 수지 중에 분산된 테트라알콕시 실리케이트와 반응시키는 단계;

B) 아크릴레이트 수지 중에 분산된 실록산계 폴리머를 유기보란 아민 착물과 접촉시키는 단계;

C) 단계 B의 조성물을 착물을 해리시키는 화합물의 유효량과 접촉시키는 단계;

D) 2개의 기판을 2개의 기판 사이에 위치된 단계 C에 따른 조성물과 접촉시키고, 접착제를 경화시키는 단계

를 포함하는, 2개의 기판을 함께 결합시키는 방법.