

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 83/10

(11) 공개번호 특2000-0052713
(43) 공개일자 2000년08월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003511	(87) 국제공개번호	WO 1998/17726
(22) 출원일자	1999년04월22일	(87) 국제공개일자	1998년04월30일
번역문제출일자	1999년04월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/17200		
(86) 국제출원출원일자	1997년09월25일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 인도네시아 시에라리온 가나 짐바브웨		
(30) 우선권주장	8/735,836 1996년10월23일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니 스프레이그 로버트 월터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터 셔만, 오드리, 에이.		
(72) 발명자	미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427 메이주랙, 믹지슬로우, 에이치. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427 로만코, 월터, 알. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427 하이드, 패트릭, 디. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427 왕, 로이 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427 에버레어츠, 앨버트, 아이. 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오. 박스33427		
(74) 대리인	장수길, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 함유하는 중합체혼합물

요약

본 발명에 따라, (a) 폴리디오르가노실록산 유체를 제외한 1종 이상의 엘라스토머성 열가소재, 비-엘라스토머성 열가소재, 엘라스토머성 열경화재 및 이들의 혼합물, 및 (b) 연질 폴리디오르가노실록산 단위, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위, 임의로는 연질 및(또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위 및 말단기를 갖는 중합체를 포함하는 혼합물이 제공된다. 경질 폴리이소시아네이트 잔기 및 경질 폴리아민 잔기는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 50 중량% 미만을 구성한다. 폴리이소시아네이트 잔기는 폴리이

소시아네이트 -NCO기이며, 폴리아민 잔기는 폴리아민 -NH₂기이다. 폴리소시아네이트 잔기는 우레아 결합을 통해 폴리아민 잔기와 결합된다. 말단기는 비-관능기 또는 관능기이다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 유리-라디칼 또는 수분 경화 조건 하에 반응성일 수 있다. 혼합물은 또한, 임의로 정착 부여재, 유리-라디칼 개시제, 가교결합제, 경화 촉매, 및 충전제, 안료, 안정제, 산화방지제, 난연제, 가소제, 상용화제 등과 같은 비반응성 첨가제를 함유할 수 있다.

대표도

도1

색인어

폴리디오르가노실록산-우레아 함유 성분, 유기 중합체, 폴리소시아네이트 잔기, 폴리아민 잔기

영세서

기술분야

본 발명은 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 재료와 유기 중합체의 혼합물, 특히 가소제, 박리 표면, 감압성 첨가제, 고온 용융 정착제, 진동 감폭(damping) 조성물로서 유용한 혼합물, 및 그러한 혼합물로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

배경기술

폴리디오르가노실록산 중합체는 실록산 결합 및 유기 치환기의 물리적 및 화학적 특성으로부터 주로 유도된 독특한 특성을 갖는다. 전형적으로, 폴리디오르가노실록산 중합체의 현저한 특성으로는 자외선에 대한 내성, 과도하게 낮은 유리 전이 온도, 양호한 열 및 산화성 안정성, 다수의 기체에 대해 양호한 투과성, 상당히 낮은 표면 에너지, 낮은 반사 지수, 양호한 소수성 및 양호한 절연성이 포함된다. 이들은 또한, 상당히 양호한 생상용성을 가지며, 혈액 존재하의 신체에서 사용할 수 있는 생물질로서 상당히 중요한 것이다. 폴리디오르가노실록산 엘라스토머는 광범위하게 사용되어 왔는데, 이들은 탁월한 특성이 많기 때문이다. 그러나, 이들이 한정된 내인열성 및 저극성 용매에 대한 내성이 불량하기 때문에 다수의 기타 분야에서는 부적합하게 되었다.

최근 수년 동안, 유리 라디칼적으로 경화성이며 수분 경화성인 액체 폴리디오르가노실록산 조성물은 신속하게 경화되며 방사선, 중등 정도로 상승된 온도 또는 수분에 노출하에 탁월한 특성을 완전하게 갖는 것으로 기재되어 왔다. 따라서, 이들 조성물이 사용되는 후속 제조 또는 보수 단계는 종종, 어느 정도의 경화가 발생할 때까지 지연된다. 또한, 두꺼운 구성물은 경화가 달성될 때까지 일시적인 지지없이 제조될 수 없으며, 불규칙하게 성형된 표면은 적절하게 코팅시키기 어려울 수 있다. 따라서, 미가공 강도, 즉 비경화된 상태의 강도, 및 조절된 유동성을 갖는 폴리디오르가노실록산 조성물에 대한 수요가 여전히 존재한다.

폴리디오르가노실록산 세그먼트(segmented) 공중합체는 폴리디오르가노실록산 또는 우레아가 아닌 블록을 함유할 수 있는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이다. 이들 공중합체는 잠재적 경제적 방법 장점이 다소 있는데, 이들의 합성 반응이 이미 언급한 반응보다 신속하며 촉매를 필요로 하지 않으며 부산물이 생산되지 않기 때문이다.

전통적으로, 폴리디오르가노실록산 감압성 정착제는 용액 중에서 제조되어 왔다. 종래의 용매 기재 폴리디오르가노실록산 감압성 정착제는 통상적으로, 고분자량 실란을 관능성 폴리디오르가노실록산, 즉 폴리디오르가노실록산 경과, R₃SiO_{1/2} 단위 및 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합성 실란을 관능성 규산염 수지, 즉 MQ 수지와 블렌드이다. 그러한 감압성 정착 특성은 공중합성 폴리디오르가노실록산 수지 및 폴리디오르가노실록산이 분자간 축합(intercondensed)될 때 개선되어, 정착제 내에서 분자내- 및 분자간-축합된다. 이 축합 단계는 1) 촉매의 첨가, 2) 용액 중에서의 공중합성 폴리디오르가노실록산 수지와 폴리디오르가노실록산과의 반응, 및 3) 승온에서 시간에 걸친 반응의 수행을 필요로 한다.

경화 단계를 필요로 하지 않는 용액 중합된 폴리디오르가노실록산 우레아 엘라스토머가 기술되어 왔다. 그러나, 이들 조성물이 용매 중에 제조되기 때문에, 이들은 취급 절차 비용이 값비쌀 수 있다.

연속 용융 중합 방법은 유리하며, 폴리우레탄 엘라스토머 및 아크릴레이트 감압성 정착제와 같은 조성물의 제조에 사용되어 왔다. 폴리디오르가노실록산 세그먼트를 함유할 수 있는, 폴리에테리미드 제조를 위한 연속 용융 중합 방법도 역시 기술되어 왔다. 최근, 형성된 필름이 수지로부터 차단되지 않도록 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트를 사용한 폴리우레탄 수지가 기술되어 왔다. 그러나, 조성물 중의 반응성 폴리디오르가노실록산 함량은 소량, 예를 들면 15 중량% 미만이었으며, 폴리디오르가노실록산의 골격으로의 잠재적 불완전 혼입은 용이한 박리를 목적으로 하기 때문에 유해하지 않았다. 그러나, 비혼입된 폴리디오르가노실록산 오일은 엘라스토머에서 가소제로서 작용하여 인장 강도를 감소시킬 수 있거나 또는 탈점착화될 수 있으며 감압성 정착제의 전단 특성을 감소시킬 수 있다. 이 비혼입된 오일은 또한, 엘라스토머 또는 정착제의 표면에 블루밍(blooming)될 수 있으며 접촉시 기타 표면을 오염시킬 수 있다.

중합성 성분들의 혼합물은 또한, 다양한 분야에서 사용될 수 있었다. 향상된 박리 정착능은 아크릴계 감압성 정착제가 열가소성 엘라스토머와 용융 혼합된 후 다양한 기재 상으로 압출 코팅되었을 때 나타났었다. 폴리디오르가노실록산 우레아는 용매 중에서 절연성 중합체와 혼합되어, 나중에 도포된 토너로부터 보다 용이하게 박리되는 전기정전성 인쇄 방법의 영상화 시트용 절연층을 형성하였다. 그러나, 양호한 상은 폴리디오르가노실록산 우레아가 50 중량% 이상의 비-폴리디오르가노실록산 경질 세그먼트를 함유할

때만 형성된다.

<발명의 개요>

간단히, 본 발명의 한 국면에서는 (a) 폴리디오르가노실록산 유체를 제외한 1종 이상의 열가소재, 엘라스토머성 열경화재 및 이들의 혼합물, 및 (b) 연질 폴리디오르가노실록산 단위, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위, 임의로는 연질 및(또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위 및 말단기를 갖는 중합체를 포함하는 혼합물이 제공된다. 경질 폴리이소시아네이트 잔기 및 경질 폴리아민 잔기는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 50 중량% 미만을 구성한다. 폴리이소시아네이트 잔기는 폴리이소시아네이트 -NCO기이며, 폴리아민 잔기는 폴리아민 -NH₂기이다. 폴리이소시아네이트 잔기는 우레아 결합에 의해 폴리아민 잔기와 결합된다. 말단기는 비-관능기 또는 관능기이다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 유리-라디칼 또는 수분 경화 조건 하에 반응성일 수 있다. 혼합물은 또한, 점착 부여재, 유리 라디칼 개시제, 가교결합제, 경화 촉매, 및 충전제, 안료, 안정제, 산화방지제, 난연제, 가소제, 상용화제 등과 같은 비반응성 첨가제를 임의로 함유할 수 있다.

편의를 위해, 이후의 본원에서 '폴리디오르가노실록산 유체를 제외한 열가소성 중합체, 엘라스토머성 열경화성 중합체 및 이들의 혼합물'은 또한, '유기 중합체'를 의미할 것이다.

본 발명은 또한, 유기 중합체 및 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 포함하는 혼합물의 필수적으로 무용매인 제조 방법을 제공한다. 전형적인 3단계 방법은 (1) 1종 이상의 유기 중합체 및 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 용기에 연속적으로 제공하고, (2) 성분들을 혼합하여 혼합물을 형성시키고, (3) 혼합물을 용기로부터 이송하는 단계를 포함한다.

별법적으로, 본 발명은 (1) 1종 이상의 유기 중합체; 및 1종 이상의 폴리이소시아네이트와, 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민 또는 및 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민과 1종 이상의 유기 아민의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 성분을 제공하고, (2) 성분들을 혼합하고, (3) 반응 성분들을 반응시켜 비반응성인 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체를 형성시키거나, 또는 수분-경화 또는 유리-라디칼 조건 하에 추가로 반응시킬 수 있고, (4) 혼합물을 반응기로부터 이송하는 단계를 포함하는 최소 4단계로 실행할 수 있다. 단계를 인용하는 것은 유기 중합체 및 반응 성분을 단일 단계에 제공하여 각 단계에서 혼합하는 것을 표시하는 반면, 유기 중합체(들)가 이소시아네이트 또는 아민과 반응성 또는 비반응성인지 여부에 따라 이들 첨가 및 혼합이 어떠한 순서로도 발생할 수 있다는 것이 이해된다. 유기 중합체가 비반응성인 것으로 간주되는 경우, 즉 유기 중합체의 이소시아네이트 또는 아민과의 반응 속도가 이소시아네이트와 아민과의 반응 속도보다 유의하게 느려서 이소시아네이트와 아민 사이의 반응과 실질적으로 경쟁하지 않는 경우, 반응 성분에 대해 어떠한 순서로도 유기 중합체를 반응기에 첨가할 수 있다. 한편, 유기 중합체가 반응 성분과 반응성인 경우, 즉 유기 중합체가 이소시아네이트 또는 아민과 유의하게 반응성이어서 이소시아네이트와 아민 사이의 반응과 실질적으로 경쟁하는 경우, 바람직하게는 반응 성분이 우선 반응하여 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 형성한 후 유기 중합체를 첨가한다. 이 혼합 방법은 연속 공정 또는 배치 공정 중 하나일 수 있다.

그러나 또다른 국면에서, 본 발명은 필수적으로 무용매인 혼합 방법을 이용하여 수득할 수 있는, 유기 중합체 및 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 포함하는 혼합물을 제공한다.

또한, 본 발명에서는 혼합물을 코팅 또는 층으로서 사용하는 다양한 제품이 제공되며, 그러한 제품으로는 진동 감폭 제품, 감압성 및 고온-용융 점착품, 필름, 코팅, 박리 표면을 갖는 제품, 및 매트(matte)처럼 보이는 표면을 갖는 제품이 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다

유리하게는, 다수의 조성물 및 제품이 본 발명에 따라 존재할 수 있는데, 폴리디오르가노실록산 및 대부분의 기타 중합체가 통상적으로 비상용성이기 때문이며, 유의한 폴리디오르가노실록산 농축물이 존재할 때 유용한 혼합물을 형성하는 것으로 공지되어 있지 않기 때문이다. 기대 외로, 광범위하게 다양한 폴리디오르가노실록산 농축물을 함유하는 유용한 혼합물의 제조 방법이 본 발명에서 제공되었다. 조성물은 폴리디오르가노실록산의 유용한 저온 및 저표면 에너지 특성을 기타 유기 중합체의 유용한 주위 온도 특성과 조합한다. 예를 들면, 본 발명의 혼합물을 사용하여 제조된 진동 감폭재는 보다 다양한 감폭성을 나타내며 다양한 표면의 점착성이 종래의 감폭재보다 개선된다. 지금까지, 표면이 광범위한 박리 특성, 광택성 또는 매트 외관을 가지며 다수의 기재에의 점착성이 보다 양호한 비공지된 박리 코팅이 제조되어 왔다. 또한, 본 발명은 폴리디오르가노실록산 특성 및 기타 중합체 재료 특성을 조합하는 의도된 점착능을 허용하는, 본 발명 이전의 당업계의 기술자들에게는 비공지된 감압성 점착제를 제공한다. 또한, 신규한 점착제는 이제, 공지의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 조성물에 의해 이전에 수득할 수 있었던 특성보다 광범위하게 다양한 특성을 갖는 피부로의 약물 운반 속도를 조절할 수 있는 가능성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 경피성 매트릭스 소자의 횡단면도.

도 2는 본 발명의 경피성 저장소 소자의 횡단면도.

도 3은 본 발명의 점착 소자 내 경피성 약물의 횡단면도.

도 4는 본 발명의 경피성 다층 소자의 횡단면도.

도 5는 본 발명의 경피성 다층 소자의 별법적 양태의 횡단면도.

도 6은 비교예 3의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스 및 탄젠트 δ 를 그래프로 나타낸 대표도.

도 7은 실시예 6의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스 및 탄젠트 δ 를 그래프로 나타낸 대표도.

도 8은 비교예 4의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스 및 탄젠트 δ 를 그래프로 나타낸 대표도.

도 9는 실시예 7의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스 및 탄젠트 δ 를 그래프로 나타낸 대표도.

<바람직한 양태(들)의 설명>

간단히, 본 발명의 한 국면에서는 (a) 폴리디오르가노실록산 유체를 제외한 1종 이상의 열가소재, 열경화성 엘라스토머 및 이들의 혼합물, 및 (b) 연질 폴리디오르가노실록산 단위, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위, 임의로는 연질 및(또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위 및 말단기를 갖는 중합체를 포함하는 혼합물이 제공된다. 경질 폴리이소시아네이트 잔기 및 경질 폴리아민 잔기는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 50 중량% 미만을 구성한다. 폴리이소시아네이트 잔기는 폴리이소시아네이트 -NCO기이며, 폴리아민 잔기는 폴리아민 -NH₂기이다. 폴리이소시아네이트 잔기는 우레아 결합에 의해 폴리아민 잔기와 결합된다. 말단기는 비-관능기 또는 관능기이다. 혼합물은 또한, 점착 부여재, 말단 캐핑제, 유리 라디칼 개시제, 실란 가교결합제, 수분 경화 촉매, 및 충전제, 안료, 안정제, 산화방지제, 난연제, 가스제, 상용화제 등과 같은 비반응성 첨가제를 임의로 함유할 수 있다.

<유기 중합체 성분>

유기 중합체 성분은 폴리디오르가노실록산 유체를 제외한, 열가소재, 열경화성 엘라스토머 및 이들의 혼합물이다.

유기 중합체는 용매일 수 있거나, 또는 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체와 용융 혼합될 수 있다. 또한, 유기 중합체는 또다른 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분일 수 있거나, 또는 폴리디오르가노실록산 세그먼트를 함유하지 않는 중합체일 수 있다. 사용 온도에서, 혼합물은 통상적으로 2개 이상의 도메인을 가지며, 1개는 불연속성이고 나머지는 연속성인데, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 통상적으로 유기 중합체와 불혼화성이기 때문이다. 물론, 혼합물은 1종 이상의 유기 중합체를 함유할 수 있다.

열가소재는 통상적으로, 이들의 유리 전이점을 충분히 초과하여 가열될 때 유동하며 냉각될 때 고체로 되는 재료이다. 이들은 또한, 엘라스토머성 특성을 가질 수 있다. 통상적으로, 비-엘라스토머성인 것으로 간주되는, 본 발명에서 유용한 열가소재로는 예를 들면, 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 극저 밀도 폴리에틸렌, 중등 밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리부틸렌과 같은 폴리올레핀; 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 이들의 블렌드와 같은 비-엘라스토머성 폴리올레핀 공중합체 또는 삼중합체; ELVAX^{상표} 260(DuPont Chemical Co.로부터 입수가능함)과 같은 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체; 에틸렌 아크릴산 공중합체; SURLYN^{상표} 1702(DuPont Chemical Co.로부터 입수가능함)와 같은 에틸렌 메타크릴산 공중합체; 폴리메틸메타크릴레이트; 폴리스티렌; 에틸렌 비닐 알콜; 폴리에스테르; 무정형 폴리에스테르; 폴리아미드; 폴리비닐리덴 불화물, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화된 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 불화된 에틸렌/프로필렌 공중합체와 같은 불화된 열가소재; 염소화된 폴리에틸렌과 같은 할로겐화된 열가소재가 포함된다. 임의의 단일 열가소재를 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분과 혼합할 수 있다. 별법적으로, 열가소재들의 혼합물을 사용할 수 있다.

엘라스토머성 특성을 갖는 열가소재는 전형적으로 열가소성 엘라스토머재로 불리워진다. 열가소성 엘라스토머재는 통상적으로, 이들이 공유 가교결합되더라도 레질리언스가 높으며 크립(creep)이 낮게 작용하지만, 이들의 연화점을 초과하여 가열되었을 때 유동하는 재료로서 정의된다. 본 발명에서 유용한 열가소성 엘라스토머재로는 예를 들면, 크레이톤(KRATON)^{상표} D1107P(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 Shell Chemical Co.로부터 입수가능함) 및 EUROPRENE^{상표} SOL TE 9110(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 EniChem Elastomers Americas, Inc.로부터 입수가능함)과 같은 선형, 방사형, 별형 및 테이퍼형(tapered) 스티렌-이소프렌 블럭 공중합체; 크레이톤(KRATON)^{상표} G1657(Shell Chemical Co.로부터 입수가능함)과 같은 선형 스티렌-(에틸렌-부틸렌) 블럭 공중합체; 크레이톤(KRATON)^{상표} G1657X(Shell Chemical Co.로부터 입수가능함)와 같은 선형 스티렌-(에틸렌-프로필렌) 블럭 공중합체; 크레이톤(KRATON)^{상표} D1118X(Shell Chemical Co.로부터 입수가능함) 및 EUROPRENE^{상표} SOL TE 6205(EniChem Elastomers Americas, Inc.로부터 입수가능함)과 같은 선형, 방사형 및 별형 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체; HYTREL^{상표} G3548(DuPont으로부터 입수가능함) 엘라스토머성 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 폴리에테르에스테르; MORTHANE URETHENE^{상표} PE44-203(미국 일리노이주 시카고 소재의 Morton International, Inc.로부터 입수가능함)과 같은 열가소성 엘라스토머성 폴리우레탄; 예를 들면, 이소옥틸 아크릴레이트 및 0 내지 20 중량%의 아크릴산과 같은 기타 코모노머를 함유할 수 있는 C₃₋₁₂ 알킬에스테르를 포함하는 자체-점착성 또는 점착 부여된 폴리아크릴레이트; 폴리비닐에테르; 화학식 -(CH₂CHR)_x(여기에서, R은 탄소수 2 내지 10의 아릴기임)의 화합물과 같은 폴리- α -올레핀-기재의 열가소성 엘라스토머성 재료 및 ENGAGE^{상표} EG8200과 같은 메탈로센 촉매 작용 기재의 폴리- α -올레핀, 에틸렌/폴리- α -올레핀 공중합체(미국 미시간주 미들랜드 소재의 Dow Plastics Co.로부터 입수가능함)가 포함된다.

열경화성 엘라스토머는 용해성 및 가용성 재료로부터 열의 영향 하에, 공유적으로 가교결합되며 열적으로 안정한 네트워크의 형성을 통해 불용해성 및 불용성인 재료로 비가역적으로 변화되는 재료이다. 본 발명에서 유용한 열경화성 엘라스토머로는 예를 들면, CV-60(미국 오하이오주 에이크론 소재의 Goodyear Chemical로부터 입수가능한 조절된 점도 등급임) 및 SMR-5(스모킹된 립형(smoked ribbed) 시트 고무)와 같은 천연 고무; 엑손 부틸 268(Exxon Chemical Co.로부터 입수가능함)과 같은 부틸 고무; CARIFLEX^{상표} IR309(네덜란드 소재의 Royal Dutch Shell로부터 입수가능함) 및 NATSYN^{상표} 2210(Goodyear Tire and

Rubber Co.로부터 입수가 가능함)과 같은 합성 폴리이소프렌; AMERIPOL^{상표} 1011A(미국 오하이오주 에이크론 소재의 BF Goodrich로부터 입수가 가능함)와 같은 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 고무; 폴리부타디엔; VISTANEX^{상표} MM L-80(Exxon Chemical Co.로부터 입수가 가능함)과 같은 폴리이소부틸렌; 예를 들면, 미국 특허 제2,532,011호에 기재되어 있는 폴리옥타데실 카르바메이트와 같은 폴리우레탄; C₄₋₁₀ 선형 또는 분지형 폴리- α -올레핀과 같은 무정형 폴리- α -올레핀; 미국 특허 제5,214,119호에 기재되어 있는 바와 같은, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 포함된다.

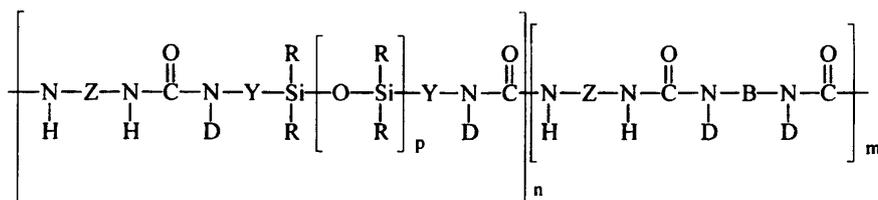
열가소성 또는 열경화성 엘라스토머제는 점착 부여재 또는 가소제를 사용하여 개질하여 이들의 특성을 개질할 수 있다. 중합성 재료와 함께 유용한 점착 부여재 또는 가소제는 바람직하게는, 분자 수준에서 혼합성, 즉 엘라스토머성 재료 또는 열가소성 엘라스토머 재료의 중합성 세그먼트의 일부 또는 모두에서 가용성이다. 이들 점착 부여재 또는 가소제는 통상적으로, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분과 불혼화성이다. 점착 부여 물질이 존재할 때, 이는 통상적으로 100 중량부의 중합성 재료를 기준하여 약 5 내지 300 중량부, 보다 전형적으로는 약 200 중량부 이하를 구성한다. 본 발명에 적합한 점착 부여재의 예로는 액체 고무, 탄화수소 수지, 로진, 이량체화 또는 수소첨가된 발삼(balsam) 및 에스테르화된 아비에트산과 같은 천연 수지, 폴리테르펜, 테르펜 페놀류, 페놀-포름알데히드 수지 및 로진 에스테르가 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 가소제 예로는 폴리부텐, 파라핀 유, 석유, 및 디트리데실 프탈레이트와 같은 장쇄 지방족 축쇄를 갖는 특정의 프탈레이트가 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다.

<폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분>

통상적으로, 성분은 연질 폴리디오르가노실록산 단위, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위, 말단기 및 임의로는 연질 및(또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위를 갖는 재료로서 기술될 수 있다. 폴리이소시아네이트 잔기는 폴리이소시아네이트 -NCO기이며, 유기 폴리아민 잔기는 유기 폴리아민 -NH기이며, 폴리이소시아네이트 잔기는 우레아 결합에 의해 폴리디오르가노실록산 단위 또는 유기 폴리아민 잔기와 결합된다. 말단기는 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체의 목적에 따라 비-관능기 또는 관능기일 수 있다.

본 발명의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 하기 화학식 I의 반복 단위로 나타낼 수 있다.

화학식 I



상기 식에서,

R은 각각 독립적으로 바람직하게는 예를 들면, 트리플루오로알킬 또는 비닐기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 약 1 내지 12의 알킬 잔기; 바람직하게는 화학식 $-\text{R}^2(\text{CCH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기에서, R^2 는 $-(\text{CH}_2)_b-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ 이며; a는 1, 2 또는 3이며; b는 0, 3 또는 6이며; c는 3, 4 또는 5임)의 비닐 라디칼 또는 고급 알케닐 라디칼; 알킬, 플루오로알킬 및 비닐기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 약 6 내지 12의 시클로알킬 잔기, 또는 바람직하게는 예를 들면, 알킬, 시클로알킬, 플루오로알킬 및 비닐기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 약 6 내지 20의 아릴 잔기이거나, 또는

R은 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,028,679호에 기술되어 있는 바와 같은 퍼플루오로알킬기, 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,236,997호에 기술되어 있는 바와 같은 불소 함유 기, 또는 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제4,900,474호 및 제5,118,775호에 기술되어 있는 바와 같은 퍼플루오로에테르 함유 기이며; 바람직하게는 R 잔기의 50% 이상은 메틸 라디칼이며, 나머지는 탄소수 1 내지 12의 1가 알킬이거나 또는 치환된 알킬 라디칼, 알케닐렌 라디칼, 페닐 라디칼, 또는 치환된 페닐 라디칼이며;

Z는 각각 바람직하게는 탄소수 약 6 내지 20의 아릴렌 라디칼 또는 아르알킬렌 라디칼, 또는 바람직하게는 탄소수 약 6 내지 20의 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼인 다가 라디칼이며, 바람직하게는 Z는 2,6-톨릴렌, 4,4'-메틸렌디페닐렌, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌, 테트라메틸-m-크실릴렌, 4,4'-메틸렌디시클로로헥실렌, 3,5,5-트리메틸-3-메틸렌시클로헥실렌, 1,6-헥사메틸렌, 1,4-시클로헥실렌, 2,2,4-트리메틸헥실렌 및 이들의 혼합물이며;

Y는 각각 독립적으로 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 또는 바람직하게는 탄소수 6 내지 20의 아르알킬렌 라디칼 또는 아릴렌 라디칼인 다가 라디칼이며;

D는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼, 페닐, 및 B 또는 Y를 포함하는 환 구조를 완성하여 헤테로사이클을 형성하는 라디칼로 이루어지는 군으로부터 선택되며;

B는 알킬렌, 아르알킬렌, 시클로알킬렌, 페닐렌, 예를 들면 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라메틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리알킬렌 옥사이드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로

이루어지는 군으로부터 선택된 다가 라디칼이며;

m은 0 내지 약 1,000인 수이며;

n은 1 이상인 수이며;

p는 약 5 이상, 바람직하게는 약 15 내지 2,000, 보다 바람직하게는 약 30 내지 1,500인 수이다.

폴리이소시아네이트(Z는 관능성이 2보다 큰 라디칼임) 및 폴리아민(B는 관능성이 2보다 큰 라디칼임)의 사용시, 화학식 1의 구조는 개질되어 중합체 골격에서의 분지화에 영향을 줄 것이다. 폴리이소시아네이트(Z는 관능성이 2보다 큰 라디칼임) 및 폴리아민(B는 관능성이 2보다 큰 라디칼임)의 사용시, 화학식 1의 구조는 개질되어 중합체 골격에서의 분지화에 영향을 줄 것이다.

말단 캡핑제의 사용시, 화학식 1의 구조는 개질되어 폴리디오르가노실록산 우레아 쇠의 종결에 영향을 줄 것이다.

폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 위한 점착 부여재, 통상적으로는 규산염 수지를 또한 첨가할 수 있다. 규산염 수지는 본 발명의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 물성을 결정함에 있어서 중요한 역할을 한다. 예를 들면, 규산염 수지 함량이 저농도로부터 고농도로 상승할 때, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 점진적으로 보다 높은 온도에서 유리로부터 고무상으로 이동한다. 따라서, 진동 감폭 분야에서 변화하는 규산염 수지 농도는 상기 성분의 최대 감폭 영역을 목적하는 온도 범위까지 이동시켜 본 발명의 혼합물의 유기 중합체의 감폭 범위를 적당하게 보충한다. 물론, M 대 Q 비, D 및 T 함량, 및 수지 분자량은 수지의 상대적 '경도'에 유의하게 영향을 줄 수 있으며, 수지 유형 및 농도를 선택할 때 고려되어야 한다. 또한, 목적하는 성능을 달성하기 위해서는 단일 조성물에서 수지 배합물을 사용하는 것이 유리할 수 있을 때 단일 규산염 수지만 한정할 필요는 없다.

본 발명에서 유용한 규산염 수지로는 하기 구조 단위 M, D, T 및 Q, 및 이들의 배합물로 구성된 수지가 포함된다. 전형적인 예로는 MQ 규산염 수지, MQD 규산염 수지, 및 또한 공중합성 규산염 수지로서 언급될 수 있으며 바람직하게는 수평균 분자량이 약 100 내지 약 50,000, 보다 바람직하게는 약 500 내지 약 10,000이며 통상적으로 메틸 치환기를 갖는 MQT 규산염 수지가 포함된다. 이 규산염 수지는 또한, 비관능성 및 관능성 수지를 둘다 포함하며, 이때 관능성 수지는 예를 들면, 실리콘-결합된 수소, 실리콘-결합된 알케닐 및 실란올을 포함하는 1개 이상의 관능기를 갖는다. MQ 규산염 수지는 화학식 $R'_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 갖는 공중합성 규산염 수지이다. 그러한 수지는 예를 들면, 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 문헌[참조: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp 265-270] 및 미국 특허 제2,676,182호, 제3,627,851호, 제3,772,247호 및 제5,248,739호에 기술되어 있다. 관능기를 갖는 MQ 규산염 수지는 각각의 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 실릴 수소화물기를 갖는 미국 특허 제4,774,310호, 비닐 및 트리플루오로프로필기를 갖는 미국 특허 제5,262,558호 및 실릴 수소화물 및 비닐기를 갖는 미국 특허 제4,707,531호에 기술되어 있다. 상기에 기술한 수지는 통상적으로 용매 중에서 제조된다. 건조된 또는 무용매 MQ 규산염 수지는 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,319,040호, 제5,302,685호 및 제4,935,484호에 기술되어 있는 바와 같이 제조할 수 있다. MQD 규산염 수지는 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제2,736,721호에 교시되어 있는 바와 같은 $R'_3SiO_{1/2}$ 단위, $SiO_{4/2}$ 단위 및 $R'_2SiO_{2/2}$ 단위를 갖는 삼중합체이다. MQT 규산염 수지는 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,110,890호, 및 일본 Kokai HE 2-36234에 교시되어 있는 바와 같은 $R'_3SiO_{1/2}$ 단위, $SiO_{4/2}$ 단위 및 $R'_1SiO_{3/2}$ 단위를 갖는 삼중합체이다.

상업적으로 시판중인 규산염 수지로는 SR-545(톨루엔 중의 MQ 수지, 미국 뉴욕주 워터포드 소재의 General Electric Co., Silicone Resins Division으로부터 입수가 가능함); MQOH 수지(이는 미국 플로리다주 게인즈빌 소재의 PCR, Inc.로부터 입수가 가능한 MQ 수지임); MQR-32-1, MQR-32-2 및 MQR-32-3(이는 미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 Shin-Etsu Silicones of America, Inc.로부터 입수가 가능한, 톨루엔 중의 MQD 수지임); 및 PC-403(이는 미국 사우스 캐롤라이나주 록 힐 소재의 Rhone-Poulenc, Latex and Specialty Polymers로부터 입수가 가능한, 톨루엔 중의 수소화물 관능성 MQ 수지임)이 포함된다. 그러한 수지는 통상적으로 유기 용매 중에 공급되며, 수용된 바와 같은 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있다. 그러나, 규산염 수지의 이들 유기 용액은 또한, 분무 건조법, 오븐 건조법 등, 또는 증기 분리법과 같은, 당업계에 공지된 임의의 다수 기술에 의해 건조되어, 본 발명의 조성물에서 사용하기 위해 규산염 수지를 실질적으로 100%의 비휘발성 함량으로 수득할 수 있다. 또한, 2종 이상의 규산염 수지의 블렌드는 본 발명의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분에서 유용하다. 규산염 수지에 더하여 또는 그 대신으로, 유기 중합체와 함께 유용한 것으로서 이미 기술한 것들과 유사한 유기 점착 부여제는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 실질적 부분이 폴리디오르가노실록산이 아닌 경우의 성분과 함께 사용될 수 있다.

점착 부여 물질이 본 발명의 혼합물의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분에 포함되는 경우, 그 성분은 바람직하게는 점착 부여 물질을 약 1 내지 80 중량부, 보다 바람직하게는 약 15 내지 75 중량부 함유한다. 점착 부여 물질이 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분에만 첨가되어 엘라스토머를 강화시키는 경우, 가장 바람직하게는 점착 부여 물질이 상기 성분의 약 15 내지 25 중량부를 구성한다. 점착 부여 물질이 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분에 첨가되어 배합물, 즉 점착제 또는 감폭제를 형성하는 경우, 가장 바람직하게는 점착 부여제는 배합물의 약 30 내지 70 중량부를 구성한다. 배합물 중의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분과 규산염 수지의 총 중량부는 100이다. 점착 부여제의 최적량은 사용된 반응물의 유형 및 양, 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체의 경질 및 연질 세그먼트의 분자량, 유기 중합체의 유형 및 양, 및 본 발명의 조성물의 목적하는 용도에 따른다.

<기타 첨가제>

충전제, 가소제 및 기타 특성 개질제는 유기 중합체, 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 유기 중합체 또는 본 발명의 조성물의 성분 둘다에 혼입될 수 있다. 혼입된 실리카, 탄소 섬유, 카본 블랙, 유리 비드, 유리 버블, 유리 섬유, 무기 섬유, 점토 입자, 유기 섬유, 예를 들면 나일론, KEVLAR^{상표}, 금속 입자

등과 같은 충전제는 유기 중합체와 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 중합성 성분 합 100부당 약 100 부 이하의 양으로 첨가될 수 있으며, 단 혼합된 경우, 그러한 첨가제는 최종 중합체 생성물의 기능 및 관능성에 유해하지 않다. 염료, 안료, 난연제, 안정제, 산화방지제, 상용화제, 산화아연과 같은 살균제, 전기 전도체, 산화알루미늄, 보론 니트라이드, 알루미늄 니트라이드 및 니켈 입자와 같은 열 전도체 등과 같은 기타 첨가제는 본 발명의 조성물의 약 1 내지 50 용적%의 양으로 상기 시스템으로 블렌딩시킬 수 있다.

<폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 반응성 성분>

반응 중의 상이한 폴리소시아네이트는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 특성을 다양한 방식으로 개질할 것이다. 예를 들면, ISONATE^{상표} 143L(Dow Chemical Co.로부터 입수가 가능함)과 같은 폴리카르보다이미드-개질된 디페닐메탄 디소시아네이트를 사용하는 경우, 생성된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 기타 디소시아네이트를 사용하여 제조된 공중합체와 비교할 때 내용매성이 향상되었다. 테트라메틸-m-크실릴렌 디소시아네이트를 사용한 경우, 생성된 세그먼트된 공중합체는 용융 점도가 상당히 낮아서 사출 성형을 위해 특히 유용하도록 된다.

본 발명의 방법에서 유용한 디소시아네이트는 하기 화학식 II로 나타낼 수 있다.

화학식 II

OCN-Z-NCO

폴리아민, 특히 화학식 II의 폴리디오르가노실록산 디아민과 반응할 수 있는 어떠한 디소시아네이트라도 본 발명에서 사용할 수 있다. 그러한 디소시아네이트의 예로는 2,6-톨루엔 디소시아네이트, 2,5-톨루엔 디소시아네이트, 2,4-톨루엔 디소시아네이트, m-페닐렌 디소시아네이트, p-페닐렌 디소시아네이트, 메틸렌 비스(o-클로로페닐 디소시아네이트), 메틸렌디페닐렌-4,4'-디소시아네이트, 폴리카르보다이미드-개질된 메틸렌디페닐렌 디소시아네이트, (4,4'-디소시아네이트-3,3',5,5'-테트라에틸) 디페닐메탄, 4,4'-디소시아네이트-3,3'-디메톡시비페닐(o-디아니신 디소시아네이트), 5-클로로-2,4-톨루엔 디소시아네이트, 1-클로로메틸-2,4-디소시아네이트 벤젠과 같은 방향족 디소시아네이트; m-크실렌 디소시아네이트, 테트라메틸-m-크실릴렌 디소시아네이트와 같은 방향족-지방족 디소시아네이트; 1,4-디소시아네이트로부터, 1,6-디소시아네이트hexan, 1,12-디소시아네이트도데칸, 2-메틸-1,5-디소시아네이트펜탄과 같은 지방족 디소시아네이트; 및 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디소시아네이트, 3-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트(이소포론 디소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥실 디소시아네이트 및 시클로헥실렌-1,4-디소시아네이트와 같은 지방족 디소시아네이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로만 한정하지는 않는다.

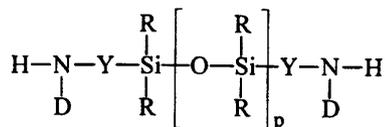
바람직한 디소시아네이트로는 2,6-톨루엔 디소시아네이트, 메틸렌디페닐렌-4,4'-디소시아네이트, 폴리카르보다이미드-개질된 메틸렌디페닐렌 디소시아네이트, 4,4'-디소시아네이트-3,3'-디메톡시비페닐(o-디아니신 디소시아네이트), 테트라메틸-m-크실릴렌 디소시아네이트, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디소시아네이트, 3-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트(이소포론 디소시아네이트), 1,6-디소시아네이트hexan, 2,2,4-트리메틸헥실 디소시아네이트 및 시클로헥실렌-1,4-디소시아네이트가 포함된다. 테트라메틸-m-크실릴렌 디소시아네이트는 특히 바람직하다. 테트라메틸-m-크실릴렌 디소시아네이트를 사용하여 제조된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 통상적으로 용융 점도가 기타 디소시아네이트를 사용하여 제조된 유사한 공중합체보다 낮고 모듈러스가 보다 높다.

폴리아민, 특히 화학식 II의 폴리디오르가노실록산 디아민과 반응할 수 있는 어떠한 트리소시아네이트라도 본 발명에서 사용할 수 있다. 그러한 트리소시아네이트의 예로는 뷰렛, 이소시아네이트, 부가물 등으로부터 제조된 것들과 같은 다관능성 이소시아네이트가 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 상업적으로 시판중인 일부 폴리소시아네이트로는 Bayer로부터 입수한 DESMODUR^{상표} 및 MONDUR^{상표} 시리즈 및 Dow Plastics의 PAPI^{상표} 시리즈의 일부가 포함된다.

바람직한 트리소시아네이트로는 DESMODUR^{상표} N-3300 및 MONDUR^{상표} 489가 포함된다.

본 발명의 방법에서 유용한 폴리디오르가노실록산 디아민은 화학식 III으로 나타낼 수 있다.

화학식 III



상기 식에서,

R, Y, D 및 p는 각각 상기에 정의한 바와 같다.

통상적으로, 본 발명에서 유용한 폴리디오르가노실록산 디아민의 수평균 분자량은 약 700보다 크다.

본 발명에서 유용한 폴리디오르가노실록산 디아민(또한, 실리콘 디아민으로서 언급됨)은 상기 화학식 III 내에 포함되는 어떠한 것이라도 되며, 분자량 약 700 내지 150,000의 것들이 포함된다. 폴리디오르

가노실록산 디아민은 예를 들면, 각각의 기재 사항이 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제3,890,269호, 제4,661,577호, 제5,026,890호, 제5,214,119호, 제5,276,122호, 제5,461,134호 및 제5,512,650호에 기재되어 있다.

폴리디오르가노실록산 디아민은 예를 들면, 미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 Shin Etsu Silicones of America, Inc. 및 Huls America, Inc.로부터 상업적으로 시판중이다. 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,214,119호에 기재되어 있는 바와 같이 제조된 실질적으로 순수한 폴리디오르가노실록산 디아민은 바람직하다. 그러한 고순도의 폴리디오르가노실록산 디아민은 환식 오르가노실록산과 비스(아미노알킬)디실록산과의 반응으로부터, 테트라메틸암모늄-3-아미노프로필디메틸 실란올레이트와 같은 무수 아미노 알킬 관능성 실란올레이트 촉매를 바람직하게는, 환식 오르가노실록산 총량의 중량을 기준하여 0.15 중량% 미만의 양으로 사용하여 제조되며, 이때 반응은 2단계로 수행한다. 특히 바람직한 폴리디오르가노실록산 디아민은 세슘 및 루비듐 촉매를 사용하여 제조하며, 미국 특허 제5,512,650호에 기재되어 있다.

본 발명에서 유용한 폴리디오르가노실록산 디아민의 예로는 폴리디메틸실록산 디아민, 폴리디페닐실록산 디아민, 폴리트리플루오로프로필메틸실록산 디아민, 폴리페닐메틸실록산 디아민, 폴리디에틸실록산 디아민, 폴리디비닐실록산 디아민, 폴리비닐메틸실록산 디아민, 폴리(5-헥세닐)메틸실록산 디아민, 이들의 공중합체 및 혼합물이 포함되지만, 이들로만 한정하는 것은 아니다.

본 발명에서 유용한 유기 폴리아민의 예로는 모두가 Huntsman으로부터 입수가 가능한 D-230, D-400, D-2000, D-4000, DU-700, ED-2001 및 EDR-148과 같은 폴리옥시알킬렌 디아민, Huntsman으로부터 입수가 가능한 T-3000 및 T-5000과 같은 폴리옥시알킬렌 트리아민, DuPont으로부터 입수가 가능한 DYTEK^{상표} A 및 DYTEK^{상표} EP와 같은 폴리알킬렌 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다.

폴리이소시아네이트와 폴리아민이 일단 반응하면, 우레아 결합 내의 활성 수소는 여전히 과량의 이소시아네이트와 반응할 수 있다. 이소시아네이트 대 아민의 비를 상승시킴으로써, 뉴렛 잔기의 형성이 특히 보다 높은 온도에서 촉진되어, 분지 또는 가교결합된 중합체를 생성할 수 있다. 소량으로부터 중량량으로의 뉴렛 형성은 전단 특성 및 내용매성에 대해 유리할 수 있다.

폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 중의 이소시아네이트 잔기의 성질은 강도 및 유동성에 영향을 주며, 또한 혼합물 특성에 영향을 준다. 디이소시아네이트로부터 생성된 이소시아네이트 잔기는 테트라메틸-m-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 디아니신 디이소시아네이트와 같은 결정성 우레아를 형성하여, 충분한 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 사용하는 경우, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트, 3-이소시아네이트오메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 및 m-크실릴렌 디이소시아네이트로부터 제조된 것들보다 강직할 수 있는 혼합물을 제공한다.

임의의 말단 캐핑제는 필요한 경우 혼입되어, 비-관능성 수분 경화성 또는 유리 라디칼적으로 경화성인 잔기를 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분으로 도입시킬 수 있다. 이들 성분은 아민 또는 이소시아네이트와 반응성이다.

가교결합제는 경우에 따라 사용될 수 있으며, 예를 들면 실란 성분을 사용하여 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 가교결합시킬 수 있거나, 또는 광개시제를 유리-라디칼적으로 경화성인 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 위해 사용할 수 있다. 사용할 때, 그러한 성분의 양은 의도한 목적에 적합하며 전형적으로, 총 중합성 조성물의 약 0.1 내지 약 5 중량% 농도로 사용된다.

<제조 방법>

본 발명의 조성물 및 구조물은 당업계에 공지된 용매-기재의 방법 또는 무용매 방법으로 제조할 수 있거나, 또는 두 방법을 조합하여 제조할 수 있다. 당업계의 기술자는 특별한 분야를 위한 최적 재료가 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 구성 및 비, 유기 중합체의 구성 및 비, 임의의 개시제 구성, 및 어떠한 충전제, 첨가제 또는 특성 개질제가 첨가되는지 여부의 함수인 것으로 기대할 수 있다. 또한, 이 용된 방법에 따라 특성이 상당히 상이한 조성물을 수득할 수 있다. 또한, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 제조된 후, 유기 중합체와 혼합할 수 있거나, 또는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 유기 중합체의 존재 하에 제조할 수 있다. 후자의 경우, 유기 중합체는 아민 또는 이소시아네이트에 대해 비반응성이어야 한다. 즉, 유기 중합체와 이소시아네이트 또는 아민과의 반응 속도는 이소시아네이트와 아민과의 반응 속도보다 유의하게 느려서, 이소시아네이트와 아민 사이의 반응과 실질적으로 경쟁하지 않는다.

용매-기재의 방법은 당업계에 널리 공지되어 있다. 본 발명에서 유용한 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 제조할 수 있는 용매-기재 방법의 예로는 본원에서 참조로서 인용되는 문헌[참조: Tyagi 등, 'Segmented Organosiloxane Copolymers: 2. Thermal and Mechanical Properties of Siloxane-Urea Copolymers,' Polymer, vol. 25, December, 1984] 및 미국 특허 제5,214,119호(Leir 등)이 포함된다. 이어서, 유기 중합체를 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 중합체의 용매 용액에 첨가하여 예를 들면, 박리 표면, 가스켓(gasket), 밀봉제 및 포팅(potting) 화합물로서 유용한 조성물을 형성할 수 있다. 접착 부여 물질을 첨가하는 경우, 생성된 혼합물은 본 발명의 제품을 결합, 부식 보호 또는 진동적으로 감폭시키는 구조물 및 방법에서 유용하다.

본 발명의 혼합물을 제조하기 위한 또다른 특히 유용한 방법은 무용매 방법이다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 제조된 후 중합체 성분이 첨가되어 혼합물을 형성하거나, 또는 유기 중합체의 존재 하에 제조된다. 어떠한 경우에서든, 반응기가 반응의 이소시아네이트 반응 성분과 아민 반응 성분을 초기에 혼합할 수 있는 한, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 실질적인 무용매 조건 하에 제조될 때는 어떠한 반응기라도 사용하기에 적합하다. 반응을 예를 들면, 기계적 교반기가 구비된 플래스크를 사용하는 배치 방법으로서 수행할 수 있으며, 단 반응 생성물은 가공 온도에서의 점도가 충분히 낮아야 혼합된다. 또한, 반응은 예를 들면, 단일 스크류 또는 이중 스크류 압출기를 사용하는 연속 방법으로서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응기는 와이핑된(wiped) 표면 역류-회전 또는 동시-회전 이중 스크류 압출기이다. 가장 바람직하게는, 반응기는 스크류 비행 지대와 배럴 사이의 클리어런스(clearance)가 비교적 밀접한 와이핑된 표면 반응기이며, 이때 이 값은 전형적으로 0.1 내지 약 2 mm이다. 사용된 스크류

는 바람직하게는, 실질적인 부분이 반응하는 지대에서 완전히 또는 부분적으로 맞물리거나 또는 완전히 또는 부분적으로 와이핑된다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 제조하기 위한 용기에서의 총 체류 시간은 전형적으로 약 5초 내지 20분, 보다 전형적으로는 약 15초 내지 8분으로 변화한다. 이소시아네이트와 아민 반응물 사이의 반응은 신속하며 실온에서 발생할 수 있다. 따라서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 형성은 용이하게, 예를 들면 1개 단위의 길이 대 직경이 5:1만큼 작은 이중 스크류 압출기에서 발생할 수 있다. 140 내지 250°C의 온도는 통상적으로, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 용기로부터 이송하기에 충분하다.

폴리아민과 폴리이소시아네이트와의 반응 동안 용매의 존재하에 제거할 수 있는 능력은 훨씬 많이 효과적으로 반응시킨다. 본 발명의 방법을 이용하는 평균 체류 시간은 전형적으로 용액 중합에서 요구된 것보다 10 내지 1,000배 짧다. 소량, 경우에 따라 예를 들면, 총 조성물의 약 0.5 내지 약 5% 이하의 비-반응성 용매를 이 방법에서는 또다른 고체 재료 사출용 담체로서 또는 재료의 또다른 저유속 스트림의 반응 실로의 안정성을 상승시키기 위해 첨가할 수 있다.

첨가 속도는 또한, 특히 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 반응물을 사용할 때 중요하다. 신속한 반응이 폴리아민과 폴리이소시아네이트 사이에서 발생하기 때문에, 두 반응물은 특히, 보다 큰 분자량 폴리아민, 즉 분자량 약 50,000 이상의 폴리아민을 사용할 때, 불변 속도로 압출기로 바람직하게 공급된다. 그러한 공급은 통상적으로 최종 생성물의 바람직하지 못한 가변성을 감소시킨다. 극저 유동 폴리이소시아네이트 스트림이 폴리이소시아네이트 공급 라인을 스크류의 통과 스레드(thread)와 접촉하도록 하거나 또는 상당히 근접하게 접촉하도록 할 때 압출기와의 연속 공급을 보장하는 방법이 하나 있다. 또다른 방법은 연속 분부 사출 소자를 사용하여 폴리이소시아네이트의 미세 소적의 연속 스트림을 반응기로 생성시킬 것이다.

용매 방법에 의해 가능한 것보다 높은 분자량의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 제조될 수 있다. 분자량이 20,000을 초과하는 폴리디오르가노실록산 디아민을 사용하여 제조된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 종종, 무용매 방법에서 수득할 수 있는 용매 방법에서의 전환도를 달성하지 않는다.

유기 중합체는 통상적으로 용융된 스트림으로서 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 또는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 반응물 중 하나에 첨가된다. 때때로, 중합성 재료는 개별 용기에서 용융된 후, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 (1) 펄링, (2) 반응물 또는 (3) 제2용기로부터의 용융된 개별 스트림으로서 첨가될 필요가 있다. 개별 용기가 바람직한 경우의 예로는 예를 들면, (1) 첨가제가 유기 중합체에서 농축되기에 바람직할 때, (2) 유기 중합체가 고가공 온도를 필요로 할 때, 및 (3) 유기 중합체가 엘라스토머성 열경화제를 포함할 때가 포함된다.

다양한 성분의 첨가 순서는 혼합물 형성에 있어서 중요하다. 유기 중합체가 이전에 논의된 바와 같은 폴리이소시아네이트 및 폴리아민과 실질적으로 비반응성인 경우, 어떠한 첨가 순서라도 이용될 수 있다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 유기 중합체에 첨가할 수 있으며, 그 반대로 가능하거나, 또는 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 유기 중합체의 존재 하에 제조할 수 있다. 그러나, 유기 중합체는 유기 중합체가 이소시아네이트 또는 아민에 대해 반응성인 경우 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 형성된 후에 첨가해야 한다. 또한, 유기 중합체는 바람직하게는, 개별 용기에서 가공가능한 상태까지 충분히 가열하여, 유기 중합체를 가공하기에 위해 요구된 온도가 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 분해하게 될 때 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 용융된 스트림에 첨가된다. 가소제, 정착 부여재, 안료, 충전제, 개시제 등과 같은 기타 첨가제는 통상적으로 방법에서 임의의 시점에서라도 첨가할 수 있는데, 이들이 통상적으로 반응물과는 비반응성이지만 전형적으로, 실질적인 양의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 형성된 후에 첨가되기 때문이다.

비-열가소성 엘라스토머성 재료인 유기 중합체를 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분과 혼합할 때, 상기 유기 중합체는 통상적으로, 용융 가공되기에 특별한 조건을 필요로 한다. 용융 가공가능한 비-열가소성 엘라스토머성 재료의 2가지 제조 방법은 (1) 이들을 정착 부여재 또는 가소제로 평윤시킴으로써 이들의 외관 용융 정도를 감소시키는 방법, 또는 (2) 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제5,539,033호에 기술되어 있는 바와 같은 재료를 분쇄시키는(masticating) 방법이다.

4가지의 방법 고려 사항은 무용매 방법으로 제조된 혼합물의 최종 특성에 영향을 줄 수 있다. 첫째, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 특성은 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 용매 중에서 제조되는지 또는 필수적인 무용매 방법으로 제조되는지 여부에 의해 영향을 받는다. 둘째, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 너무 많은 열 및 전단에 노출되는 경우 분해시킬 수 있다. 셋째, 혼합물의 안정성은 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 유기 중합체와 혼합되는 방법에 의해 영향을 받는다. 넷째, 혼합물에 의해 제조된 제품의 형태(morphology)는 혼합물 중의 성분들의 가공 매개변수 및 특징의 상호 작용에 의해 결정된다.

제1고려 사항에서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 용매 또는 무용매 방법에 의해 미리 제조될 수 있거나, 또는 유기 중합체의 존재 하에 제조될 수 있다. 용매 중의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 제조 방법은 상기에 기재되어 있다. 실질적인 무용매 조건 하의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 제조 방법은 분자량이 너무 큰 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 생성시킬 수 있거나, 또는 공유 또는 비-공유 가교결합되어 통상적 유기 용매 중에서 불용성인 것들을 생성시킬 수 있다. 이들 방법은 또한, 특히 분자량 약 20,000 초과인 폴리디오르가노실록산 디아민을 사용할 때, 분자량이 보다 큰 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 생성시킬 수 있다.

둘째, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 전단 조건 하에서 특히, 산소의 존재 하에 너무 많이 가열되는 경우 분해되는 경향이 있다. 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 유기 중합체의 존재 하에 제조될 때, 및 특히 혼합물이 불활성 대기 하에 제조될 때 최소량의 열 및 전단에 노출된다.

셋째, 혼합물의 안정성은 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 유기 중합체와 혼합하는 방법에 의해 영향을 받는다. 폴리디오르가노실록산은 통상적으로, 대부분의 기타 중합성 재료와 불혼화성이다. 그러나, 본 발명자들은 광범위하게 다양한 중합체와 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 둘다 용융된 상태일 때 함께 혼합할 수 있다는 것을 밝혀내었다. 한 성분을 연화시키기 위해 필요한 조건이 나머지 성분

을 분해시키지 않도록 주의해야 한다. 바람직하게는, 혼합 온도가 혼합물의 혼합 및 이송 온도를 초과한 온도이어야 하며 약 140 내지 250°C, 보다 바람직하게는 약 160 내지 220°C의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 분해 온도 이하인 온도이어야 한다. 성분들이 적절하게 가열될 수 있으며 용융된 상태로 혼합될 수 있는 어떠한 용기라도 본 발명의 혼합물의 제조에 적합하다.

נית, 가공 단계는 본 발명의 혼합물을 사용하여 제조된 제품의 형태에 영향을 준다. 혼합물은 통상적으로, 1개는 불연속성이며 나머지는 연속성인 2개 이상의 도메인을 갖는데, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 유기 중합체와 통상적으로 불혼화성이기 때문이다. 소수 상을 포함하는 성분은 전형적으로, 불연속 도메인을 형성시켜 형태를 회전 타원체(spheroidal)로부터 타원체(ellipsoidal)로 리본-상으로 섬유상으로 변화한다. 대부분 상을 포함하는 성분은 전형적으로, 연속 도메인을 형성시켜 불연속 도메인을 둘러싼다. 혼합물의 불연속 도메인은 통상적으로, 혼합물이 필름 또는 코팅과 같은 제품으로 성형될 때 충분한 전단력 또는 신장력을 가하는 경우 신장된다. 불연속 도메인은 통상적으로, 1종 이상의 성분의 정도가 사용 온도에서 충분한 경우 혼합물이 더이상 신장력 또는 전단력 하에 있지 않을 때 신장 상태로 보존되어 신장된 도메인이 이완 상태에서부터 구로 되지 않도록 방지한다. 신장된 형태는 통상적으로, 혼합물이 성분의 연화점을 초과하여 재가열될 때까지 안정하다.

본 발명의 혼합물을 제조하기 위한 용매 기재의 방법과 무용매 방법 둘다를 이용할 수 있지만, 두 방법을 조합하는 것이 바람직한 상황이 다소 존재할 수 있다. 후자의 경우, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 용매 기재의 방법에 의해 제조된 후 건조되고 유기 중합체와 용융 혼합될 수 있었다.

<제품 유형>

본 발명의 조성물은 특이 제형에 따라 사용되어 다양한 제품을 제조할 수 있다. 본 발명의 조성물은 예를 들면, 박리 필름, 감압성 접착 테이프, 감압성 접착 이동 테이프, 예를 들면 경피성 약물 운반 소자를 포함하는 감압성 의료용 접착 테이프, 또는 감압성 접착성 코팅으로서 목적하는 제품 상에 직접 사용하였다.

감압성 접착 제품은 감압성 접착제를 널리 공지된 고온 용융 또는 용매 코팅 방법으로 도포함으로써 제조된다. 사용할 수 있는 임의의 적합한 기재로는 예를 들면, 천 및 섬유-유리 천, 금속화된 필름 및 호일, 중합성 필름, 부직물, 종이 및 중합체 코팅된 종이, 및 발포체 배킹(foam backing)이 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 중합체 필름으로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀; 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르; 폴리카르보네이트; 셀룰로스 아세테이트; KAPTON^{상표} 과 같은 폴리이미드가 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 통상적으로, 무작위로 배향된 섬유로부터 제조된 부직물로는 나일론, 폴리프로필렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리우레탄, 레이온 등이 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 발포체 배킹으로는 아크릴, 실리콘, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 네오펜 고무 및 폴리프로필렌이 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니며, 충전 또는 비충전될 수 있다. 폴리에틸렌-알루미늄 막 복합재와 같은 적층된 배킹은 또한 적합하다.

감압성 테이프의 경우, 이들 재료는 전형적으로, 배킹 상에 코팅된 1층의 감압성 접착제를 포함하는 테이프 구조물을 우선 제조함으로써 도포된다. 연속적으로, 감압성 접착 코팅의 노출 면을 표면에 도포한 후, 이로부터 박리할 수 있거나, 또는 목적하는 기재로 직접 도포할 수 있다.

일부의 감압성 접착 제품은 박리 라이너(liner), 즉 조성물을 둘다가 박리 코팅에 의해 코팅된 2개의 라이너 사이에 코팅시킴으로써 제조할 수 있는 이동 테이프를 사용한다. 박리 라이너는 전형적으로, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리올레핀 등과 같은 중합성 재료, 또는 박리 코팅된 종이 또는 폴리에틸렌 코팅된 종이를 포함한다. 바람직하게는, 각각의 박리 라이너를 본 발명에서 사용된 접착재용 박리재를 사용하여 우선 코팅 또는 프라이밍시킨다. 혼합물이 접착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 유의량으로 함유할 때, 유용한 박리 라이너로는 실리콘 접착제와 함께 사용하기에 적합한 것들이 포함된다. 일례는 유럽 특허 공보 제433070호에 기술되어 있는 폴리플루오로폴리에테르 코팅된 라이너이다. 기타의 유용한 박리 라이너 박리 코팅 조성물은 유럽 특허 공보 제378420호, 미국 특허 제4,889,753호 및 유럽 특허 공보 제311262호에 기술되어 있다. 상업적으로 시판 중인 라이너 및 조성물로는 다우코닝 SYL-OFF^{상표} Q2-7785 플루오로실리콘 박리 코팅(미국 미시간주 미들랜드 소재의 Dow Corning Corp.으로부터 입수가 가능함), X-70-029NS 플루오로실리콘 박리 코팅(미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 Shin-Etsu Silicones of America, Inc.로부터 입수가 가능함), S TAKE-OFF^{상표} 2402 플루오로실리콘 박리 라이너(미국 일리노이주 베드포드 파크 소재의 Release International로부터 입수가 가능함) 등이 포함된다.

본 발명의 조성물은 또한, 경피성 약물 운반 소자를 포함하는 의료 분야에서 유용하다. 경피용 약물 운반 소자는 치료 유효량의 약물을 환자 피부를 통해 또는 그 피부로 운반시키도록 고안된다. 경피성 약물 운반에 의해 유의한 장점이 제공되며; 주사와는 달리 비침입성이며; 경구 투여와는 달리, 1차 간 통과 대사를 피하며 위장 효과를 최소화시키며 안정한 혈액 수준을 제공한다.

다양한 경피용 약물 운반 소자가 기술되어 왔다. 당업계에 공지된 소자로는 약물이 비접착성 중합성 재료 내에 배치된 매트릭스 소자; 약물이 액체 중에 배치되어 속도 조절형 막을 통해 피부로 운반된 저장소 소자; 약물이 접착성 중합체 내에 배치된 접착제 중 약물 소자(drug-in-adhesive device); 및 수개의 개별 층, 예를 들면 약물을 함유하기 위한 층, 부형제를 함유하기 위한 층, 약물 및 부형제의 방출 속도를 조절하기 위한 층, 및 소자를 피부로 부착하기 위한 층을 포함하는 보다 복잡한 다층 소자가 포함된다.

모든 소자는 약물 제형, 환자 피부와의 접촉을 유지하기 위한 접착제, 저장 동안 소자를 보호하며 소자를 피부에 적용하기 전에 제거되는 박리 라이너, 및 사용 동안 소자를 외부 인자로부터 보호하는 배킹을 혼입시킨다.

매트릭스 소자는 도 1에 도시된다. 소자(10)는 배킹(12), 약물 및 임의의 부형제를 함유하는 매트릭스(14), 매트릭스(14)를 둘러싸는 연결 접착층(16) 및 박리 라이너(18)를 포함한다.

저장소 소자는 도 2에 도시된다. 소자(20)는 배킹(22), 약물 및 임의의 부형제를 함유하는 액체 제형

(24), 약물 및 부형제가 피부로 운반되는 속도를 조절하기 위한 막(25), 접촉층(26), 및 박리 라이너(28)를 포함한다. 접촉층은 또한, 매트릭스 소자와 관련되게 도시한 바(도 2)와 같은 동심 환으로서 존재할 수 있다.

접착제 중 약물 소자는 도 3에 도시된다. 소자(30)는 배킹(32), 약물 및 임의의 부형제를 함유하는 접촉층(37), 및 박리 라이너(38)를 포함한다.

다층 소자는 도 4에 도시된다. 소자(40)는 배킹(42), 약물 및 임의의 부형제를 함유하는 접촉층(47), 약물 및 부형제가 피부로 운반되는 속도를 조절하는 제2접착층(43), 및 박리 라이너(48)를 포함한다.

다층 소자의 제2양태는 도 5에 도시된다. 소자(50)는 배킹(52), 약물 및 임의의 부형제를 함유하는 접촉층(57), 막(55), 제2접착층(56), 및 박리 라이너(58)를 포함한다. 막은 약물 및 부형제가 피부로 운반되는 속도를 조절하거나, 또는 물리적 안정성을 소자에 제공하기 위해 선택될 수 있다.

피부 접착은 임의의 경피성 약물 운반 시스템의 결정적 요건이다. 약물 운반이 피부 접촉 면적에 직접적으로 비례하기 때문에, 소자는 제거될 때까지 충분한 피부 접착을 설정 및 유지해야 한다. 피부 접촉층에서 사용된 접착제는 바람직하게는, 하기 특성, 즉 양호한 초기 피부 접착도, 즉 점착도; 착용 시간 동안의 적절한 접착; 피부로부터의 깨끗한 박리; 및 (비자극적이고 비민감한) 피부 적합성을 나타낼 것이다. 접착제가 소정의 소자에서 사용되는 특별한 약물 및 부형제에 노출될 때 이들 특성을 유지하는 것이 중요하다.

약물 및 부형제를 함유하거나, 또는 약물 및 부형제가 통과하는 층에서 사용된 접착제는 또한, 약물 및 부형제와 상용성이어야 한다. 바람직하게는, 접착제는 약물 또는 부형제와 화학적으로 반응하지 않을 것이다. 다수의 경우, 약물이 접착제 중에서 분산되기보다는 오히려 접착제 중에 용해되는 것은 또한 바람직하다. 종종, 특별한 약물/부형제 배합물을 위해 접착제를 주문대로 제조하는 것이 바람직할 것이거나 또는 필요하기조차 할 것이다.

경피용 운반 소자는 테이프, 패치, 시트, 드레싱 또는 당업계의 기술자들에게 공지된 임의의 기타 제형과 같은 제품 형태로 제조할 수 있다. 통상적으로, 소자는 미리 선택된 양의 약물을 운반하기에 적합한 크기의 패치 형태일 것이다. 적합한 박리 라이너로는 감압성 접착 제품과 관련되어 상기에 열거한 것들이 포함된다.

본 발명의 조성물은 또한, 포장 도로 표지(marking) 시트재 및 포장 도로 마커를 콘크리트 및 아스팔트와 같은 포장 도로 표면에 부착시키기에 유용하다. 포장 도로 시트재는 통상적으로, 상부층, 복합 적층물층, 및 포장 도로에의 부착용 접착층(들)을 포함한다. 상부층 및 접착제를 위한 재료는 이들 재료가 함께 충분히 강력하게 결합되어 포장 도로 표지가 노출되는 조건 하의 이층(delamination)에 대해 내성을 갖도록 선택되어야 한다. 상부층은 전형적으로, 바람직하게는 내구성 및 내수성인 가요성 중합성층이다. 정상층을 제조할 수 있는 재료의 예시적 예로는 폴리비닐, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리아민, 폴리우레아 및 폴리에스테르가 포함되지만, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 그러한 재료들의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 적합한 중합성 재료는 열가소성 또는 비-열가소성 엘라스토머성 중합체일 수 있다.

통상적으로, 상부층은 또한, 상부층에 삽입된(embedded) 다수의 역반사성 입자 및(또는) 내활성(skid resistant) 입자를 포함하며, 일부 입자는 상부 표면으로부터 돌출한다. 베이스 시트는 임의로, 상부층의 하부 표면에 도포되어 목적하는 일치성 및 강도를 부여할 수 있다. 베이스 시트는 특별한 충진제를 함유하여 비용을 절감시킬 수 있으며 표면 경도 또는 가요성과 같은 특성을 개질할 수 있다. 안료를 임의로는, 상부층 또는 베이스 시트에 첨가하여 목적대로 착색할 수 있다.

포장 도로 표지 시트 재료는 통상적으로, 포장 도로로의 부착을 위해 하부 표면에 도포된 1층의 고무/수지 접착제를 갖는다. 본 발명의 감압성 접착 혼합물은 베이스 층이 부재하는 경우 상부층의 하부 표면에 직접 도포할 수 있거나, 또는 베이스 층이 존재하는 경우, 베이스 층의 하부 표면에 도포할 수 있다. 또한, 접착제는 고무 수지 감압성 접착제의 하부 표면에 유리하게 도포할 수 있다.

폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 중합체 혼합물은 바람직하게는 100%의 고체 고온-용융 피복가능한 조성물로서 도포되며, 나이프 코팅법 또는 압출 코팅법을 포함하는 다양한 방법으로 도포될 수 있다. 별법적으로는, 본 발명의 감압성 접착제가 박리 코팅된 라이너들 사이의 접촉층, 즉 이동 테이프로서 형성된다. 1개의 박리 코팅된 라이너를 제거하여 접착제를 적절한 경우, 포장 도로 표지 재료의 상부층, 베이스층 또는 고무 수지 감압성 접착제에 부착시킨다. 이어서, 이제는 포장 도로 표지 재료의 하부 표면 상에 존재하는 나머지 박리 라이너를 제거한 후 포장 도로 표면에 도포할 수 있다.

본 발명의 포장 도로 표지 시트 재료는 다양한 포장 도로 표면의 부착이 탁월하며, 시간에 걸친 박리력 수치가 안정하며, 다습 조건 하에서 광범위한 온도에 걸쳐 성능이 탁월하다.

본 발명의 조성물은 또한, 감압성 접착제에 사용되어 제조된 표면 및 비제조된 표면, 특히 금속에 용이하게 부착되어, 고도로 일치할 수 있는 연속성 계면 실리콘 코팅을 제공하여, 비보호된 표면을 부식적으로 공격하는 환경 오염물의 진입을 방지할 수 있다. 본 발명은 조절된 실험실 또는 공장 조건의 외부에서도 도포될 수 있는 보호용 코팅에 대한 시장 수요를 건의한다. 코팅은 냉각된, 젖은 또는 녹슨 금속에 부착될 뿐만 아니라, 오일 및 가스 수송관 상의 에폭시, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 현존 보호용 코팅에도 부착될 것이다. 적용 분야의 비-소모적 리스트로는 코팅 결함 또는 휴일의 영구적 보수; 연결하기 위해 스트리핑된(stripped) 파이프 단부의 코팅; 인-필드에서(in-field) 조립하기 전에 드러내야 하는 부품의 보호; 추가로 가공하기 전의 나(bare) 금속의 선팅 녹을 방지하는 제거가능한 수단; 및 철근 매트에서와 같이, 인접한 코팅 강 또는 비코팅 강 부품들 사이의 보호성 접착제로서 포함된다.

감압성 접착 패치는 전형적으로, 보호성 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 감압성 접착 혼합물 및 임의로는 배리어 또는 연부 접착제, 일치가능한 배리어 또는 배킹재의 층, 또는 이들 재료의 배합물로 이루어진다. 일부의 경우, 배킹이 전기장 선을 차폐하지 않아, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 PVC의 고체 필름에 대해 보다 바람직한 개방 구조형 배킹을 제조하는 것은 바람직하다. 표면 위상과 보다 양호하게 짝을 이

루기 위한 테이퍼형 또는 성형된 접착층은 일부 표면을 패칭(patching)할 때 바람직할 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한, 감압성 접착제 또는 열 수축관용 고온 용융 접착제로서 사용할 수 있다. 이들 구조물은 고온 수축 작동 동안 경험한 고온을 견딜 수 있는 단일 제품을 제공하며 냉각 후의 환경적 밀봉을 제공한다. 이들 재료의 레올로지, 열안정성, 점착성 및 투명성은 이들이 상기 분야에서 특히 적합하도록 한다.

본 발명의 조성물을 또한, 차이나는 박리 라이너, 즉 라이너의 한 면 상에 제1박리 코팅이 있으며 대향면 상에는 코팅된 제2박리 코팅이 있는 박리 라이너 상으로 코팅할 수 있다. 2개의 박리 코팅은 바람직하게는, 박리 수치가 상이하다. 예를 들면, 1개의 박리 코팅은 박리 수치가 5 g/cm(즉, 폭 1 cm의 재료 스트립을 코팅으로부터 제거하기 위해서는 5 g의 힘이 필요함)일 수 있지만, 제2박리 코팅은 박리 수치가 15 g/cm일 수 있다. 재료는 박리 수치가 보다 큰 박리 라이너 코팅 상에 코팅될 수 있다. 생성된 테이프를 로울로 권취할 수 있다. 테이프 비권취될 때, 감압성 접착제는 박리 수치가 보다 큰 박리 코팅에 부착된다. 테이프 기재에 도포된 후, 박리 라이너를 제거하여 접착 표면을 노출시켜 추가로 사용할 수 있다.

고온 용융 접착제는 비부착 표면을 함께 복합재로 결합하기 위해 사용할 수 있는 조성물이다. 기재에의 도포 동안, 고온 용융 접착제는 표면이 거칠 경우라도, 표면을 완전히 적시고 공극을 없애기에 충분한 유체이어야 한다. 따라서, 접착제는 도포 시간에서의 점도가 낮아야 한다. 그러나, 결합형 접착제는 통상적으로, 고체로 경화되어 충분한 점착 강도를 발전시켜, 고응력(stressful) 조건 하에서도 기재에 부착된 채로 유지된다.

고온 용융 접착제의 경우, 유체로부터 고체로의 이동은 수가지 방식으로 수행될 수 있다. 첫째, 고온 용융 접착제는 가열될 때 연화 및 용융되며 냉각될 때 다시 경질로 되는 열가소재일 수 있다. 그러한 가열에 의해 유동성은 충분히 높게 되어 성공적으로 습윤화된다. 별법적으로는, 고온 용융 접착제가 용매 또는 담체 중에서 용해되어 접착제 점도를 충분히 감소시켜 만족스럽게 습윤화시킬 수 있으며 용매 또는 담체가 제거될 때 접착제 점도를 상승시킬 수 있다. 그러나 접착제는 필요에 따라 열 활성화될 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한, 진동 감폭재 단독으로, 즉 유리 층 처리법으로서, 또는 강성 층과 함께, 즉 속박형 층 처리법의 일부로서 사용할 수 있다. 진동 감폭재는 이들이 감폭시키려는 구조/소자와 얇은 시트 금속과 같은 비교적 강성인 층 사이에 개재된 경우 가장 효과적으로 사용된다. 이는 패널이 진동할 때 점탄성 재료를 전단 하에 변형되도록 힘을 주어, 재료가 유리(free) 층 처리법에서 발생한 바와 같이 신장 및 압축이 변형될 때보다 실질적으로 많은 에너지를 소산시킨다. 바람직하게는, 속박형 층 구조물이 1층 이상의 강성 층 및 진동 감폭 재료의 1층 이상의 층의 적층물로 이루어진다.

속박형 층 구조물은 수가지 방법으로 제조할 수 있다. 한 방법에서는, 진동 감폭 재료 층을 당업계에 공지된 종래의 용액 코팅 또는 고온 용융 코팅 기술로 박리 라이너 상에 코팅시킨다. 생성된 점탄성 재료 층을 강성 배킹에 수송시켜 여기에 부착시킴으로써, 속박형 층 구조물을 제공한다. 또다른 방법에서는, 진동 감폭 재료 층을 당업계에 공지된 종래의 용액 코팅 또는 고온 용융 코팅 기술로 강성 배킹 상에 직접 코팅시킨다. 이어서, 각 경우에서, 속박형 층 구조물을 감폭시킬 필요가 있는 구조에 첨부한다. 속박층을 점탄성 재료 계면, 즉 기계적 부착이 없는 점탄성 재료 계면을 통해 진동형 구조에 고정하기만 하는 경우에는 구조물을 어떠한 방식으로라도 부착시킬 수 있다. 이어서, 구조가 내부 또는 외부에 인가된 힘의 영향 하에서 진동할 때 진동은 감폭된다.

본 발명의 진동 감폭 재료의 또다른 적용 분야는 문헌[참조: Neilsen, E.J. 등, 'Viscoelastic Damper Overview For Seismic and Wind Applications,' Structural Engineering Association of California, Tahoe Olympiad, October, 1994]에 기술되어 있는 것과 같은 양방향 감폭 단위에 있다. 양방향 또는 큰 이동 감폭은 빌딩과 같은 구조의 진동을 감폭시키려는 목적을 위한 점탄성 재료의 전단 변형으로 구조의 아음속 진동을 이전시키는 것이다. 이 경우, 진동 감폭 용량이 최대인 재료는 전단 저장 모듈러스(G')가 바람직하게는, 사용 온도에서 약 6.9×10^3 Pa 내지 3.45×10^7 Pa, 보다 바람직하게는 3.45×10^4 Pa 내지 1.4×10^7 Pa, 가장 바람직하게는 3.45×10^5 Pa 내지 6.9×10^6 Pa이며, 탄젠트(δ)가 사용 온도 및 주파수 범위에 걸쳐 가능하면 높다. 재료는 또한, 바람직하게 인장 하의 신장률이 적어도 100%이거나, 또는 전단 스트레인(strain) 용량이 이들의 온도 및 주파수의 사용 범위 내에서 적어도 100%이다.

진동 감폭 재료가 감압성 접착 특성을 가질 때, 재료는 통상적으로, 추가의 결합제를 사용하지 않아도 강성 층에 부착될 수 있다. 그러나, 때때로 박층, 예를 들면 두께 20 내지 50 μ m의, 예를 들면 모두가 당업계의 기술자들에게는 널리 공지된 것인 아크릴계 접착제, 에폭시 접착제 또는 실리콘 접착제와 같은 고강도 접착제를 사용하여 본 발명의 진동 감폭 조성물을 구조에 결합하는 것이 필요하다.

대부분의 경우, 진동 감폭 재료 층은 두께가 적어도 0.01 mm 내지 약 100 mm 이하, 보다 바람직하게는 0.05 내지 100 mm이다. 감폭 재료는 분무법, 침지법, 나이프 또는 커튼 코팅법, 또는 주형법, 적층법, 주조법 또는 사출 성형법과 같이 당업계에 공지된 임의의 기술로 도포할 수 있다.

상기에 언급한 바와 같이, 강성 층은 본 발명의 속박형 층 진동-감폭 구조물의 필수품이다. 강성 층에 적합한 재료는 강도가 바람직하게는, 진동 감폭 재료의 강성, 즉 저장 모듈러스의 약 100배 이상이며, 이때 강성 층의 강도는 신장 상태에서 측정한다. 강성 층의 목적하는 강도는 강성 층의 모듈러스에 따라, 상기 층의 두께를 예를 들면, 약 25 μ m 내지 5 cm로 조정함으로써 변화시킬 수 있다. 속박형 층 구조물에서 사용하기에 적합한 강성 재료의 예로는 예를 들면, 철, 강, 니켈, 알루미늄, 크롬, 코발트 및 구리와 같은 금속 및 이들의 합금, 및 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 염화물, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리이미드 및 폴리에폭시드와 같은 강성 중합성 재료; 유리 섬유-보강된, 세라믹 섬유-보강된 및 금속 섬유-보강된 폴리에스테르와 같은 섬유-보강된 플라스틱; 유리 및 세라믹스가 포함된다.

본 발명의 진동 감폭 조성물은 광범위한 범위의 온도 및 주파수에 걸쳐 효과적인 진동을 요구하는 다양한 분야에서 유용하며, 이때 추가의 요건은 특히 범위의 온도에 걸쳐 최소 및(또는) 최대의 모듈러스도 역시 만족시킨다는 것이다. 종종, 최대 감폭 영역, 즉 손실 인자가 최대에 근접하는 지점이 목적하는 감폭 온도 및 주파수 범위의 중심에서 발생하는 것은 바람직하다. 특이한 적용을 위한 최적의 감폭 재료를 설계

하려면 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체, 유기 중합체, 규산염 수지, 임의의 폴리디오르가노실록산 올리고우레아 세그먼트된 공중합체 및 충전제, 및 농축물 각각이 감폭 성능에 대해 영향을 끼친다는 것을 이해할 필요가 있다.

사용한 특별 제형에 따른 본 발명의 조성물은 감압성 접착재, 열 활성화된 접착제, 진동 감폭 재료 및 비-접착재일 수 있다. 비-접착성 진동 감폭 재료를 사용하는 방법은 결합제, 즉 목적하는 특별 용도 형태에 따라 속박층 및(또는) 공명 구조에 감폭 재료를 첨부하기 위한 재료의 사용을 필요로 한다.

감압성 접착 특성을 제공하는 진동 감폭 재료의 경우, 이들 재료는 전형적으로, 적어도 1개는 박리재에 의해 코팅되는 2개의 라이너 사이에서 코팅된 1층의 진동 감폭 재료를 포함하는 테이프 구조를 우선 제조함으로써 도포한다. 감압성 접착 성질을 갖는 본 발명의 진동 감폭 재료는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 및 TEFLON^{상표}에 잘 부착되며, 후자의 2종류 재료는 접착제와 함께 결합하기에 어려운 재료인 것으로 종래부터 공지되어 있다.

본 발명은 본 발명의 범위를 한정하려는 의도가 아닌 하기 실시예를 사용하여 추가로 설명한다. 실시예에서 모든 부 및 %는 별다른 언급이 없는 한 중량에 대한 값이다. 보고된 모든 분자량은 수평균 분자량(g/몰)이다.

<시험 방법>

하기 시험 방법을 이용하여 하기 실시예에서 생성된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 특징화시켰다.

<기계적 특성>

폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 10% 공중합체 용액을 테트라히드로푸란 또는 50/50 톨루엔/이소프로판올 중에 제조하고 용액을 페트리(Petri) 접시에 부어넣음으로써 기계적 특성을 시험하였다. 용매를 증발시켜 두께 약 0.4 내지 1.5 mm의 필름을 제조하였다.

기계적 시험은 INSTRON^{상표} 모델 1122 인장 시험기 상에서 수행하였다. 시험은 ASTM D412-83의 개정법에 따라 수행하였다. 시료는 방법 B(절단 환 표본)에 따라 제조하였다. 1형 환(원주 5.1 cm)은 특이하게-고안된 정밀 환 절단기를 사용하여 제조하였다. INSTRON^{상표} 아날로그 출력 신호는 정밀도가 0.5%보다 양호한 디지털 전압계를 경유하였으며, 디지털 시도(reading)는 컴퓨터로 기록하였다. ASTM 시험에 대한 개정은 하기에 따른다: 크로스헤드 속도는 12.7 cm/분이었으며; 시험 비품 샤프트(상부 및 하부 죠)는 동일 방향으로 30 rpm으로 회전하여 균일한 스트레인을 전체 환을 통해 유지시켰다. 이어서, 모듈러스, 최대 응력 및 파괴시 신장률을 계산하였다.

<180° 박리 점착도>

폴리에스테르 필름 상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 기재의 감압성 접착제 코팅을 박리 라이너로 피복시켰고 12.7 mm(0.5 인치) x 15 cm(6 인치) 스트립으로 절단하였다. 박리 라이너를 제거하였고, 스트립 상을 2회 통과한 2 kg(4½ lb) 로울러를 사용하여 스트립을 깨끗한 용매로 세척한 10 cm(4 인치) x 20 cm(8 인치) 유리 쿠폰에 점착시켰다. 결합된 조립품은 실온에서 약 20분 동안 체류시켰고, 1-매스 박리 시험기를 10초의 데이터 수집 시간에 걸쳐 30.5 cm/분(12 인치/분)의 분리 속도로 사용하여 180° 박리 점착도를 시험하였다. 2개의 시료를 시험하였으며; 보고된 점착도 수치는 2개 시료의 평균값이다. 바람직하게는, 감압성 접착 테이프의 180° 박리 점착도가 약 5.5 N/dm(5 온스/인치) 이상, 보다 바람직하게는 약 21.8 N/dm(20 온스/인치) 이상이다.

<전단 강도>

폴리에스테르 필름 상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 기재의 감압성 접착성 코팅을 박리 라이너로 피복하였고 12.7 mm(0.5 인치) x 15 cm(6 인치) 스트립으로 절단하였다. 박리 라이너를 제거하였고 스트립을 스테인리스강 패널에 점착시켜 각 스트립의 12.7 mm x 12.7 mm 부분을 패널과 견고하게 접촉하였고 테이프의 한 단부가 자유롭도록 하였다. 부착된 스트립이 코팅된 패널을 랙(rack)에 유지시켜 코팅된 스트립의 자유로운 단부로부터 매달린(hanging) 중량으로서 가해진 1 kg의 힘을 가함으로써 인장된 신장된 테이프의 자유로운 단부를 갖는 178°의 각도를 패널이 형성하도록 하였다. 180°보다 2° 작은 각도를 이용하여 임의의 박리력이 무효로 되어, 시험하려는 테이프의 유지력을 보다 정확하게 결정하려는 시도에 있어서, 전단력만이 측정되도록 보장하였다. 각 테이프 예를 시험 패널로부터 분리하기 위해 경과된 시간을 전단 강도로서 기록하였다. 별다른 언급이 없는 한, 본원에서 보고된 모든 전단 실패는 접착제의 점착 실패이었다.

<감폭 특성(저장 모듈러스 및 손실 인자)>

시료에 하기 방법:

- 1) 진동 감폭 재료 용액을 50 μm 폴리에틸렌 테레프탈레이트 박리 라이너 상에서, 약 250 내지 380 μm로 설정된 오리피스를 갖는 나이프 피복기를 사용하여 코팅하고 70°C에서 1분 동안 건조시킨 후 175°C에서 10분 동안 건조시키고 생성된 진동 감폭층 여러 조각을 함께 압력 하에 납 로울러를 통해 적층시켜 적절한 두께의 시료를 수득하는 방법, 또는
- 2) 진동 감폭 재료 용액을 얇은 저장소 바닥의 박리 라이너 상으로 직접 주조시켜 주위 조건에서 2일 이상 동안 건조시켜 적절한 두께의 시료를 수득하는 방법, 또는
- 3) 순수한 진동 감폭 재료 시료를 160°C에서, 플루오로실리콘 코팅된 50 μm 폴리에틸렌 테레프탈레이트 박리 라이너와 일렬로 평행하는 알루미늄판들 사이에서 용융 프레싱시켜 적절한 두께의 시료를 수득하는 방법

중 하나를 이용하여 두께 약 750 μm 로 제조하였다.

저장 모듈러스(G') 및 손실 인자(탄젠트 δ)는 폴리머 래보러토리즈 다이내믹 메카니칼 터널 분석기 (Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyzer, DMTA) 마크 II 및 열 주사 동안의 다중 주파수 기술을 이용하여 결정하였다. 즉, 특성은 주파수와 온도가 둘다 변화하는 동안 측정하였다. 온도는 1의 스트레인 세팅에서 연속하는 2 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 -100 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화하였다. 측정값은 1.0 Hz의 주파수에서 보고되었으며, 약 3 내지 5 $^{\circ}\text{C}$ 의 간격으로 채택하였으며, 보간하여 10 $^{\circ}\text{C}$ 간격에서의 측정값이 보고의 목적을 위해 수득되었다.

이들 실시예에서는, 저장 모듈러스(G') 유용성 원도우란 저장 모듈러스가 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ 와 $6.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ 인 온도 범위를 의미한다. 손실 인자(탄젠트 δ) 유용성 원도우란 손실 인자가 0.4 이상인 온도 범위를 의미한다. 유용한 온도 범위란 저장 모듈러스(G')가 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ 내지 $6.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ 이며 손실 인자(탄젠트 δ)가 0.4보다 큰 온도 범위를 의미한다. 그렇게 지정할 때, 용융 유동이란 고온에서 용융 유동을 나타낸 시료를 의미한다. 용융 유동은 통상적으로, 감폭 분야를 위해서는 바람직하지 못하다. 따라서, 용융 유동을 나타내되는 재료는 용융 유동 온도 이하에서 사용하여야 한다.

하기 실시예에서, 모든 폴리이소시아네이트는 수용된 것으로서 사용되었으며 폴리이소시아네이트, 폴리아민에 대한 이소시아네이트:아민 비는 폴리이소시아네이트 공급자에 의해 보고된 폴리이소시아네이트 분자량 및 산 적정에 의해 결정된 바와 같은 폴리아민 분자량을 이용하여 계산되었다.

실시예

하기 실시예에서, 모든 디이소시아네이트는 수용된 것으로서 사용되었으며, 디이소시아네이트:디아민 비는 디이소시아네이트 공급자에 의해 보고된 디이소시아네이트 분자량 및 산 적정에 의해 결정된 바와 같은 디아민 분자량을 이용하여 계산하였다. 실시예에서 모든 부 및 %는 별다른 언급이 없는 한 중량에 대한 값이다. 모든 폴리디오르가노실록산 디아민은 미국 특허 제5,512,650호에 기재되어 있는 바와 유사한 방식으로 다양한 분자량을 사용하여 제조하였다. 보고된 모든 분자량은 수평균 분자량(g/몰)이다.

<실시예 1 내지 4 및 비교예 C1 내지 C2>

실시예 1 내지 4의 필름은 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 다양한 열가소성 성분을 상이한 비로 함유하였다.

실시예 1에서, 폴리디메틸실록산 디아민(분자량: 50,200)을 동시-회전하는 이중 스크류 압출기(직경 40 mm, 길이 1,600 mm)를 사용하여 83.2 g/분의 속도로 10개 버스토프(Berstorff) 지대 중 지대 2로 사출시켰고, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디아미노이소시아네이트를 0.709 g/분의 속도로 지대 4로 사출시켰다. 펠릿 형태의 유기 중합체 MORTHANE^{상표} PE44-203(미국 일리노이주 시카고 소재의 Morton International Inc.로부터 상업적으로 입수가능함)을 단일 스크류 압출기(직경 19.05 mm)에서 용융시킨 후 35.0 g/분의 속도로 버스토프 압출기의 지대 6로 사출시켰다. 버스토프 압출기 스크류는 100 회전/분으로 회전하였다. 이어서, 혼합물을 계량 펌프, 넥 관(neck tube) 및 폭 152 mm의 편평한 필름 다이를 통해 통과시켰다. 버스토프 압출기 및 다이의 온도 특징은: 지대 1 = 20 $^{\circ}\text{C}$; 지대 2 내지 5 = 150 $^{\circ}\text{C}$; 지대 6 내지 9 = 180 $^{\circ}\text{C}$; 지대 10 = 200 $^{\circ}\text{C}$; 엔드캡(endcap), 용융물 펌프, 넥관 및 다이 = 180 $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 생성된 혼합물은 다이로부터 두께 250 μm (10 밀)의 필름으로 압출시켰다.

실시예 2의 필름은 폴리디오르가노실록산 디아민을 10.5 g/분의 속도로 첨가하였으며, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디아미노이소시아네이트를 0.0896 g/분의 속도로 첨가하였으며, 유기 중합체를 42.0 g/분의 속도로 첨가하였던 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다.

실시예 3에서, 폴리디메틸실록산 디아민은 동시-회전하는 이중 스크류 압출기(직경 25 mm, 길이 737.5 mm)를 사용하여 18.9 g/분의 속도로 6개 버스토프 지대 중 지대 2로 사출시켰고, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디아미노이소시아네이트는 0.0985 g/분의 속도로 지대 2로 사출시켰다. 펠릿 형태의 유기 중합체 크레이톤(KRATON)^{상표} 1107(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 Shell Chemical Co.로부터 상업적으로 입수가능함)을 단일 스크류 압출기(직경 25.4 mm)에서 용융시킨 후 18.7 g/분의 속도로 버스토프 압출기의 지대 4로 사출시켰다. 버스토프 압출기 스크류는 75 회전/분으로 회전하였다. 이어서, 혼합물을 계량 펌프, 넥관 및 폭 152 mm의 편평한 필름 다이를 통해 통과시켰다. 버스토프 압출기의 온도 특징은: 지대 1 = 29 $^{\circ}\text{C}$; 지대 2 = 80 $^{\circ}\text{C}$; 지대 3 = 150 $^{\circ}\text{C}$; 지대 4 = 180 $^{\circ}\text{C}$; 및 지대 5, 6, 엔드캡, 용융물 펌프, 넥관 및 다이 = 200 $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 생성된 혼합물은 다이로부터 두께 60 μm (2.4 밀)의 필름으로 압출시켰다.

실시예 4의 필름은 폴리디오르가노실록산 디아민을 9.5 g/분의 속도로 첨가하였으며, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디아미노이소시아네이트를 0.0450 g/분의 속도로 첨가하였으며, 유기 중합체를 43.2 g/분의 속도로 첨가하였던 것을 제외하고는, 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다.

비교예 C1의 필름은 유기 중합체를 42 g/분의 속도로 공급하였고 필름의 두께가 200 μm (8 밀)이었던 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다.

비교예 C2의 필름은 유기 중합체가 MORTHANE^{상표} PE44-203의 대신으로 크레이톤(KRATON)^{상표} 1107이었으며 공급 속도가 50 g/분이었으며 필름 두께가 240 μm (9.5 밀)이었던 것을 제외하고는, 비교예 C1과 유사한 방식으로 제조하였다.

모든 필름은 인장 모듈러스, 파괴시 응력 및 파괴시 신장률을 시험하였다. 결과를 표 1a 및 1b에 나타낸다.

[표 1a]

실시예	모듈러스(MN/m ²)	파괴시 응력(MN/m ²)	파괴시 신장률(%)
1	N/A	N/A	N/A
2	7.82	2.53	160
C1	16.1	5.48	360
3	0.39	2.7	1250
4	0.62	8.4	1290
C2	0.8	6.04	*

(N/A - 시험되지 않았음) (* - 파괴가 관찰되지 않았음)

2개의 감압성 점착 테이프, 즉 각각이 3M Co.(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터 입수가 가능한 #375 상자 밀봉 테이프 및 # 845 책 테이프를 폴리디메틸실록산 폴리우레아 세그먼트된 공중합체 혼합물 박리 표면에 대해 배치시켰고 1.13 kg(2.5 lb)의 로울러로 로울링시켰다. 박리 수치는 시료를 50%의 상대 습도 및 22.2°C에서 4시간 이상 동안 유지시킨 후, 229 cm/분(90 인치/분)의 속도 및 180° 박리각에서 결정하였다. 이어서, 박리된 테이프를 에틸 아세테이트로 완전히 세정한 유리 상에 배치시켰다. 이어서, 유리에 대한 재점착도 수치는 동일한 절차를 이용하여 결정하였다. 이어서, 유리에 대한 재점착도 수치를 동일한 절차를 이용하여 결정하였다. 유리에 대한 재점착도 수치는 비교예 C1과 접촉된 동일한 테이프 스트립의 유리에 대한 점착도와 비교하였다. 비교예 C1과 접촉된 테이프의 점착도와 비교된 박리종과 접촉된 테이프의 유리에 대한 재점착도 보유율을 계산하였다. 초기 박리 수치 및 재점착도 보유율은 표 1b에 나타낸다.

[표 1b]

실시예	상자 밀봉 테이프 375		책 테이프 345	
	박리(N/dm)	재점착률(%)	박리(N/dm)	재점착률(%)
1	0.4	93	0.8	88
2	5.8	94	14	98
C1	11	100	26	100

이들 신규한 폴리디메틸실록산 우레아 함유 혼합물은 유용한 인장 특성 및 박리 특성을 갖는다. 실시예 1 및 2는 감압성 점착제에 대한 점착도가 비교예 1보다 낮았던 반면, 재점착도 수치는 여전히 탁월한 것으로 나타낸다. 실시예 4는 파괴시 응력이 순수한 중합체, 즉 비교예 2보다 높은 것으로 나타낸다.

<실시예 5 내지 7 및 비교예 C3 내지 C4>

실시예 5 내지 7의 점착 부여된 필름은 둘 중의 하나 또는 둘다 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 열가소성 성분을 함유하였다.

실시예 5의 점착 부여된 필름은 상이한 유기 중합체 및 상이한 가공 조건을 이용하였던 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다. GE Silicones SR1000 점착 부여 수지를 지대 1에 17.5 g/분의 속도로 첨가하였고, 폴리디메틸실록산 디아민을 17.5 g/분의 속도로 지대 2로 사출시켰고, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.100 g/분의 속도로 지대 4로 사출시켰고, 크레이톤^{상표} 1107을 단일 스크류 압출기를 통해 35.0 g/분의 속도로 이중 스크류의 지대 6으로 첨가하였다. 이중 스크류 압출기, 기어 펌프, 백관 및 다이를 180°C로 설정하였고, 이중 스크류 압출기 스크류는 40 회전/분으로 회전하였다. 생성된 혼합물을 두께 50의 폴리에스테르 기재 상의 두께 50의 필름으로 압출시켰다.

실시예 6에서, 점착 부여된 필름은 고온 용융 점착성 HL2542X(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 H.B. Fuller로부터 입수가 가능한 크레이톤^{상표} 기재의 감압성 점착제)를 크레이톤^{상표}의 대신으로 35.0 g/분의 속도로 사용하였으며, 이중 스크류 압출기 스크류가 120 회전/분으로 회전하였고 이중 스크류 압출기의 지대 2 내지 6이 160°C였던 것을 제외하고는, 실시예 5와 유사한 방식으로 제조하였다. 혼합물의 두께 50의 필름도 역시 박리 라이너들 사이에서 압출시킨 후 동적 기계적 시험 동안 총 두께 1 mm까지 수회 적층시켰다.

실시예 7에서, 점착 부여된 필름은 SR1000을 사용하였고, 폴리디메틸실록산 디아민을 35.0 g/분의 속도로 공급하였고 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.201 g/분의 속도로 공급하였으며 이중 스크류 압출기 스크류를 40 회전/분으로 회전하였던 것을 제외하고는, 실시예 5와 유사한 방식으로 제조하였다. 두께 1 mm의 필름은 동적 기계적 시험 동안 실시예 6에서와 같이 제조하였다.

비교예 C3의 점착 부여된 필름은 유기 중합체를 첨가하지 않았고, 3가지 나머지 공급물 스트림의 유속을 배가하였고 압출기 스크류를 120 회전/분으로 회전하였던 것을 제외하고는, 실시예 5의 것과 유사한 방식으로 제조하였다. 두께 1 mm의 필름을 동적 기계적 시험 동안 실시예 6에서와 같이 제조하였다.

비교예 C4의 점착 부여된 필름은 HL2542X만을 50.0 g/분의 속도로 첨가하였던 것을 제외하고는, 실시예 6과 유사한 방식으로 제조하였다. 두께 1 mm의 필름은 동적 기계적 시험 동안 실시예 6에서와 같이 제조하였다.

폴리에스테르 상에 코팅한 모든 점착 부여된 필름은 180° 박리 점착도 및 전단 강도를 시험하였다. 결과

를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

실시에	180° 박리 점착도(N/m ²)	전단 강도(분)
5	36	3
C3	CF	8
6	77	10
C4	142	>100
7	15	1

유용한 박리 특성 및 전단 특성은 이들 폴리디메틸실록산 우레아 함유 혼합물에 의해 증명된다. 특히, 실시에 6은 또다른 감압성 점착제를 폴리디메틸실록산 우레아 감압성 점착제에 첨가함으로써, 전단 특성이 폴리디메틸실록산 우레아 감압성 점착제보다 향상되는 것을 나타낸다.

박리 라이너들 사이에서 압출된 후 적층된 시료를 감폭 특징에 대해 시험하였다. 저장 모듈러스(G') 및 손실 인자(탄젠트 δ)를 결정하였고, 각각 도 6 내지 도 9에 보고한다.

이들 신규한 폴리디메틸실록산 우레아 함유 혼합물은 유용한 에너지 감폭 특성을 갖는다. 도 7 및 9는 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아 또는 폴리디메틸실록산 우레아 엘라스토머를 점착 부여된 유기 시스템과 혼합함으로써, 보다 광범위한 감폭 특성을 획득할 수 있다는 것을 나타낸다. 예를 들면, 유용한 온도 범위(탄젠트 $\delta > 0.4$)는 저장 모듈러스에 나쁜 영향을 주지 않으면서도 점착 부여된 유기 시스템보다 약 20°C까지 넓어진다.

이제 도면을 참조하여, 도 6은 비교예 3의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스(보다 굵은 선) 및 탄젠트 δ (보다 가는 선)를 그래프로 나타낸 대표도이다. 직선은 10 Hz를 나타내며, 점선은 0.1 Hz를 나타낸다.

도 7은 실시에 6의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스(보다 굵은 선) 및 탄젠트 δ (보다 가는 선)를 그래프로 나타낸 대표도이다. 직선은 10 Hz를 나타내며, 점선은 0.1 Hz를 나타낸다.

도 8은 비교예 4의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스(보다 굵은 선) 및 탄젠트 δ (보다 가는 선)를 그래프로 나타낸 대표도이다. 직선은 10 Hz를 나타내며, 점선은 0.1 Hz를 나타낸다.

도 9는 실시에 7의 경우 온도 및 주파수의 함수로서 저장 모듈러스(보다 굵은 선) 및 탄젠트 δ (보다 가는 선)를 그래프로 나타낸 대표도이다. 직선은 10 Hz를 나타내며, 점선은 0.1 Hz를 나타낸다.

<실시에 8 내지 12>

실시에 8 내지 12의 점착 부여된 필름은 분자량이 다양한 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 열가소성 성분을 함유하였다.

실시에 8의 점착 부여된 필름은 상이한 유기 중합체, 상이한 유속 및 가공 조건을 이용하였던 것을 제외하고는, 실시에 6의 것과 유사한 방식으로 제조하였다. 유기 중합체 ENGAGE^{상표} 8200(미국 미시간주 미들랜드 소재의 Dow Chemical Co.로부터 상업적으로 입수가능함)을 크레이톤^{상표} 1107의 대신으로 사용하였고 15.0 g/분의 속도로 첨가하였다. 점착 부여재 SR1000, 폴리디오르가노실록산 디아민 및 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 각각 30.0 g/분, 30.0 g/분 및 0.172 g/분의 속도로 첨가하였다. 압출기 스크류는 120 회전/분으로 회전하였다. 폴리에스테르 기재 상의 두께 50 μ m의 점착 부여된 필름 층만이 제조되었다.

실시에 9에서, 점착 부여된 필름은 SR1000 및 폴리디오르가노실록산 디아민을 각각 17.5 g/분의 속도로 공급하였고 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.100 g/분의 속도로 공급하였고 인게이지(Engage) 8200을 35.0 g/분의 속도로 공급하였던 것을 제외하고는, 실시에 8에서와 같이 제조하였다.

실시에 10에서, MQ 점착 부여 수지(GE Silicones로부터 입수가능함, 1170-002, 로트 EF002)를 동시-회전하는 이중 스크류 압출기(직경 40 mm, 길이 1,600 mm)를 통해 30.1 g/분의 속도로 10개 버스트프 지대 중 지대 1로 공급하였다. 폴리디메틸실록산 이다민(분자량: 34,800)을 29.9 g/분의 속도로 지대 2로 사출시켰고, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.236 g/분의 속도로 지대 5로 첨가하였다. 버스트프 압출기의 온도 특징은: 지대 1 = 85°C, 지대 2 내지 5 = 60°C, 지대 6 = 120°C, 및 지대 7 내지 10, 엔드캡 및 용융물 펌프 = 180°C이었다. 버스트프 압출기 스크류는 100 회전/분으로 회전하였다. 이 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분은 박리 라이너 상에서 수집하여 냉각시켰다. 이 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 3 중량부를 크레이톤^{상표} 1107(1 중량부)과 함께 직경 19.05 mm의 단일 스크류 압출기로 공급하였다. 지대 1을 물로 냉각시켰고, 지대 2 및 3 및 폭 127 mm의 편평한 필름 다이를 200°C로 하였다. 스크류 회전 속도는 40 회전/분이었다. 생성된 필름은 두께 50 μ m이었다.

실시에 11의 점착 부여된 필름은 상이한 폴리디오르가노실록산 디아민 및 유속을 이용하였던 것을 제외하고는, 실시에 10의 것과 유사한 방식으로 제조하였다. 폴리디메틸실록산 디아민(분자량: 105,000)을 44.0 g/분의 속도로 사용하였다. MQ 수지를 53.8 g/분의 속도로 공급하였고, 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.121 g/분의 속도로 공급하였다.

실시에 12에서, 점착 부여된 필름은 유기 중합체 페트로텐(Petrothene)^{상표} 3150(미국 오하이오주 신시네티 소재의 Quantum Chemical Corp.으로부터 상업적으로 입수가능한 고밀도 폴리에틸렌)을 사용하였던 것을

제외하고는, 실시예 10의 것과 유사한 방식으로 제조하였다.

점착 부여된 모든 필름의 180° 박리 점착도 및 전단 강도를 시험하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

실시예	180° 박리 점착도(N/m ²)	전단 강도(분)
8	58	3
9	53	2
10	36	97
11	61	260
12	7	220

유용한 박리 특성 및 전단 특성은 이들 폴리디메틸실록산 우레아 함유 혼합물에 의해 증명된다. 실시예 8 및 9는 혼합물 중의 폴리에틸렌-기재의 열가소성 엘라스토머 50% 이하가 여전히 탁월한 박리 특성을 제공할 수 있다는 것을 나타낸다. 실시예 10 및 11은 광범위한 실리콘 디아민 분자량 범위를, 박리 특성 및 전단 특성이 양호한 폴리디메틸실록산 우레아 함유 혼합물의 제조에서 이용할 수 있다는 것을 나타낸다. 폴리에틸렌 열가소재를 포함하는 실시예 12는 유용한 박리 특성 및 전단 특성을 갖는다.

<실시예 13 및 14 및 비교예 C5 및 C6>

<비교예 5>

점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아를 하기 방식으로 제조하였다. MQ 점착 부여 수지는 58.1 g/분의 속도로, 비교예 1에서 사용된 것과 유사한 40 mm의 버스토프 이중 스크류 압출기의 지대 1로 공급하였다. 폴리디메틸실록산 디아민(분자량: 52,000)을 58.1 g/분의 속도로 지대 2로 사출시켰다. 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.313 g/분의 속도로 지대 8로 첨가하였으며, 이때 디이소시아네이트 공급선은 스크류의 각 회전이 압출기로 수집되는 소량의 디이소시아네이트를 생성시키도록 압출기 스크류를 가볍게 브러싱하였다. 스크류는 300 회전/분으로 회전하였고, 압출기의 온도 특징은: 지대 1 = 28°C, 지대 2 = 100°C, 지대 3 = 71°C, 지대 4 = 77°C, 지대 5 = 87°C, 지대 6 = 78°C, 지대 7 = 85°C, 지대 8 = 77°C, 지대 9 = 117°C, 지대 10 = 144°C, 엔드캡 = 150°C, 및 용융물 펌프 = 180°C이었다. 이어서, 이 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아를 실시예 5의 이중 스크류 압출기의 지대 8로 공급하였으며, 이때 지대 8 내지 10, 엔드캡, 용융물 펌프, 넥관 및 다이는 180°C이었다. 스크류는 40 회전/분으로 회전하였다. 이 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아는 실시예 5에서와 같이 폴리에스테르 상에 120 μm로 코팅시켰다. 감압성 점착제 시험 결과는 표 4에 나타낸다.

<실시예 13>

천연 고무-기재의 감압성 점착 시스템은 35.2 중량부의 CV 60 고무(미국 오하이오주 에이크론 소재의 Goodyear Chemical로부터 입수가 가능한 천연 고무), 35.2 중량부의 에스코레츠(Escorez)^{상표} 1304(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 Exxon Chemical Corp.으로부터 입수가 가능함), 28.8 중량부의 신폴(SYNPOL)^{상표} 1011A(Ameripol Synpol) 및 0.7 중량부의 이르가녹스(IRGANOX)^{상표} 1010(미국 뉴욕주 호손 소재의 Ciba-Geigy)를 혼합함으로써 제조하였다. 비교예 5의 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아를 천연 고무-기재의 점착제와 90 중량부의 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아 대 10 중량부의 천연 고무 점착제의 비로 건식 블렌딩시켰다. 이어서, 비교예 6과 유사한 방식으로, 이 점착 부여된 블렌드를 이중 스크류 압출기의 지대 8로 공급하였고 폴리에스테르 배킹 상에서 코팅시켰다. 감압성 점착 시험 결과를 표 4에 나타낸다.

<실시예 14>

점착 부여된 중합체 혼합물은 10 중량부의 점착 부여된 폴리디메틸실록산 우레아 및 90 중량부의 천연 고무-기재의 점착제를 제외하고는, 실시예 13에서와 같이 제조하였다. 이중 스크류 압출기 및 다이는 하기 온도: 지대 8 내지 10, 엔드캡, 용융물 펌프 및 넥관 = 160°C 및 다이 = 180°C로 설정하였다. 스크류는 50 회전/분으로 회전하였다. 감압성 점착 시험 결과를 표 4에 나타낸다.

<비교예 6>

점착 부여된 중합체 혼합물은 100 중량부의 천연 고무-기재의 점착제를 제외하고는, 실시예 13에서와 같이 제조하였다. 이중 스크류 압출기 및 다이는 하기 온도: 지대 8 내지 10, 엔드캡, 용융물 펌프 및 넥관 = 140 °C 및 다이 = 180°C로 설정하였다. 스크류는 40 회전/분으로 회전하였다. 감압성 점착 시험 결과를 표 4에 나타낸다.

점착 부여된 모든 필름의 180° 박리 점착도 및 전단 특성을 시험하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

실시예	180° 박리 점착도(N/m ²)	전단 특성(분)
C5	91	31
13	105	27
14	40	20
C6	73	44

폴리디메틸실록산 우레아, 열경화제 및 점착 부여제의 혼합물은 표 4에서 데이터로 나타난 상당히 유용한 박리 특성 및 전단 특성을 갖는다. 실시예 13은 비교예와 비교하여 유별나게 높은 박리 수치를 가지며, 이때 상승 특성이 특정 시스템에서 수득될 수 있다.

<실시예 15 내지 17 및 비교예 C8 및 C9>

본 발명의 점착제는 하기에 기술한 절차가 나타날 때 다층 경피용 약물 운반 소자로부터의 약물 방출 속도를 조절할 수 있다.

실시예 15 내지 17 및 비교예 C6 내지 C9의 경피용 약물 운반 소자는 각각 실시예 5 내지 7 및 비교예 C4 및 C5의 점착 부여된 필름을 속도 조절 점착제로서 사용하였다. 각 경우에서, 시료는 2개의 박리 라이너들 사이에서 제조된 것들이었으며, 박리 라이너 중 1개를 제거한 후 시료를 하기에 기술된 절차에서 사용하였다.

시험 패치는 각각 4층: 배킹, 약물을 함유하는 제1점착층, 속도를 조절하기 위한 제2점착층 및 박리 라이너로 구성되었다. 이어서, 아크릴레이트 점착성 공중합체(57.5/39/3.5) 이소옥틸 아크릴레이트/2-히드록시에틸 아크릴레이트/엘바사이트(ELVACITE)^{상표} (ICI Acrylics) 1020(에틸 아세테이트 중의 폴리메틸메타크릴레이트 마크로모노머 50% 고체) 및 페노바르비탈을 혼합하여 균질한 코팅 제형을 수득하였다. 제형을 배킹(3M Company로부터 입수가 가능한 1109 SCOTCHPAK^{상표}, 황갈색 폴리에스테르 필름 적층물) 상에서 코팅한 다음, 43°C에서 15분 동안 건조시켰다. 생성된 코팅은 5 중량%의 페노바르비탈을 함유하였으며 두께는 127 μm(5 밀)이었다. 노출면은 박리 라이너 상에서 수행된 속도 조절 점착제 층으로 적층시켰다. 시험 패치(원형, 5 cm²)는 생성된 적층물로부터 절단된 다이이었다.

약물이 패치 주변으로부터 방출되지 않도록 하기 위해서는, 시험 패치 각각을 점착성 오버레이(overlay)와 동심을 맞춰 정렬시켰다. 점착성 오버레이(원형, 25 cm², 배킹 상에 코팅된 25 μm(1 밀)의 폴리이소부틸렌 층)를 시험 패치의 배킹으로 적층시켜 패치 및 오버레이가 동심을 맞춰 정렬되도록 하였다. 박리 라이너를 시험 패치로부터 제거하였다. 원형 오버레이(25 cm², 배킹 상에 코팅된 25 μm(1 밀)의 폴리이소부틸렌 층)를 시험 패치/오버레이 적층물 상에서 중심을 맞춘 다음, 점착성 표면을 함께 적층시켜 시험 패치의 주변 주위에서 밀봉물을 생성시켰다. 박리 라이너를 시험 패치 상에 다시 배치시킨 다음, 전체 조립품을 다이 절단(원형 12.5 cm²)하여 시험 패치의 중심을 맞추었다. 조립품을 호일 파우치(pouch)에서 가열 밀봉시켜 8일 동안 평형시켰다.

이어서, 조립품을 파우치로부터 제거하였고 이중 코팅된 테입으로 유리판의 한 단부에 고정시켜, 조립품의 배킹을 이중 코팅된 테입과 직접 접촉시켰다. 박리 라이너를 시험 패치로부터 제거하였다. 유리 슬라이드(slide)를 자기 교반기가 구비된 유리 자(jar)로부터 높이 120 ml에서 현탁시켰다. 박리 용액은 6 l의 HPLC급 물; 2.2835 g의 인산나트륨, 일염기성 일수화물; 9.7538 g의 인산나트륨, 이염기성 칠수화물; 및 46.4502 g의 염화나트륨을 혼합함으로써 제조하였다. 나트륨 아지드(0.04%)를 박리 용액에 첨가하여, 시험 과정 동안의 세균 성장을 억제하였다. 32°C의 박리 용액 중 100 ml 분획을 차에 첨가하였다. 시험 패치를 박리 용액 중에서 완전히 침수시켰다. 자의 마개를 닫은 다음, 32°C에서 온도 조절된 챔버에 두었다. 박리 용액을 실험 내내 교반하였다.

특별한 시점에서(1시간째, 8시간째, 24시간째, 72시간째 및 168시간째에), 마개를 제거하였고 박리 용액의 1.0 ml 시료를 회수하여 HPLC 시료 바이알에 두었다. 시료의 페노바르비탈 함량은 역상 고성능 액체 크로마토그래피(Waters LC1 Module Plus; 컬럼: 15 cm x 4.6 mm 내부 직경의 Supelcosil LC-ABZ, 5 μm의 입도; 이동상: 75%의 25 mM 인산칼륨 일염기성 완충액/25%의 아세토니트릴 v/v; 유속: 2.0 ml/분; 검출기: uv, 0.005 AUFS에서 254 nm; 수행 시간: 10분; 사출 용적 20 μl)를 사용하여 측정하였다.

방출률(%)은 하기 등식을 이용하여 수득하였다:

$$R_i = \frac{[C_i \times (100 - (i-1))] + \sum_{a=1}^i C_{a-1}}{(T.C. \times S.A.)} \times 100$$

상기 식에서,

R_i 는 시점 'i'에서 시료로부터 방출된 페노바르비탈%이며;

i는 시점의 일련 번호(수치: 1, 2, 3... n)이며;

C_i 는 시점 i에서 HPLC 분석으로부터 수득한 시료 농도(μg/ml)이며;

C_0 은 0이며;

T.C.는 이론적 페노바르비탈 함량(μg/cm²)이며;

S.A.는 시험 패치의 표면적(cm²)이다.

하기 표는 속도 조절층에서 사용된 점착제의 실제, 층 두께, 및 각 시점에서 누적된 방출률을 나타낸다. 수치는 각각 3개의 개별 시험 패치에 대한 측정 평균값이다. 기입하지 않은 것은 시료가 그 시점에서 채택되지 않았음을 나타낸다.

[표 5]

페노바르비탈의 방출률(%)						
실시에	두께, μm (밀)	1시간째	8시간째	24시간째	72시간째	168시간째
C8	51.0(2.0)	0	0	0	0	0.6
21	51.0(2.0)	0	0	1.3	7	18
22	48.3(1.9)	0	0	9	9	20
23	55.9(2.2)	0	0	0	0.6	2.5
C9	51.0(2.0)	-	-	-	14	33

상기 표에서 결과는 본 발명의 접착제가, 페노바르비탈이 다층 경피용 약물 운반 소자로부터 방출되는 속도에 영향을 준다는 것을 나타낸다.

<실시에 18 및 19 및 비교예 10>

<접착성 시료 제법>

실시에 18에서, 분자량 52,900의 폴리디메틸실록산 디아민을 동시-회전하는 이중 스크류 압출기(직경 40 mm, 길이 1,600 mm)를 통해 33.5 g/분의 속도로 10개 버스토프 지대 중의 지대 1의 후부로 첨가하였다. MQ 점착 부여 수지 분말을 40.3 g/분의 속도로 지대 1의 전부에 첨가하였다. 메틸렌디시클로헥실렌-4,4'-디이소시아네이트를 0.155 g/분의 속도로 지대 4로 첨가하였다. 압출기의 온도 특징은: 지대 1 = 20°C, 지대 2 및 3 = 50°C, 지대 4 = 60°C, 지대 5 = 100°C, 지대 6 = 130°C, 지대 7 = 160°C, 지대 8 = 180°C, 및 지대 9, 10 및 엔드캡 = 160°C이었다. 스크류는 80 회전/분으로 회전하였다. 지대 8을 진공 배기시켰다. 재료를 스트랜드(strand)로서 수집하였고 공기 중에서 냉각시켰다.

2개의 완전히 쇠 연장된 REXSi 접착제를 이들 실험에 사용하였다. 실시에 18은 폴리디메틸실록산 우레아 함유 엘라스토머의 각 부에 대해 1.2부의 MQ 수지에 의해 점착 부여되었으며, 실시에 19는 폴리디메틸실록산 우레아 함유 엘라스토머의 각 부에 대해 1부의 MQ 수지에 의해서만 점착 부여되었다. 난연성 첨가제는 첨가하지 않았다.

폴리디메틸실록산 우레아 함유 엘라스토머 점착제의 시료 250 g을 난연화된 블랙 공중합체 점착제(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 H.B. Fuller로부터 입수가능한 HL2886)의 시료 250 g과 2 내지 3분 동안 용융 혼합(브라벤더(Brabender)에 부착된 가열된(150°C) 혼합 보울(bowl) 부착품을 사용함)하였다. 이어서, 부분적으로 혼합된 시료를 170°C까지 가열된, 50 rpm으로 작동되는 25 mm의 원뿔형 압출기를 통해 통과시킴으로써 균질화시켰다.

비교예 10은 난연화된 블랙 공중합체 점착제(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 H.B. Fuller로부터 입수가능한 HL2886)이었다.

고온-용융된 점착제를 단일 스크류 하케(Haake) 압출기 및 유인(draw) 다이를 사용하여 SJ-3419(3M)로부터 입수가능한, 배면이 판판한 난연화된 훅(hook)-테입 상에서 두께 250 μ (10 밀)으로 코팅하였다. 압출기 배럴은 각각 실온, 121°C(250°F) 및 135°C(275°F)로 설정된 3가지 조절된 온도 지대를 가졌다. 다이 온도는 149°C(300°F)로 설정되었다. 압출기는 50 rpm으로 설정되었고, 배럴은 채워졌으며, 웹 속도는 250 μ (10 밀)의 균일한 코팅 두께를 수득하도록 조정되었다. 냉각된 점착제는 추가의 경화 단계를 전혀 필요로 하지 않았는데, 두 성분이 모두 물리적으로 가교결합되기 때문이다.

점착제 코팅된 시료는 30 cm/분의 박리 속도로 90° 박리도를 시험하였고 에폭시 코팅된 스테인리스강 패널(미국 워싱턴주 시애틀 소재의 Boeing으로부터 입수가능한 BMS 10-11) 상에서 (상기에 기술한 바와 같은) 90° 크립도를 시험하였다. 시료는 또한 난연성을 시험하였다.

<수직 연소 시험>

폭 5 cm(2 인치) 및 길이 17.5 cm(7 인치)의 시험 시료를 연부에서 수직으로 지지시킨다. 표본을 높이 3.75 cm(1.5 인치)의 불꽃을 수득하도록 조정된 내부 직경 공칭 1.2 cm의 관이 구비된 번슨(Bunsen) 버너에 노출시킨다. 시험 시료의 하부 연부는 버너의 상부 연부 위의 1.8 cm(3/4 인치)에 있어야 한다. 불꽃을 60초 동안 적용시키고 제거한다. 불꽃 시간(시간 시료는 계속 연소됨), 연소 길이 및 적하물(drippings)의 타오르는 시간(시간 적하 재료는 계속 연소됨)을 기록해야 한다. 3개의 시험 표본 중 최소치를 시험해야 하며 결과를 평균내어야 한다.

<크립 시험>

폭 2.54 cm 및 길이 15.2 cm의 시료를 2.5 kg의 로울러를 8회 통과시켜 에폭시 코팅된 스테인리스강 패널(미국 워싱턴주 시애틀 소재의 Boeing으로부터 입수가능한 BMS 10-11)로 적층시켰다. 시료를 실온에서 24시간 동안 체류시켰다. 시험 패널을 수평 위치로 장착시키고, 테입 조각을 당겨서 908 g의 중량을 부착시킨다. 테입을 시험 패널로부터 90°로 1시간 동안 당기는 경우, 박리 정면의 수평 이동을 측정한다.

[표 6]

실시에	90° 박리도(N/dm)	크립도(cm)	불꽃 시험
C10	70.5	1.04	12.79 cm의 연소 길이, 연소 적하없음.
18	120.4	1.9	13.3 cm의 연소 길이, 약 8초의 연소 적하.
19	107.5	1.58	15.8 cm의 연소 길이, 5초에 걸쳐 연소 적하가 거의 없음.

난연화된 블럭 공중합체 접착제의 50%를 비-난연화된 REXSi 접착제와 대체하여, 불꽃 시험 성능에 대해 크게 영향을 주지 않으면서도 블렌드의 박리 성능을 상승시켰다. 불꽃-시험 성능을 약간 악화시키지만, 본 발명자들은 50%의 난연제를 제거함으로써 유의하게 발생하는 독성 증기량을 감소시킨다.

<실시예 20 내지 22>

실시예 20 내지 22의 점착 부여된 필름은 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 상이한 유기 중합체를 다양한 비로 함유하였다.

점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분을 우선 분자량 52,900의 폴리디메틸실록산 디아민으로 제조하였고, 완전히 맞물리는 역-회전형 이중 스크류 압출기를 사용하여 34 mm의 10개 레이스트리츠 (Leistritz) 지대의 지대 1로 15.5 g/분의 속도로 첨가하였다. MQ 점착 부여 수지 분말을 18.4 g/분의 속도로 지대 2로 첨가하였다. 디시클로헥실에탄-4,4'-디이소시아네이트를 0.072 g/분의 속도로 개방 지대 6으로 첨가하였고, 이때 공급선은 스크류를 브러싱하였다. 길이 160 mm의 지대 각각의 온도 특징은: 지대 1 = 25°C, 지대 2 = 온도를 조절하지 않음, 지대 3 = 35°C, 지대 4 및 5 = 50°C, 지대 6 = 100°C, 지대 7 = 170°C, 지대 8 내지 10 = 180°C, 및 엔드캡 = 170°C이었다. 스크류 속도는 50 회전/분이었다. 재료를 스트랜드로서 수집하였고 공기 중에서 냉각시켰다.

실시예 20에서, 9 g의 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 34 g의 아크릴계 감압성 접착성 중합체 성분(95 중량%의 이소옥틸아크릴레이트/5 중량%의 아크릴산, 즉 본원에서 참조로서 인용되는 미국 특허 제RE24,906(Ulrich)에 따라 수 에멀전 중합되어 건조됨)을 150°C에서 작동하는 50 g의 브라벤더^{상표} 시그마 블레이드 혼합기로 옮겼다. 성분들을 약 50 rpm으로 3분 동안 혼합하였다. 감압성 필름은 박리 코팅된 종이 시트와 두께 75 μ의 이축 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 사이에 약 1 내지 5 g의 혼합된 조성물을 배치시킴으로써 제조하였다. 이어서, 이것을 152 mm(6 인치) x 152 mm(6 인치)로 측정되는 2개의 강판을 갖는 수력 압반 프레스 내의 2개의 알루미늄판들 사이에 배치시켰다. 138°C(280°F) 및 12초의 체류 시간에서 약 28 Mpa(4,000 psi)를 가하여 두께 약 100 μm(4 밀)의 감압성 접착성 코팅을 제조하였다.

실시예 21 및 22의 점착 부여된 필름은 점착 부여된 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 양 및 중합체 성분 양이 각각 13.5 g/31.5 g 및 18 g/27 g이었던 것을 제외하고는, 실시예 20의 것과 유사한 방식으로 제조하였다.

점착 부여된 필름은 유리예의 180° 박리 점착도를 시험하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[표 7]

실시예	180° 박리 점착도(N/dm)
20	10.4
21	9.7
22	17.2

당업계의 기술자들에게는 본 발명의 다양한 개질 및 방법이 본 발명의 범위 및 정신을 이탈하지 않는다는 것이 명백할 것이며, 본 발명을 예시적 목적만을 위해 본원에 기술한 것으로만 한정해서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리디오르가노실록산 유체를 제외한 1종 이상의 열가소재, 엘라스토머성 열경화재 및 이들의 혼합물, 및 (b) 연질 폴리디오르가노실록산 단위, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위, 임의로는 연질 및 (또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위 및 말단기를 갖는 중합체를 포함하는 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 경질 폴리이소시아네이트 잔기 및 경질 폴리아민 잔기가 폴리디오르가노실록산 우레아 함유성분의 50 중량% 미만을 구성하는 혼합물.

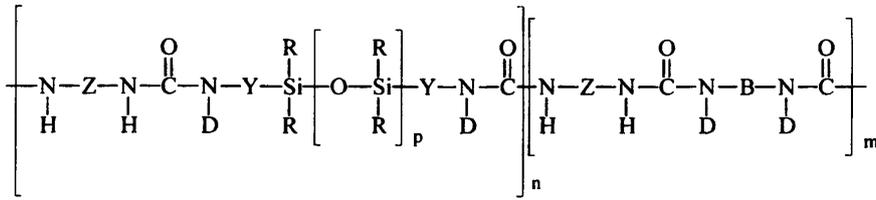
청구항 3

제1항에 있어서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 (a) 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 디아민, 또는 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 디아민과 1종 이상의 유기 폴리아민의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 폴리아민과, (b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물인 것인 혼합물.

청구항 4

제3항에 있어서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 하기 화학식 1의 반복 단위로 표시되는 것인 혼합물.

<화학식 1>



상기 식에서,

R은 각각 독립적으로 트리플루오로알킬 또는 비닐기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 약 1 내지 12의 알킬 잔기; 화학식 $-\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기에서, R^2 는 $-(\text{CH}_2)_b-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ 이며; a는 1, 2 또는 3이며; b는 0, 3 또는 6이며; c는 3, 4 또는 5임)의 비닐 라디칼 또는 고급 알케닐 라디칼; 알킬, 플루오로알킬 및 비닐기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 약 6 내지 12의 시클로알킬 잔기; 또는 알킬, 시클로알킬, 플루오로알킬 및 비닐기에 의해 치환될 수 있는 아릴 잔기이거나, 또는

R은 퍼플루오로알킬기, 불소 함유 기 또는 퍼플루오로에테르 함유 기이며;

Z는 각각 탄소수 약 6 내지 20의 아릴렌 라디칼 또는 아르알킬렌 라디칼, 또는 탄소수 약 6 내지 20의 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼인 다가 라디칼이며;

Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 라디칼, 또는 탄소수 6 내지 20의 아르알킬렌 라디칼 또는 아릴렌 라디칼인 다가 라디칼이며;

D는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼, 페닐, 및 B 또는 Y를 포함하는 한 구조를 완성하여 헤테로사이클을 형성하는 라디칼로 이루어지는 군으로부터 선택되며;

B는 알킬렌, 아르알킬렌, 시클로알킬렌, 페닐렌, 폴리알킬렌 옥사이드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 다가 라디칼이며;

m은 0 내지 약 1,000인 수이며;

n은 1 이상인 수이며;

p는 약 5 이상인 수이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분의 R 잔기의 50% 이상이 메틸 라디칼이며, 나머지는 1가 알킬 또는 치환된 알킬 라디칼, 알케닐렌 라디칼, 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐 라디칼인 혼합물.

청구항 6

제4항에 있어서, Z가 2,6-톨릴렌, 4,4'-메틸렌디페닐렌, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌, 테트라메틸-m-크실릴렌, 4,4'-메틸렌디시클로헥실렌, 3,5,5-트리메틸-3-메틸렌시클로헥실렌, 1,6-헥사메틸렌 또는 1,4-시클로헥실렌인 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분이 연질 폴리디오르가노실록산 단위; 폴리이소시아네이트 - $-\text{NCO}$ 기이며, 우레아 결합을 통해 폴리아민 잔기 또는 폴리디오르가노실록산 잔기와 결합되는 경질 폴리이소시아네이트 잔기 단위; 임의로는, 폴리아민 - $-\text{NH}_2$ 기인 연질 및(또는) 경질 유기 폴리아민 잔기 단위; 및 비-관능성 말단 캡핑(endcapping)기 또는 관능성 말단 캡핑기인 말단기를 포함하는 것인 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 1종 이상의 점착 부여 물질을 추가로 포함하는 혼합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 점착 부여 물질이 규산염 수지 또는 유기 점착 부여제인 혼합물.

청구항 10

강도를 갖는 1종 이상의 기재, 및 그 기재에 고정된 제8항에 따른 점착 부여 조성물을 포함하는 1층 이상의 층을 포함하는 진동 감폭 속박형 층 구조물.

청구항 11

제8항에 따른 조성물이 코팅된 가요성 기재를 포함하는 진동 감폭 복합재.

청구항 12

각각의 표면적이 또다른 경질 부재의 넓은 표면적과 근사하게 넓으며, 각각이 서로 밀접하게 이격된 2개 이상의 경질 부재, 및 밀접하게 이격된 경질 부재들 사이에 함유되어 부재에 부착된 제8항에 따른 점착 부여 조성물을 포함하는 양방향 진동 감폭 속박형 층 구조물.

청구항 13

가요성 기재를 포함하며 그 위에 제8항에 따른 점착 부여 조성물이 코팅되어 있는 감압성 점착제 코팅된 제품.

청구항 14

비점착성의 한 표면 및 점착성의 한 표면을 갖는, 제1항에 따른 조성물로 제조된 층을 포함하는 감압성 점착성 제품.

청구항 15

가요성 기재를 포함하며 그 위에 제1항에 따른 조성물이 코팅되어 있는 박리 코팅된 제품.

청구항 16

(a) 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 1종 이상의 유기 중합체를 용기에 연속적으로 제공하는 단계,

(b) 성분들을 혼합하여 혼합물을 형성시키는 단계, 및

(c) 혼합물을 용기로부터 이송하는 단계

를 포함하는, 유기 중합체 및 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체를 포함하는 혼합물의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 혼합 단계를 실질적인 무용매 조건 하에 수행하는 방법.

청구항 18

(a) 1종 이상의 폴리이소시아네이트와, 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민 또는 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민과 1종 이상의 유기 아민의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 성분; 및 아민 관능기 또는 이소시아네이트 관능기와 비반응성인 1종 이상의 유기 중합체를 반응기에 연속적으로 제공하는 단계,

(b) 성분들을 혼합하는 단계,

(c) 반응 성분들을 반응시켜 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체를 형성시키는 단계, 및

(d) 혼합물을 반응기로부터 이송하는 단계

를 포함하는, 유기 중합체 및 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 공중합체를 포함하는 혼합물의 제조 방법.

청구항 19

(a) 1종 이상의 유기 중합체, 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 우레아 함유 성분 및 1종 이상의 점착 부여 물질을 용기에 연속적으로 제공하는 단계,

(b) 성분들을 혼합하여 감압성 점착제를 형성시키는 단계, 및

(c) 점착제를 용기로부터 이송하여 성막 중합성 수지를 감압성 점착제와 동시에 압출시키는 단계

를 포함하는 감압성 점착 테이프의 제조 방법.

청구항 20

(a) 1종 이상의 폴리이소시아네이트와, 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민 또는 1종 이상의 폴리디오르가노실록산 아민과 1종 이상의 유기 아민의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 성분; 아민 관능기 또는 이소시아네이트 관능기와 비반응성인 1종 이상의 유기 중합체; 및 1종 이상의 점착 부여 물질을 반응기에 연속적으로 제공하는 단계,

(b) 성분들을 혼합하는 단계,

(c) 반응 성분들을 반응시켜 폴리디오르가노실록산 우레아 세그먼트된 공중합체를 형성시키는 단계, 및

(d) 감압성 점착제를 반응기로부터 이송하여 성막 중합성 수지를 감압성 점과 동시에 압출시키는 단계

를 포함하는 감압성 점착 테이프의 제조 방법.

청구항 21

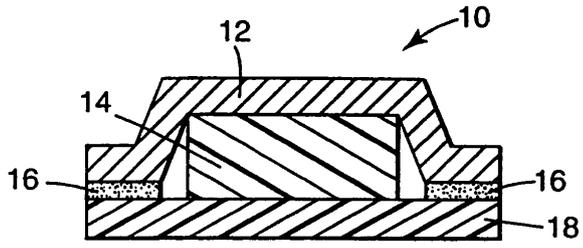
제16항의 방법으로 제조한 제1항의 혼합물.

청구항 22

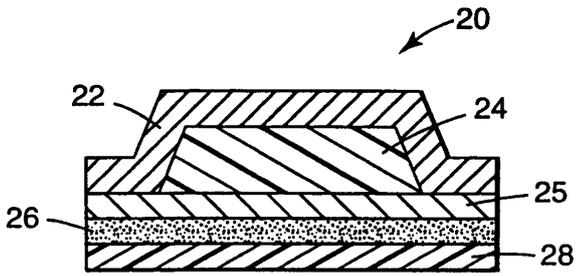
제18항의 방법으로 제조한 제1항의 혼합물.

도면

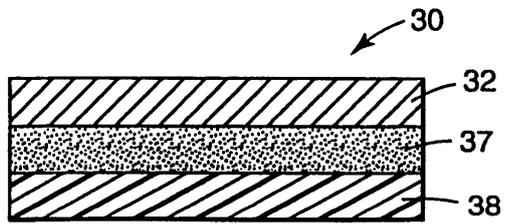
도면1



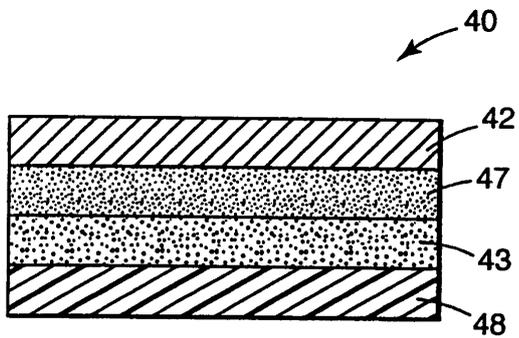
도면2



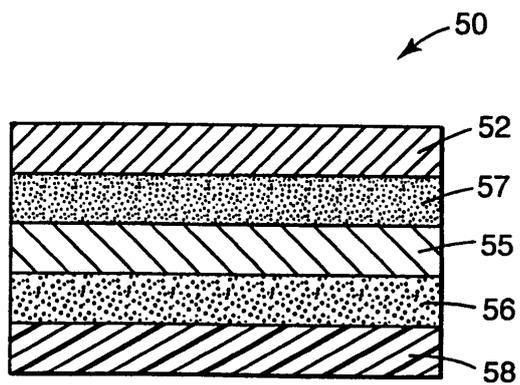
도면3



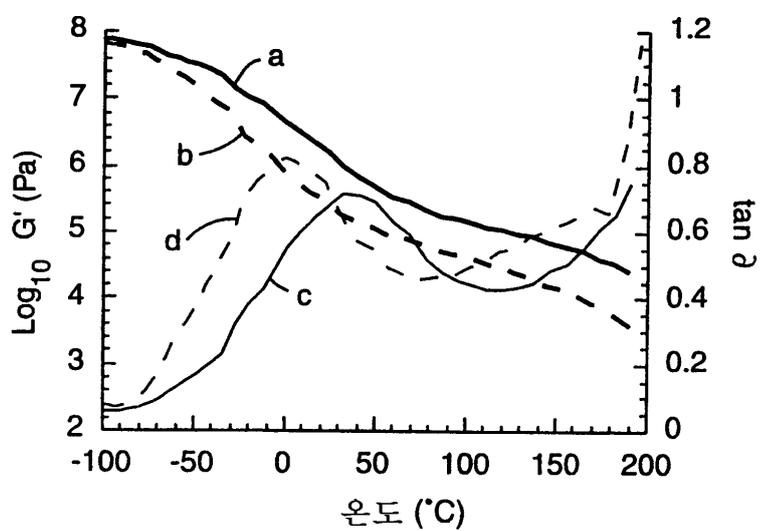
도면4



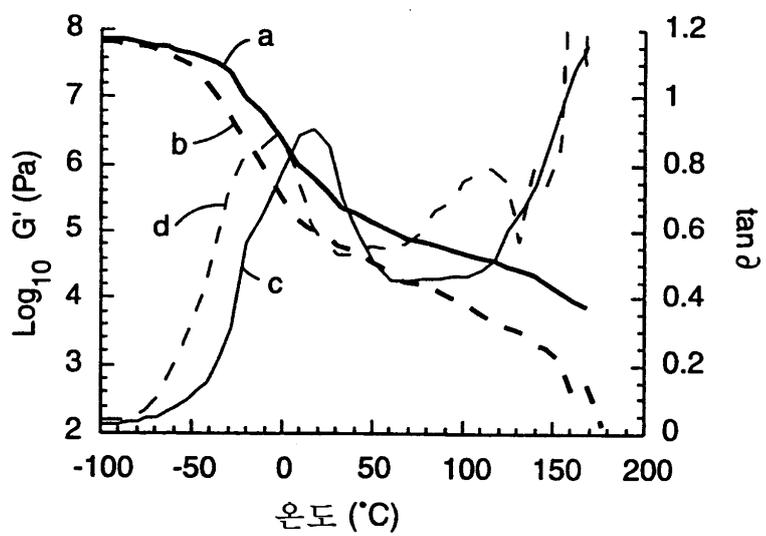
도면5



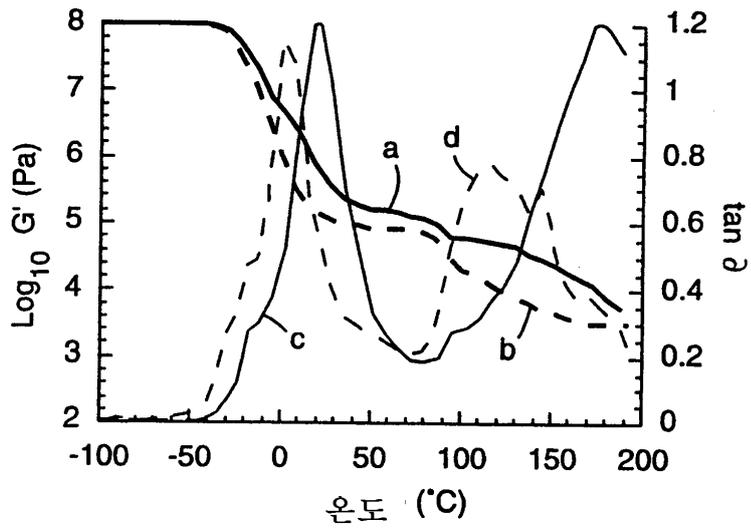
도면6



도면7



도면8



도면9

