



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0115728
(43) 공개일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/38 (2006.01) *C08G 77/04* (2006.01)
C08G 77/455 (2006.01) *C08G 77/54* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *C08J 7/12* (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01) *C09J 183/14* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 77/38 (2013.01)
C08G 77/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7026172

(22) 출원일자(국제) 2017년02월23일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/019014

(87) 국제공개번호 WO 2017/147229
 국제공개일자 2017년08월31일

(30) 우선권주장
 62/299,221 2016년02월24일 미국(US)

(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
 험펠 폴 이
 미국 55082 미네소타주 스텔워터 오리올 애버뉴
 노쓰 1930

(74) 대리인
 서면 오드리 에이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 자외광을 사용한 실록산 폴리옥사미드 공중합체의 개질

(57) 요 약

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행하는 단계를 포함하는, 중합체 조성물을 개질시키는 방법. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 추가 성분을 포함할 수 있고, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 용품에 포함될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/455 (2013.01)

C08G 77/54 (2013.01)

C08J 7/04 (2013.01)

C08J 7/123 (2013.01)

C08L 83/00 (2013.01)

C09J 183/14 (2013.01)

Y02P 20/582 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계; 및

중합체 조성물을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합(de-polymerization)을 수행하는 단계를 포함하는, 중합체 조성물을 개질시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 조성물이 적어도 하나의 중합체 층을 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 중합체 층이 그 위에 배치되는 기재를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 층이 감압 접착제를 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제 층의 적어도 일부의 탈중합이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 일부를 비감압성이 되게 하는, 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 중합체 층이 이형 층(release layer)을 포함하는, 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 중합체 층이 중합체 코팅 층을 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 중합체 코팅 층이 접착 부여 수지(tackifying resin), 가소화 수지(plasticizing resin), 충전제, 미세입자, 나노입자, 안료, 염료, 열 전달 입자, 자기 전달 입자, 안정화제, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 층이 비접착성 가교결합 중합체 층을 포함하며, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 일부를 접착성이 되게 하는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합체 층을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행하는 단계가 중합체 층의 개별 부분의 선택적 노출을 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 중합체 조성물이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적어도 하나의 다른 중합체 재료를 포함하는 복합 조성물을 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 중합체 조성물이 독립형(free standing) 3차원 용품을 포함하는, 방법.

청구항 13

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체; 및

B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 반응 생성물이 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출되기 전에 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체에 존재하지 않은 실라놀 작용기를 포함하는, 조성물.

청구항 15

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체; 및

B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물을 포함하는 용품으로서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 탈중합에 의해 개질되는, 용품.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 용품이 다성분(multi-component) 용품, 복합 용품 또는 이들의 조합을 형성하기 위해 적어도 하나의 추가 성분을 추가로 포함하는, 용품.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 용품이

제1 주 표면(major surface) 및 제2 주 표면을 갖는 제1 기재(substrate); 및

제1 기재의 제1 주 표면에 배치되는 개질된 중합체 층을 포함하는 다성분 용품을 포함하며, 개질된 중합체 층은 개질된 중합체 조성물을 포함하는, 용품.

청구항 18

제17항에 있어서, 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 제2 기재를 추가로 포함하며, 제2 기재의 제2 주 표면은 개질된 중합체 층과 접촉하는, 용품.

청구항 19

제18항에 있어서, 제1 기재를 중합체 층이 개질될 때까지 개질된 중합체 층으로부터 제거할 수 없는, 용품.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 용품은

개질된 중합체 조성물; 및

적어도 하나의 추가의 공중합체를 포함하는 복합 용품을 포함하며,

개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선 노출에 의해 적어도 부분적으로 탈중합되는, 용품.

청구항 21

제20항에 있어서, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 복합 용품으로부터 적어도 부분적으로 제거할 수 있는, 용품.

청구항 22

제20항에 있어서, 복합 용품이 독립형 3차원 용품인, 용품.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 자외광을 사용한 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 개질 방법뿐만 아니라 이러한 개질된 공중합체를 사용하여 제조된 용품이 개시되어 있다.
- [0002] 기술분야
- [0003] 실록산 중합체는 실록산 결합의 물리적 특징 및 화학적 특징으로부터 주로 유래되는 독특한 특성을 갖는다. 이들 특성은 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, 내자외광성, 낮은 표면 에너지 및 소수성, 다수의 기체에 대한 높은 투과성 및 생체적합성을 포함한다. 그러나, 실록산 중합체에는 흔히 인장 강도가 부족하다.
- [0004] 실록산 중합체의 낮은 인장 강도는 블록 공중합체의 형성에 의해 개선될 수 있다. 일부 블록 공중합체는 "연질(soft)" 실록산 중합체 블록 또는 세그먼트 및 임의의 다양한 "경질(hard)" 블록 또는 세그먼트를 함유한다. 폴리다이오가노실록산 폴리아미드 및 폴리다이오가노실록산 폴리우레아는 예시적인 블록 공중합체이다.
- [0005] 폴리다이오가노실록산 폴리아미드는 아미노 말단 실리콘파, 단쇄 다이카르복실산파의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 대안적으로, 이들 공중합체는 카르복시 말단 실리콘파, 단쇄 다이아민파의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 폴리다이오가노실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 및 폴리아미드는 현저히 상이한 용해도 파라미터를 종종 갖기 때문에, 특히 더욱 큰 동족체의 폴리오가노실록산 세그먼트를 이용하여 높은 중합도를 초래하는, 실록산계 폴리아미드 제조를 위한 반응 조건을 찾아내는 것은 어려울 수 있다. 다수의 공지된 실록산계 폴리아미드 공중합체는 폴리다이오가노실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산)의 상대적으로 짧은 세그먼트, 예를 들어 약 30개 이하의 다이오가노실록시 (예를 들어, 다이메틸실록시) 단위를 갖는 세그먼트를 함유하거나, 당해 공중합체 중 폴리다이오가노실록산 세그먼트의 양이 상대적으로 적다. 즉, 생성된 공중합체 중 폴리다이오가노실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 연성 세그먼트의 분율 (즉, 중량을 기준으로 한 양)이 작은 경향이 있다.
- [0006] 폴리다이오가노실록산 폴리우레아는 또 다른 유형의 블록 공중합체이다. 이들 블록 공중합체가 다수의 바람직한 특징들을 갖지만, 이들 중 일부는 승온, 예를 들어 250°C 이상으로 처리될 때 분해되는 경향이 있다.

발명의 내용

- [0007] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 자외광으로 개질시키는 방법, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 이러한 개질된 공중합체를 사용하여 제조된 용품이 본 명세서에 개시되어 있다.
- [0008] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계 및 중합체 조성물을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합(de-polymerization)을 수행하는 단계를 포함하는, 중합체 조성물을 개질시키는 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물이 또한 개시되어 있다.
- [0010] 추가로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물을 포함하는 용품이 개시되어 있으며, 이때 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 탈중합에 의해 개질된다. 용품은 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체만을 포함할 수 있거나, 용품은 추가 성분, 예컨대 기재, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 블렌딩된 제제 등을 포함할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 중합체 재료는 현대 산업에서 널리 보급되었으며, 광범위한 제품 및 응용에서 널리 사용되어 왔다. 중합체의 한 가지 문제는 일단 형성되면 중합체를 개질하는 것이 매우 어려울 수 있다는 것이다. 이는 환경 안정성이 요구되거나 필요한 경우에는 좋고 필요한 특징이지만, 다른 경우에는 현저한 단점일 수 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 부품 또는 다른 중합체 용품이 제조되어 어떤 식으로든 결함이 있는 것으로 판명된 경우, 용품을 종종 폐기할 수 밖에 없다. 일부 유형의 재료, 예컨대 열가소성 재료는 다시 가열되어 재형성될 수 있지만, 다른 유형의 재료, 예컨대 가교결합 재료 및 탄성중합체 재료는 일반적으로 가열되어 재형성될 수 없다.

- [0012] 결합이 있는 중합체 재료의 재가공 외에도, 중합체를 형성한 후에 쉽게 개질할 수 있는 것이 바람직할 수 있는 많은 다른 응용이 존재한다. 예를 들어, 접착제 분야에서 접착 용품의 분해를 허용하기 위해 접착제의 접착 특성을 "끄는(turn off)" 것이 바람직할 수 있는 많은 응용이 존재한다. 많은 예 중에는 용품이 떨어지거나 훼손되지 않도록 강하게 접착되기를 원하지만, 이를 제거하기를 원할 때는 라벨 또는 그래픽 용품이 쉽게 제거될 수 있도록 접착제를 비활성화할 수 있는 것이 바람직할 수 있는 라벨 및 그래픽 용품이 있다.
- [0013] 광범위하게 사용되는 중합체 재료의 하나의 유형은 실록산 중합체이다. 실록산 중합체의 또 다른 용어는 실리콘이며, 용어는 본 발명의 개시 내용에서 상호 교환 가능하게 사용될 수 있다.
- [0014] 실록산 중합체는 실록산 결합의 물리적 특징 및 화학적 특징으로부터 주로 유래되는 독특한 특성을 갖는다. 이들 특성은 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, 내자외선성, 낮은 표면 에너지 및 소수성, 다수의 기체에 대한 높은 투과성 및 생체적합성을 포함한다. 그러나, 실록산 중합체에는 종종 인장 강도가 부족하다.
- [0015] 실록산 중합체의 낮은 인장 강도는 블록 공중합체의 형성에 의해 개선될 수 있다. 일부 블록 공중합체는 "연질(soft)" 실록산 중합체 블록 또는 세그먼트 및 임의의 다양한 "경질(hard)" 블록 또는 세그먼트를 함유한다. 폴리다이오가노실록산 폴리아미드 및 폴리다이오가노실록산 폴리우레아는 예시적인 블록 공중합체이다.
- [0016] 최근에 새로운 유형의 실록산 중합체인 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드가 개발되었다. 이러한 재료는 옥사미드 결합이 열적으로 매우 안정하다는 부가적인 이점과 함께 실록산 중합체의 많은 바람직한 특성을 보유한다. 이러한 향상된 열 안정성은, 예를 들어 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 열화 없이 보다 높은 온도에서 열처리될 수 있게 하여, 이러한 중합체가 이전 부류의 실록산 중합체보다 높은 온도에서 압출될 수 있게 한다.
- [0017] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체는 높은 열 안정성 및 환경 안정성을 가지지만, 옥사미드 결합은 B 스펙트럼 범위 이하의 파장에서 자외선을 흡수한다는 것이 밝혀졌다 UV 방사선의 흡수시, 옥사미드 결합이 파괴되어, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체의 탈중합이 일어난다. 이는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체를 개질시키는 방법을 가능하게 한다. 개질은 선택적으로, 즉 중합체의 일부만을 개질시키거나, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체 벌크 전체를 개질시킴으로써 수행될 수 있다. 추가로, 많은 재료가 B 스펙트럼 범위 이하의 파장에서 자외선을 흡수하지 않기 때문에, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체를 함유하는 복합 용품이 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체만으로 개질될 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체를 개질시키는 방법, 개질된 중합체 조성물 및 개질된 중합체 조성물을 함유하는 용품이 개시되어 있다.
- [0018] 단수형 용어("a", "an" 및 "the")는 기술되어 있는 요소 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0019] 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 탄화수소인 알켄의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알케닐은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 알케닐은 2 내지 18개, 2 내지 12개, 2 내지 10개, 4 내지 10개, 4 내지 8개, 2 내지 8개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 예시적인 알케닐 기에는 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐이 포함된다.
- [0020] 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸 및 에틸헥실이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0021] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 또는 더욱 고차 가수의 기를 지칭한다. 알킬렌은 직쇄형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬렌은 종종 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌은 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 상에 있을 수 있거나 (즉, 알킬리덴), 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.
- [0022] 용어 "알콕시"는 R이 알킬기인 화학식 -OR의 1가 기를 지칭한다.
- [0023] 용어 "알콕시카르보닐"은 화학식 -(CO)OR의 1가 기를 지칭하며, 이때 R은 알킬기이고, (CO)는 탄소가 산소에 이

중 결합으로 부착된 카르보닐 기를 나타낸다.

[0024] 용어 "아르알킬"은 화학식 $-R^a-Ar$ 의 1가 기를 지칭하며, 이때 R^a 는 알킬렌이고, Ar 은 아릴 기이다. 즉, 아르알킬은 아릴이 치환된 알킬이다.

[0025] 용어 "아르알킬렌"은 화학식 $-R^a-Ar^a$ 의 2가 또는 더욱 고차 가수의 기를 지칭하며, 이때 R^a 는 알킬렌이고, Ar^a 는 아릴렌이다 (즉, 알킬렌은 아릴렌에 결합됨).

[0026] 용어 "아릴"은 방향족이고 탄소환식인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 방향족 고리에 연결되거나 융합된 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 다른 고리 구조는 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페닐레닐 및 플루오레닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0027] 용어 "아릴렌"은 탄소환식이고 방향족인 2가 또는 더욱 고차 가수의 기를 지칭한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 또는 이들의 조합인 1 내지 5개의 고리를 갖는다. 다른 고리는 방향족, 비방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌 기는 5개 이하의 고리, 4개 이하의 고리, 3개 이하의 고리, 2개 이하의 고리 또는 1개의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.

[0028] 용어 "아릴옥시"는 화학식 $-OAr$ 의 1가 기를 지칭하며, 이때 Ar 은 아릴 기이다.

[0029] 용어 "카르보닐"은 화학식 $-(CO)-$ 의 2가 기를 지칭하며, 이때 탄소 원자는 산소 원자에 이중 결합으로 부착된다.

[0030] 용어 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도를 지칭한다.

[0031] 용어 "할로알킬"은 적어도 하나의 수소 원자가 할로로 대체된 알킬을 지칭한다. 일부 할로알킬 기는 플루오로 알킬 기, 클로로알킬 기 또는 브로모알킬 기이다.

[0032] 용어 "헤테로알킬렌"은 티오, 옥시 또는 $-NR-$ (이때 R 은 알킬을 나타냄)에 의해 연결된 2개 이상의 알킬렌 기를 포함하는 2가 또는 더욱 고차 가수의 기를 지칭한다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 최대 60개의 탄소 원자 및 최대 15개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로알킬렌은 최대 50개의 탄소 원자, 최대 40개의 탄소 원자, 최대 30개의 탄소 원자, 최대 20개의 탄소 원자 또는 최대 10개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 헤테로알킬렌은 헤테로원자가 산소인 폴리알킬렌 옥사이드이다.

[0033] 용어 "옥살릴"은 화학식 $-(CO)-(CO)-$ 의 2가 기를 지칭하며, 이때 각각의 (CO) 는 카르보닐 기를 나타낸다.

[0034] 용어 "옥살릴아미노" 및 "아미녹살릴"은 화학식 $-(CO)-(CO)-NH-$ 의 2가 기를 지칭하도록 상호 교환가능하게 사용되며, 이때 각각의 (CO) 는 카르보닐을 나타낸다.

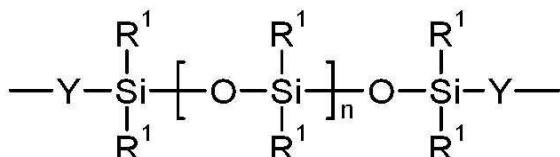
[0035] 용어 "아미녹살릴아미노"는 화학식

[0036] $-NH-(CO)-(CO)-NR^d$ 의 2가 기를 지칭하며, 이때 각각의 (CO) 는 카르보닐 기를 나타내고, R^d 는 수소, 알킬이거나, 이들 둘 모두가 부착된 질소 원자와 함께 헤테로사이클릭 기의 일부이다. 대부분의 실시 형태에서, R^d 는 수소 또는 알킬이다. 많은 실시 형태에서, R^d 는 수소이다.

[0037] 용어 "중합체" 및 "중합체 재료"는 하나의 단량체로부터 제조되는 재료, 예를 들어 단일중합체, 또는 둘 이상의 단량체로부터 제조되는 재료, 예를 들어 공중합체 또는 삼원공중합체 등 둘 모두를 지칭한다. 마찬가지로, 용어 "중합하다"는 단일중합체, 공중합체 또는 삼원공중합체 등일 수 있는 중합체 재료의 제조 방법을 지칭한다. 용어 "공중합체" 및 "공중합체 재료"는 적어도 2종의 단량체로부터 제조되는 중합체 재료를 지칭한다.

[0038] 전술한 바와 같이, 용어 "실록산" 및 "실리콘"은 상호 교환가능하게 사용되며, 실록산 단위를 함유하는 중합체 또는 중합체 전구체를 지칭한다. 실록산 단위는 다이알킬 또는 다이아릴 실록산 ($-SiR_2O-$) 반복 단위를 지칭한다.

[0039] 용어 "폴리다이오가노실록산"은 하기 화학식의 2가 세그먼트를 지칭하며:



[0040]

[0041] 상기 식에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이며; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이고; 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이다.

[0042]

용어 "실온" 및 "주위 온도"는 상호 교환가능하게 사용되며, 20°C 내지 25°C의 범위의 온도를 의미한다.

[0043]

용어 "Tg" 및 "유리 전이 온도"는 상호 교환가능하게 사용된다. 측정되는 경우, 달리 지시되지 않는 한, Tg 값은 10°C/분의 스캔 속도로 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 결정된다. 당업자에게 잘 이해되는 바와 같이, 공중합체의 Tg 값은 전형적으로 측정되지 않고, 단량체 공급처에 의해 제공되는 단량체 Tg 값을 사용하여, 잘 알려진 폭스 식(Fox Equation)을 사용하여 계산된다.

[0044]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "접착제"는 2개의 피착물을 함께 접착시키는 데 유용한 중합체 조성물을 지칭한다. 접착제의 예에는 열활성화(heat activated) 접착제 및 감압 접착제가 있다.

[0045]

열 활성화 접착제는 실온에서는 비접착성이지만, 승온에서는 접착성으로 되어 기재에 접합될 수 있다. 이를 접착제는 대개 실온보다 높은 유리 전이 온도 (Tg) 또는 융점 (Tm)을 갖는다. 온도가 Tg 또는 Tm보다 높게 상승하면, 저장 모듈러스가 보통 감소하고 접착제는 접착성으로 된다.

[0046]

감압 접착제 조성물은 실온에서 하기를 포함하는 특성을 보유하는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하고 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력(finger pressure) 이하의 압력에 의한 접착성, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. 감압 접착제로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력 및 전단 유지력의 원하는 균형을 가져오는 데 필요한 접착성 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체이다. 특성의 적절한 균형을 달성하는 것은 간단한 과정이 아니다.

[0047]

달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 설명된 수치는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 사용하여 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.

[0048]

중합체 조성물을 개질시키는 방법이 본 명세서에 개시되어 있다. 이러한 방법은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계 및 주위 조건 하에 중합체 층을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행하는 단계를 포함한다.

[0049]

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체 조성물은 층의 형태일 수 있거나, 3차원 구조의 형태일 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체 조성물은 단독 중합체 조성물일 수 있거나, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중합체 조성물은 복합 조성물의 일부일 수 있다. 예를 들어, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 다양한 기재, 표면을 포함할 수 있는 용품의 일부일 수 있고, 중합체 및 비중합체 재료를 포함할 수 있다.

[0050]

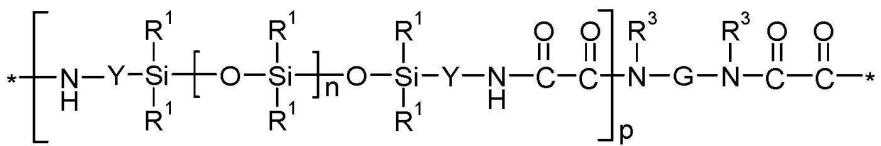
일부 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 $(\text{AB})_n$ 유형의 것인 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체이며, (a) 1차 또는 2차 아미노 기를 갖는 다이아민과, (b) 적어도 하나의 폴리다이오가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 옥살릴아미노 기를 갖는 전구체와의 축합 반응 생성물이다. 상기 공중합체는 폴리실록산의 다수의 바람직한 특징, 예를 들어 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, B 스펙트럼 범위 이하의 자외선에 대한 저항성, 낮은 표면 에너지 및 소수성과, 다수의 기체에 대한 높은 투과성을 갖는다. 게다가, 상기 공중합체는 폴리실록산에 비하여 향상된 기계적 강도 및 탄성중합체 특성을 가질 수 있다. 상기 공중합체 중 적어도 일부는 광학적으로 투명하거나, 굴절률이 낮거나, 광학적으로 투명하면서 굴절률이 낮다.

[0051]

일부 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체는 하기 화학식 (I)의 반복 단위를 적어

도 2개 함유하는 선형 공중합체이다:

[화학식 (I)]



이러한 화학식에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이다. 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이며, 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 기 G는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민에서 $-NHR^3$ 기를 뺀 것과 같은 잔기 단위인 2가 기이다. 기 R^3 는 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, R^3 는 G와 함께 그리고 이를 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 혼테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$ 은 피페라진 등임). 각각의 별표(*)는, 예를 들어 화학식 (I)의 다른 반복 단위와 같은 공중합체의 다른 기로의 반복 단위의 접착 부위를 나타낸다.

화학식 (I)에서 R^1 에 적합한 알킬 기는 전형적으로 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n -프로필, n -부틸 및 아이소부틸이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. R^1 에 적합한 할로알킬 기는 종종 상응하는 알킬 기의 수소 원자 중 일부만이 할로겐으로 대체되어 있다. 예시적인 할로알킬 기에는 1 내지 3개의 할로 원자 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 클로로알킬 및 플루오로알킬 기가 포함된다. R^1 에 적합한 알케닐 기는 종종 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알케닐 기는 종종 2 내지 8개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 예를 들어 에테닐, n -프로페닐 및 n -부테닐이다. R^1 에 적합한 아릴 기는 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 페닐은 예시적인 아릴 기이다. 아릴 기는 비치환되거나 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬), 알콕시 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시) 또는 할로 (예를 들어, 클로로, 브로모 또는 플루오로)로 치환될 수 있다. R^1 에 적합한 아르알킬 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬 기에서, 아릴 기는 페닐이며, 알킬렌 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다 (즉, 아르알킬의 구조는 알킬렌이 페닐 기에 결합된 알킬렌-페닐임).

화학식 (I)의 일부 반복 단위에서, R^1 기의 50% 이상이 메틸이다. 예를 들어, R^1 기의 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 98% 이상 또는 99% 이상이 메틸일 수 있다. 나머지 R^1 기는 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로부터 선택될 수 있다.

화학식 (I)에서, 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등이 포함된다. 적합한 아르알킬렌기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기에서, 아릴렌 부분은 페닐렌이다. 즉, 2가 아르알킬렌기는 페닐렌-알킬렌이며, 이때 페닐렌은 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된다. 기 Y와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌 및 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 단일 알킬렌에 결합된 단일 아르알킬렌(예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

화학식 (I)에서 각각의 하첨자 n 은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n 은 1000 이하, 500 이하, 400 이하, 300 이하, 200 이하, 100 이하, 80 이하, 60 이하, 40 이하, 20 이하 또는 10 이하의 정

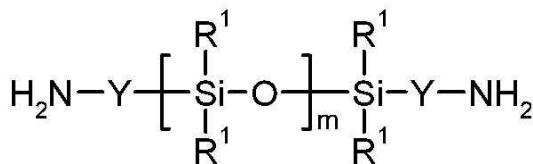
수일 수 있다. n 값은 종종 1 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상 또는 40 이상이다. 예를 들어, 아래첨자 n 은 40 내지 1500, 0 내지 1000, 40 내지 1000, 0 내지 500, 1 내지 500, 40 내지 500, 1 내지 400, 1 내지 300, 1 내지 200, 1 내지 100, 1 내지 80, 1 내지 40 또는 1 내지 20의 범위일 수 있다.

[0059] 하첨자 p 는 1 내지 10의 정수이다. 예를 들어, p 값은 종종 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하의 정수이다. p 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다.

[0060] 화학식 (I)에서 기 G 는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민 화합물에서 2개의 아미노기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 같은 잔기 단위이다. 다이아민은 1차 또는 2차 아미노 기를 가질 수 있다. 기 R^3 는 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, R^3 는 G 와 함께 그리고 이들 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$ 는 피페라진임). 대부분의 실시 형태에서, R^3 는 수소 또는 알킬이다. 다수의 실시 형태에서, 다이아민의 두 아미노 기 모두는 1차 아미노 기이고 (즉, R^3 기 모두는 수소임) 다이아민은 화학식 $H_2N-G-NH_2$ 를 갖는다.

[0061] 일부 실시 형태에서, G 는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오가노실록산, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌은 종종 2 내지 10개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 헤테로알킬렌은 종종 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 적어도 2개의 에틸렌 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌, 적어도 2개의 프로필렌 단위를 갖는 폴리옥시프로필렌, 또는 이들의 공중합체이다. 적합한 폴리다이오가노실록산은 하기 기재된 폴리다이오가노실록산 다이아민에서 2개의 아미노 기를 뺀 것을 포함한다. 예시적인 폴리다이오가노실록산은 알킬렌 Y 기를 갖는 폴리다이메틸실록산을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 포함한다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기는 페닐렌이 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된 페닐렌-알킬렌이다. 기 G 와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤�테로알킬렌, 폴리다이오가노실록산, 아릴렌 및 아르알킬렌으로부터 선택되는 둘 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 알킬렌에 결합된 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0062] 일부 특정 실시 형태에서, G 는 하기 화학식의 폴리다이오가노실록산 다이아민으로부터 제조되는 폴리다이오가노실록산이며:



[0063]

[0064] 상기 식에서, 기 R^1 및 Y 는 상술한 바와 같고, 하첨자 m 은 1 초과의 정수이며, G 는 다이아민에서 2개의 $-NH_2$ 기를 뺀 것이다. 예시적인 폴리다이오가노실록산은 알킬렌 Y 기를 갖는 폴리다이메틸실록산을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0065] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드에는 화학식 $-R^a-(CO)-NH-$ (상기 식에서, R^a 는 알킬렌임)를 갖는 기가 부재하는 경향이 있다.

[0066] 공중합체 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노 기 모두는 옥살릴아미노 기 (즉, $-(CO)-(CO)-NH-$ 기)의 일부이다. 즉, 공중합체 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐 기는 다른 카르보닐 기에 결합되며, 옥살릴 기의 일부이다. 더욱 구체적으로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드는 복수의 아미노살릴아미노 기를 갖는다.

[0067] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드는 선형, 블록 공중합체이며, 탄성중합체 재료일 수 있다. 취성 고체 또는 경질 플라스틱으로서 일반적으로 제형화되는 다수의 알려진 폴리다이오가노실록산 폴리아미드와는 달리, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드는 공중합체의 중량을 기준으로 50 wt% 초과의 폴리다이오가노실록산 세그먼트를

포함하도록 제형화될 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중 다이오가노실록산의 wt%는, 더 큰 분자량의 폴리다이오가노실록산 세그먼트를 사용하여 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중에 60 wt% 초과, 70 wt% 초과, 80 wt% 초과, 90 wt% 초과, 95 wt% 초과 또는 98 wt% 초과의 폴리다이오가노실록산 세그먼트를 제공함으로써 증가시킬 수 있다. 더 많은 양의 폴리다이오가노실록산을 사용하여 합리적인 강도는 유지하면서 더 낮은 모듈러스를 갖는 탄성중합체 재료를 제조할 수 있다.

재료의 눈에 띄는 열화없이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 중 일부를 최대 200°C, 최대 225°C, 최대 250°C, 최대 275°C 또는 최대 300°C의 온도로 가열할 수 있다. 예를 들어, 공기의 존재 하에 열중량 측정 분석기에서 가열될 때, 공중합체는 20°C 내지 약 350°C의 범위에서 1분 당 50°C의 속도로 스캔할 때 10 wt% 미만의 손실을 갖는다. 게다가, 공중합체를 종종 냉각 시에 기계적 강도의 검출가능한 손실이 없는 것에 의해 알 수 있는 바와 같이 명백한 열화없이 공기 중에서 1시간 동안 250°C와 같은 온도에서 가열할 수 있다.

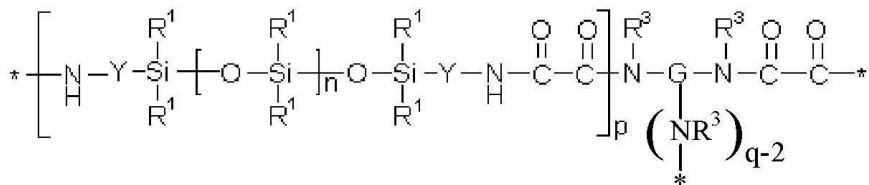
화학식 (I)의 공중합체 재료는 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 인간의 눈에 투명한 재료를 지칭한다. 흔히, 광학적으로 투명한 공중합체 재료는 400 nm 내지 700 nm의 파장 범위에서 광 투과율(luminous transmission)이 약 90% 이상이며, 탁도(haze)가 약 2% 미만이고, 불투명도가 약 1% 미만이다. 광 투과율 및 탁도 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-95의 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

게다가, 화학식 (I)의 공중합체 재료는 굴절률이 작을 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "굴절률"은 재료(예를 들어, 공중합체 재료)의 절대 굴절률을 지칭하며, 자유 공간에서의 전자기 방사의 속도 대 관심 있는 재료에서의 전자기 방사의 속도의 비이다. 전자기 방사는 백색광이다. 굴절률은, 예를 들어 펜실베니아주 피츠버그 소재의 피셔 인스트루먼츠(Fisher Instruments)로부터 구매 가능한 아베(Abbe) 굴절계를 사용하여 측정된다. 굴절률의 측정치는, 어느 정도까지는 사용되는 특정 굴절계에 의존적일 수 있다. 상기 공중합체 재료는 일반적으로 굴절률이 약 1.41 내지 약 1.50의 범위이다.

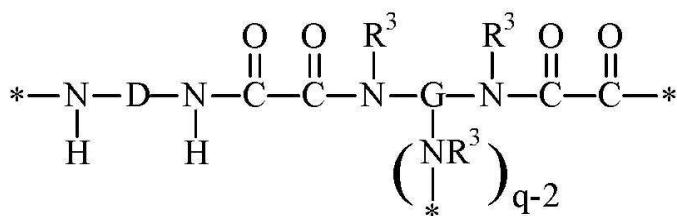
이러한 공중합체의 제조가, 예를 들어 미국 특히 제7,501,184호, 제7,883,652호, 제8,586,668호, 제8,853,323호 및 제9,206,290호에 기재되어 있다.

본 발명의 다른 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체는 하기 화학식 (II)의 적어도 하나의 반복 단위 및 화학식 (III)의 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 비선형 공중합체이다:

[화학식 (II)]



[화학식 (III)]



이러한 화학식에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이다. G 는 화학식 $G(NHR^3)_q$ 에서 $q - NHR^3$ 기를 뺀 것과 같은 q -가 잔기 단위이며, q 는 2 이상의 정수이다. 소정 실시 형태에서, q 는, 예를 들어 2, 3 또는 4일 수 있다. 기 R^3 는 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, R^3 는 G 와 함께 그리고 이들 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$ 는 괴페라진 등임). 각

각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이다. D는 유기 연질 세그먼트 잔기이다. 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이며, 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 각각의 별표 (*)는 공중합체 내의 다른 기에 대한 반복 단위의 부착 부위를 나타낸다.

[0078] 화학식 (II)에서 R^1 에 적합한 알킬 기는 전형적으로 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, n-부틸 및 아이소부틸이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. R^1 에 적합한 할로알킬 기는 종종 상응하는 알킬 기의 수소 원자 중 일부만이 할로겐으로 대체되어 있다. 예시적인 할로알킬 기에는 1 내지 3개의 할로 원자 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 클로로알킬 및 플루오로알킬 기가 포함된다. R^1 에 적합한 알케닐 기는 종종 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알케닐 기는 종종 2 내지 8개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 예를 들어 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐이다. R^1 에 적합한 아릴 기는 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 페닐은 예시적인 아릴 기이다. 아릴 기는 비치환되거나 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬), 알콕시 (예를 들어, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시) 또는 할로 (예를 들어, 클로로, 브로모 또는 플루오로)로 치환될 수 있다. R^1 에 적합한 아르알킬 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬 기에서, 아릴 기는 페닐이며, 알킬렌 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다 (즉, 아르알킬의 구조는 알킬렌이 페닐 기에 결합된 알킬렌-페닐임).

[0079] 화학식 (II)의 일부 반복 단위에서, 모든 R^1 기는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴 중 하나일 수 있다 (예를 들어, 모든 R^1 기는 메틸과 같은 알킬 또는 페닐과 같은 아릴임). 화학식 (II)의 일부 화합물에서, R^1 기는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 및 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 임의의 비의 혼합물이다. 따라서, 예를 들어 화학식 (II)의 소정 화합물에서, R^1 기의 0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 98%, 99% 또는 100% 메틸일 수 있고; 및 100%, 99%, 98%, 95%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5%, 2%, 1% 또는 0%가 페닐일 수 있다.

[0080] 화학식 (II)의 일부 반복 단위에서, R^1 기의 50% 이상이 메틸이다. 예를 들어, R^1 기의 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 98% 이상 또는 99% 이상이 메틸일 수 있다. 나머지 R^1 기는 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴로부터 선택될 수 있다.

[0081] 화학식 (II)에서 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등이 포함된다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 갖는다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기에서, 아릴렌 부분은 페닐렌이다. 즉, 2가 아르알킬렌 기는 페닐렌-알킬렌이며, 이때 페닐렌은 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된다. 기 Y와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌 및 아르알킬렌 기로부터 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 단일 알킬렌에 결합된 단일 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0082] 화학식 (II)에서 각각의 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n은 1000 이하, 500 이하, 400 이하, 300 이하, 200 이하, 100 이하, 80 이하, 60 이하, 40 이하, 20 이하 또는 10 이하의 정수일 수 있다. n 값은 종종 1 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상 또는 40 이상이다. 예를 들어, 아래첨자 n은 40 내지 1500, 0 내지 1000, 40 내지 1000, 0 내지 500, 1 내지 500, 40 내지 500, 1 내지 400, 1 내지 300, 1 내지 200, 1 내지 100, 1 내지 80, 1 내지 40 또는 1 내지 20의 범위일 수 있다.

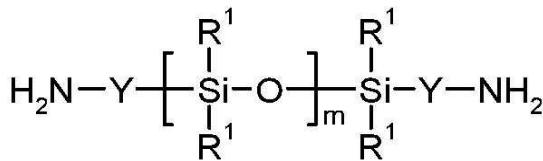
[0083] 하첨자 p는 1 내지 10의 정수이다. 예를 들어, p 값은 종종 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하,

3 이하 또는 2 이하의 정수이다. p 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다.

[0084] 화학식 (II) 및/또는 화학식 (III)에서 기 G는 화학식 $G(NHR^3)_q$ 의 다이아민 또는 폴리아민 화합물에서 q개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 같은 잔기 단위이며, 이때 q는 2 초과의 정수이다. 다이아민 및/또는 폴리아민은 1차 및/또는 2차 아미노 기를 가질 수 있다. 기 R^3 는 수소 또는 알킬 (예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, R^3 는 G와 함께 그리고 이들 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다 (예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$ 는 피페라진임). 대부분의 실시 형태에서, R^3 는 수소 또는 알킬이다. 많은 실시 형태에서, 다이아민 및/또는 폴리아민의 모든 아미노기는 1차 아미노기이며 (즉, 모든 R^3 기는 수소임), 다이아민 및/또는 폴리아민은 화학식 $G(NH_2)_q$ (예를 들어, $q=2$ 인 경우, 화학식 $H_2N-G-NH_2$ 의 다이아민임)의 것이다.

[0085] 소정 실시 형태에서, 화학식 (II) 및/또는 화학식 (III)에서 기 G는 (i) 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민 화합물에서 두 개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 같은 잔기 단위와 (ii) 화학식 $G(NHR^3)_q$ 의 폴리아민 화합물에서 q개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 같은 잔기 단위의 혼합물이며, 이때 q는 2 초과의 정수이다. 이러한 실시 형태에서, 화학식 $G(NHR^3)_q$ 의 폴리아민 화합물은 트라이아민 화합물 (즉, $q=3$), 테트라아민 화합물 (즉, $q=4$), 및 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 이러한 실시 형태에서, 다이아민 (i)의 당량당 폴리아민 (ii)의 당량의 수는 일반적으로 0.001 이상, 더욱 일반적으로 0.005 이상, 가장 일반적으로 0.01 이상이다. 이러한 실시 형태에서, 다이아민 (i)의 당량당 폴리아민 (ii)의 당량의 수는 일반적으로 3 이하, 더욱 일반적으로 2 이하, 가장 일반적으로 1 이하이다.

[0086] G가 (i) 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민 화합물에서 2개의 아미노 기 (즉, $-NHR^3$ 기)를 뺀 것과 같은 잔기 단위를 포함하는 경우, G는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오르가노실록산, 아릴렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 알킬렌은 종종 2 내지 10개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬렌 기는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 헤테로알킬렌은 종종 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 적어도 2개의 에틸렌 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌, 적어도 2개의 프로필렌 단위를 갖는 폴리옥시프로필렌, 또는 이들의 공중합체이다. 적합한 폴리다이오가노실록산은 하기 화학식의 폴리다이오가노실록산 다이아민을 포함하며:



[0087] [0088] 상기 식에서, 기 R^1 및 Y는 상술한 바와 같고, 하침자 m 은 1 초과의 정수이며, G는 다이아민에서 2개의 $-NH_2$ 기를 뺀 것이다. 예시적인 폴리다이오가노실록산은 알킬렌 Y 기를 갖는 폴리다이메틸실록산을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 아르알킬렌 기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 포함한다. 일부 예시적인 아르알킬렌 기는 페닐렌이 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌에 결합된 페닐렌-알킬렌이다. 기 G와 관련하여 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오가노실록산, 아릴렌 및 아르알킬렌으로부터 선택되는 둘 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 알킬렌에 결합된 아르알킬렌 (예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌)일 수 있다. 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이고 각각의 알킬렌은 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.

[0089] 화학식 (III)의 각각의 D는 유기 연질 세그먼트를 나타낸다. 유기 연질 세그먼트는 전형적으로 하나 이상의 폴리에테르 잔기, 예컨대 이를테면, 폴리옥시에틸렌 잔기, 폴리옥시프로필렌 잔기, 폴리(옥시에틸렌-코-옥시프로필렌) 잔기 및 이들의 조합을 포함한다. 유기 연질 세그먼트는 일반적으로 수 평균 분자량이 450 g/mol 이상,

더욱 일반적으로 700 g/mol 이상 및 가장 일반적으로 2000 g/mol 이상이다. 유기 연질 세그먼트는 일반적으로 수 평균 분자량이 8000 g/mol 이하, 더욱 일반적으로 6000 g/mol 이하 및 가장 일반적으로 4000 g/mol 이하이다. 매우 다양한 유기 연질 세그먼트가 사용될 수 있으며, 예를 들어 미국 특허 제4,119,615호 (슐츠 (Schulze))에 기재된 것들을 포함한다.

[0090] 일부 특정 실시 형태에서, 아미드 말단-캡핑된 (예를 들어, 옥살레이트화된) 유기 연질 세그먼트를 갖는 폴리다이오가노실록산 폴리아미드는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드이다. 폴리다이오가노실록산 폴리아미드에는 화학식 $-R^a-(CO)-NH-$ (이때, R^a 는 알킬렌임)를 갖는 기가 없는 경향이 있다. 공중합체 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노 기 모두는 옥살릴아미노 기 (즉, $-(CO)-(CO)-NH-$ 기)의 일부이다. 즉, 공중합체 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐 기는 다른 카르보닐 기에 결합되며, 옥살릴 기의 일부이다. 더욱 구체적으로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드는 복수의 아미노살릴아미노 기를 갖는다.

[0091] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드의 일부는 재료의 현저한 열화없이 200°C 이하, 225°C 이하, 250°C 이하, 275°C 이하 또는 300°C 이하의 온도로 가열될 수 있다. 예를 들어, 공기의 존재 하에 열중량 측정 분석기에서 가열될 때, 공중합체는 20°C 내지 350°C의 범위에서 1분 당 50°C의 속도로 스캔할 때 10 wt% 미만의 손실을 갖는다. 게다가, 공중합체를 종종 냉각 시에 기계적 강도의 검출가능한 손실이 없는 것에 의해 알 수 있는 바와 같이 명백한 열화없이 공기 중에서 1시간 동안 250°C와 같은 온도에서 가열할 수 있다.

[0092] 화학식 (II) 및 화학식 (III)의 반복 단위를 갖는 공중합체 재료는 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 인간의 눈에 투명한 재료를 지칭한다. 광학적으로 투명한 공중합체성 재료는 흔히 400 nm 내지 700 nm 파장 범위에서 적어도 90%의 광 투과율, 2% 미만의 탁도 및 1% 미만의 불투명도를 갖는다. 광 투과율 및 탁도 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-95의 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0093] 추가로, 화학식 (II) 및 화학식 (III)의 반복 단위를 갖는 공중합체 재료는 굴절률이 작을 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "굴절률"은 재료 (예를 들어, 공중합체 재료)의 절대 굴절률을 지칭하며, 자유 공간에서의 전자기 방사의 속도 대 관심있는 재료에서의 전자기 방사의 속도의 비이다. 전자기 방사는 백색광이다. 굴절률은, 예를 들어 펜실베니아주 피츠버그 소재의 피셔 인스트루먼츠로부터 구매가능한 아베 굴절계를 사용하여 측정된다. 굴절률의 측정치는, 어느 정도까지는 사용되는 특정 굴절계에 의존적일 수 있다. 일부 실시 형태 (예를 들어, 공중합체가 폴리다이메틸실록산 세그먼트를 포함하는 실시 형태)의 경우, 공중합체 재료는 1.41 내지 1.50 범위의 굴절률을 가질 수 있다. 일부 다른 실시 형태 (예를 들어, 공중합체가 폴리페닐실록산 또는 폴리다이페닐실록산 세그먼트를 포함하는 실시 형태)의 경우, 공중합체 재료는 1.46 내지 1.55 범위의 굴절률을 가질 수 있다.

[0094] 이러한 중합체의 제조가, 예를 들어 미국 특허 제 8,063,166호, 제8,361,626호, 제8,623,988호 및 제 9,018,331호에 기재되어 있다.

[0095] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 개질시키기 위해, 공중합체를 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행한다.

[0096] 자외선 또는 UV 방사선은 가시광선과 X-선 사이의 파장 영역에 위치한 전자기 스펙트럼의 일부로, 400 nm 내지 10 nm의 파장을 갖는다. UV 방사선은 전형적으로 UVA (315 nm 내지 400 nm), UVB (280 nm 내지 315 nm) 및 UVC (100 nm 내지 280)로 기재되는 영역으로 세분된다. 자연에서, 긴 파장의 UVA 광은 오존 층에 의해 흡수되지 않으며, 중간 파장의 UVB는 오존 층에 의해 대체로 흡수되고, 짧은 파장의 UVC는 오존 층에 의해 완전히 흡수된다. 따라서, UVC 및 대부분의 UVB 방사선은 자연광에 존재하지 않는다.

[0097] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 가시광 및 UVA 방사선을 투과하는 반면에, 315 nm 이하의 범위 (UVB 및 UVC 파장 범위)에서 광을 흡수한다. 유사한 실록산 폴리우레아 공중합체가 이러한 흡광도 거동 (absorbance behavior)을 보이지 않으므로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 옥사미드 결합이 이러한 흡광도의 원인이다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출되는 경우, 공중합체는 방사선을 흡수하는데, 이러한 흡수에 의해 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 탈중합된다는 것이 이러한 흡광도의 결과이다. 이러한 탈중합의 적어도 하나의 생성물은 실록산 유체이다.

[0098] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 노출이 UV 광에 노출되는 방법은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 취하는 형태 및 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 함께 존재하는 임의의 추가 성분의 성질에 크게 의존한다. 하나의 기재만이 존재하거나, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가

독립형(free standing) 용품을 포함하거나, 기재 중 적어도 하나가 원하는 파장 범위에서 UV 광에 투과성인 실시형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 직접 노출될 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 UV 광에 불투과성인 두 기재 사이에 배치될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 원하는 탈중합을 수행하기 위해 노출된 에지를 UV 광으로 조사하는 것으로 충분할 수 있다. 그러나, 다른 실시 형태에서, UV 광은 내부 전반에 의해 에지에서 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 층으로 전달될 수 있다. 이러한 공정은 광 가이드(light guide)로 잘 이해되며, 미국 특히 공개 제2011/0134623호 및 제2011/0176325호 (셔만(Sherman) 등)에 기재된 바와 같은 점탄성 광 가이드를 포함한다.

[0099] 특히 실록산 중합체 및 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 일반적으로 UV 방사선에 안정한 것으로 간주되어 보고되고 (예를 들어, 미국 특히 제7,501,184호, 제7,883,652호, 제8,586,668호, 제8,853,323호 및 제9,206,290호; 및 미국 특히 제8,063,166호, 제8,361,626호, 제8,623,988호 및 제9,018,331호), 이로 인해 환경적으로 안정하다. 이러한 공중합체가 자연에 존재하는 UV 방사선에 안정하므로 이러한 해석이 잘못된 것은 아니다. 그러나, 예상치 못한 것은 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선이 이러한 공중합체에 의해 흡수되면, 이러한 흡수로 인해 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 탈중합된다는 것이다. 공중합체가 환경 안정성을 가지므로 이것은 자연광에서 극도로 우연적이지만, 살균 램프를 사용하는 것과 같이, 자연에는 존재하지 않지만 쉽게 사용할 수 있는 광에서 탈중합에 의해 개질될 수 있다.

[0100] 본 발명의 일반적인 방법론은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 개질시키는 데 널리 적용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 층 또는 광범위한 3차원 구성과 같은 광범위한 구성일 수 있다. 추가로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 단독 중합체 조성물로 존재할 수 있거나, 추가의 중합체 성분이 분리된 별개의 층으로 존재할 수 있거나, 또는 추가의 중합체 성분은, 예를 들어 블렌드 또는 유사한 혼합물의 형태로 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 긴밀하게 접촉할 수 있다. 전형적으로, 다른 중합체 성분이 존재하는 경우, 이러한 추가의 중합체 성분은 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선을 흡수하지 않는다.

[0101] 일부 실시 형태에서, 개질될 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 층을 포함한다. 이러한 층은 독립형 층일 수 있거나, 기재 상에 배치되어 존재할 수 있다. 또한, 상기 층은 연속적이거나 불연속적일 수 있으며, 하나 이상의 층이 존재할 수 있다. 하나보다 많은 층이 존재하는 경우, 다층 구조물은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 추가 층을 포함할 수 있거나, 다른 중합체 또는 비중합체 재료의 추가 층을 포함할 수 있거나, 둘 모두를 포함할 수 있다.

[0102] 일부 실시 형태에서, 상기 층은 접착제 층을 포함한다. 접착제 층은 감압 접착제 층, 열활성화 층 또는 예비-접착제 층일 수 있다. 예비-접착제 층은 그 층 자체가 접착제 층이 아니라 개질시 접착제 층이 되는 것을 의미한다. 전형적으로 예비-접착제 층은 중합시에 접착층을 형성하는 단량체를 포함하지만, 이러한 맥락에서 예비-접착제 층은, 예를 들어 탈중합시에 접착제 층이 되는 가교결합 층을 포함한다.

[0103] 감압 접착제 또는 열 활성화 접착제는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드를 실리콘 접착 부여 수지와 같은 접착 부여제와 조합함으로써 제형화될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "감압 접착제"는 하기 특성을 보유한 접착제를 말한다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 지압 이하의 압력으로 접착, (3) 피착물상으로의 충분한 유지력 및 (4) 피착물로부터 깔끔하게 제거하기에 충분한 응집력. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "열 활성화 접착제"는 실온에서는 본질적으로 비접착성이지만, 약 30°C 초과의 온도와 같은 활성화 온도 초과의 실온 초과의 온도에서는 접착성으로 되는 접착제 조성물을 말한다. 열 활성화 접착제는 전형적으로 활성화 온도 초과에서 감압 접착제의 특성을 갖는다.

[0104] 접착 부여 수지, 예를 들어 실리콘 접착 부여 수지가 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체에 첨가되어 공중합체의 접착 특성을 제공하거나 향상시킨다. 이러한 접착 부여 수지는 이전에는 "실리케이트" 접착 부여 수지로 불렸다. 실리콘 부여 수지는 생성된 접착제 조성물의 물리적 특성에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 실리콘 부여 수지 함량이 증가함에 따라, 접착제 조성물의 유리질에서 고무질로의 변이가 점점 더 높은 온도에서 일어난다. 일부 예시적인 접착제 조성물에서, 복수의 실리콘 접착 부여 수지가 사용되어 원하는 성능을 달성할 수 있다.

[0105] 적합한 실리콘 접착 부여 수지는 하기 구조 단위 M (즉, 1가 R' ₃SiO_{1/2} 단위), D (즉, 2가 R' ₂SiO_{2/2} 단위), T (즉, 3가 R' ₁SiO_{3/2} 단위) 및 Q (즉, 4가 SiO_{4/2} 단위), 및 이들의 조합으로 이루어진 수지를 포함한다. 전형적이고 예시적인 실리콘 수지에는 MQ 실리콘 접착 부여 수지, MQD 실리콘 접착 부여 수지 및 MQT 실리콘 접착 부

여 수지가 포함된다. 이러한 실리콘 접착 부여 수지는 일반적으로 수 평균 분자량이 100 내지 50,000의 범위 또는 500 내지 15,000의 범위이며, 일반적으로 메틸 R' 기를 갖는다.

[0106] MQ 실리콘 부여 수지는 R' ₃SiO_{1/2} 단위 ("M" 단위) 및 SiO_{4/2} 단위 ("Q" 단위)를 갖는 공중합체 수지이며, 이때 M 단위는 Q 단위에 결합되고, 이들 각각은 적어도 하나의 다른 Q 단위에 결합된다. SiO_{4/2} 단위 ("Q" 단위) 중 일부는 하이드록실 라디칼에 결합되어 HOSiO_{3/2} 단위 ("T^{OH}" 단위)를 생성하고, 이에 의하여 실리콘 접착 부여 수지의 규소-결합된 하이드록실 함량이 설명되며, 일부는 다른 SiO_{4/2} 단위에만 결합된다.

[0107] 이러한 수지는, 예를 들어 문헌[*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270], 및 미국 특허 제 2,676,182호 (다우트(Daudt) 등), 제3,627,851호 (브래디(Brady)), 제3,772,247호 (플래니간(Flannigan)) 및 제5,248,739호 (슈미트(Schmidt) 등)에 개시되어 있다. 다른 예가 미국 특허 제5,082,706호 (탕니(Tangney))에 개시되어 있다. 전술된 수지는 일반적으로 용매 중에서 제조된다. 건조 또는 무용매, M 실리콘 접착 부여 수지가 미국 특허 제5,319,040호 (웽그로비우스 (Wengrovius) 등), 미국 특허 제5,302,685호 (츠무라(Tsumura) 등) 및 미국 특허 제4,935,484호 (울프그루버 (Wolfgruber) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0108] 특정한 MQ 실리콘 접착 부여 수지가 미국 특허 제3,627,851호 (브래디) 및 미국 특허 제3,772,247호 (플래니간)에 따라 개질된, 미국 특허 제2,676,182호 (다우트 등)에 기재된 실리카 하이드로졸 캡핑 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 개질된 방법은 흔히 규산나트륨 용액의 농도, 및/또는 규산나트륨 중 규소 대 나트륨의 비, 및/또는 다우트 등에 의해 개시된 것보다 일반적으로 더 작은 값으로 중화 규산나트륨 용액을 캡핑하기 전의 시간을 제한하는 것을 포함한다. 중화된 실리카 하이드로졸은 흔히 2-프로판올과 같은 알코올로 안정화되며, 중화된 후 가능한 빨리 R₃SiO_{1/2} 실록산 단위로 캡핑된다. MQ 수지 상의 규소 결합된 하이드록실 기 (즉, 실라놀)의 수준은 실리콘 접착 부여 수지의 중량을 기준으로 1.5 wt% 이하, 1.2 wt% 이하, 1.0 wt% 이하 또는 0.8 wt% 이하로 감소될 수 있다. 이는, 예를 들어 헥사메틸다이실라잔을 실리콘 접착 부여 수지와 반응시킴으로써 달성될 수 있다. 이러한 반응은, 예를 들어 트라이플루오로아세트산에 의해 촉매 작용될 수 있다. 대안적으로, 트라이메틸클로로실란 또는 트라이메틸실릴아세트아미드를 실리콘 접착 부여 수지와 반응시킬 수 있으며, 이 경우 촉매는 필요하지 않다.

[0109] MQD 실리콘 접착 부여 수지는 미국 특허 제2,736,721호 (덱스터(Dexter))에 교시된 바와 같이, R' ₃SiO_{1/2} 단위 ("M" 단위), SiO_{4/2} 단위 ("Q" 단위) 및 R' ₂SiO_{2/2} 단위 ("D" 단위)를 갖는 삼원공중합체이다. MQD 실리콘 접착 부여 수지에서, R' ₂SiO_{2/2} 단위 ("D" 단위)의 메틸 R' 기 중 일부는 비닐CH₂=CH- 기 ("D^{Vi}" 단위)로 대체될 수 있다.

[0110] MQT 실리콘 접착 부여 수지는 미국 특허 제5,110,890호(버틀러(Butler)) 및 일본 특허 공개 HE 2-36234호에 교시된 바와 같이, R' ₃SiO_{1/2} 단위, SiO_{4/2} 단위 및 R' SiO_{3/2} 단위 ("T" 단위)를 갖는 삼원공중합체이다.

[0111] 적합한 실리콘 접착 부여 수지는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝(Dow Corning), 미국 뉴욕주 워터포드 소재의 모멘티브 퍼포먼스 매터리얼즈(Momentive Performance Materials) 및 미국 사우스 캐롤라이나주 록힐 소재의 블루스타 실리콘즈(Bluestar Silicones)와 같은 공급처로부터 시판된다. 특히 유용한 MQ 실리콘 부여 수지의 예에는 상표명 SR-545 및 SR-1000으로 입수가능한 것이 포함되며, 이들 모두는 미국 뉴욕주 워터포드 소재의 모멘티브 퍼포먼스 매터리얼즈로부터 시판된다. 이러한 수지는 일반적으로 유기 용매 중의 형태로 공급되며, 입수한 그대로 본 발명의 접착제 제형에 사용될 수 있다. 2종 이상의 실리콘 수지의 블렌드가 접착제 조성물에 포함될 수 있다.

[0112] 본 접착제 조성물은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 실리콘 접착 부여 수지의 합 중량을 기준으로 전형적으로 20 내지 80 wt%의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 20 내지 80 wt%의 실리콘 접착 부여 수지를 함유한다. 예를 들어, 본 접착제 조성물은 30 내지 70 중량%의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 30 내지 70 중량%의 실리콘 접착 부여 수지, 35 내지 65 중량%의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 35 내지 65 중량%의 실리콘 접착 부여 수지, 40 내지 60 중량%의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 40 내지 60 중량%의 실리콘 접착 부여 수지, 또는 45 내지 55 중량%의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 45 내지 55 중량%의 실리콘 접착 부여 수지를 함유할 수 있다.

- [0113] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 층이 감압 접착제를 포함하는 실시 형태에서, B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출에 의해 개질된 감압 접착제는 감압 접착제 특성이 상실된다. 이론에 구속되기를 바라지는 않지만, 감압 접착제 특성의 손실을 일으키는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 개질은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 일부의 실록산 유체로 전환으로 인한 접착성의 상실의 결과일 수 있거나, 탈중합에 의한 응집력의 상실로 인한 것일 수 있거나, 또는 이러한 요인 또는 다른 요인의 조합일 수도 있다.
- [0114] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 개질은 감압 접착제 층의 적어도 일부에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 전체 층 또는 적어도 층의 대부분은 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출에 의해 개질된다. 다른 실시 형태에서, 개질은 선택적으로 또는 개별 영역에서 이루어진다. 선택적이거나 개별 영역만을 노출하는 것은 개별 UV 광원, 예컨대 UV 레이저를 사용하여 수행되거나, 마스킹(masking) 또는 다른 차폐(shielding) 메커니즘으로 개질시키지 않을 영역을 차폐하여 수행될 수 있다.
- [0115] 감압 접착제 층의 개질이 감압 접착제 층의 적어도 일부를 비감압성으로 만드는 하나의 특히 적합한 응용은 라미네이트의 분해에 있다. 라미네이트는 다층의 재료를 포함하는 용품이다. 가장 단순한 감압 접착제 라미네이트는 기재-1/감압 접착제/기재-2 유형의 용품이다. 이러한 유형의 라미네이트에서, 2개의 기재는 동일하거나 상이할 수 있으며, 필름 또는 강성 기재일 수 있고, 중합체 재료 또는 비중합체 재료, 예컨대 유리, 금속, 목재, 세라믹 등일 수 있다. 예를 들어, 2개의 기재가 2개의 유리판과 같은 강성 기재인 경우, 일단 라미네이트가 형성되면, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 접착력으로 인해 기재를 분리하는 것이 거의 불가능하다. 그러나, 본 발명의 방법론을 사용하여, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제는 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출됨으로써 개질되어, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 적어도 일부가 감압 접착제 특성을 상실하고, 이에 의해 2개의 강성 유리 기재는 분리될 수 있다. 이러한 공정은 이러한 라미네이트 구조물이 형성되는 제조 작업에서 특히 유리할 수 있다. 이러한 작업에서, 라미네이션에 결함이 있으면, 라미네이션을 원상으로 돌려(unmake) 결함을 제거하는 것은 매우 어렵다. 라미네이션 중에 기재의 오정렬, 기재에서의 결함 또는 먼지 또는 다른 부스러기(detritus)에 의한 결합 라인의 오염과 같은 광범위한 결함이 발생할 수 있다. 본 발명의 방법론으로, 결함이 검출되면, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제를 개질하여 라미네이션을 원상으로 돌려서, 라미네이트에서 결함을 시정할 수 있다.
- [0116] 접착제 라미네이트에서 본 발명의 방법론의 다른 응용은 사용 수명의 종료시 재활용을 위한 것이다. 전술한 바와 같이, 라미네이트가 그 목적을 충족하면, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 접착력으로 인해 기재를 분리하는 것을 거의 불가능하다. 그러나, 본 발명의 방법론을 사용하여, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제는 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출됨으로써 개질되어, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 적어도 일부가 감압 접착제 특성을 상실하고, 이에 의해 2개의 기재는 분리될 수 있다. 2개의 기재가 강성 기재일 필요는 없으며, 예를 들어 하나는 필름일 수 있고, 하나는 강성 기재일 수 있다. 이러한 예에서, 필름 기재는 제거되어 폐기될 수 있고, 강성 기재는 재사용될 수 있다. 이러한 예는, 예를 들어 아래에 놓인 기재 표면을 손상시키지 않고 보호막을 제거할 수 있는 컴퓨터, 태블릿 또는 휴대 전화 스크린, 또는 창문 표면을 손상시키지 않고 창문 필름을 쉽게 제거할 수 있는 창문이다.
- [0117] 전술한 바와 같이, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 층 다층 용품의 일부일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다층 용품은 감압 접착제의 다중 층을 함유할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 감압 접착제의 적어도 하나의 층은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제를 포함한다. 개질할 수 있는 다층 구조물의 적어도 하나의 층을 갖는 것은 다층 구조물의 취급 및 사용에 넓은 유연성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 박층은 감압 접착제의 2개의 다른 층 사이에 끼워질 수 있어, 개질시 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제는 2개의 다른 감압 접착제 사이에 약한 경계(weak point boundary) 층을 형성하여, 이들을 분리시킨다. 또는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 박층은 감압 접착제 층의 외부 표면 상에 스키н(skin) 층으로 사용하여, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제와 기재를 접촉시킬 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 개질시, 감압 접착제 층과 기재 사이에 약한 경계 층이 형성되어, 이들을 분리시킨다. 본 발명의 방법론을 사용하여, 광범위한 유사한 다층 구조물을 구상할 수 있다.
- [0118] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제는 연속 층을 형성할 필요가 없거나, 층의 유일한 성분일 필요가 없다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 불연속 층이 사용될 수 있다.

추가로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제와 다른 감압 접착제 재료를 포함하는 추가의 중합체 및 비중합체 재료의 블렌드는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제의 개질시 분리를 허용하기 충분하게 접착력을 약화시키기 위해 전체 층을 충분하게 개질시킬 수 있는 접착제 층을 제공할 수 있다.

[0119]

전술한 바와 같이, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 개질은 접착성을 비접착성으로 변형시킬 뿐만 아니라, 비접착성을 접착성으로 변형시킬 수 있다. 예비-접착제 중합체를 취하고, 이를 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시켜 개질시켜 접착제를 형성하는 이러한 공정의 예는 가교결합 중합체 조성물의 탈중합이다. 이러한 시나리오에서, 탄성중합체성 중합체인 가교결합 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 탈중합에 의해 접탄성 감압 접착제로 바뀔 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 가교결합제를 사용하거나 전자빔 방사선에 노출시킴으로써 가교결합될 수 있다. 이러한 방식으로, 예를 들어 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제 층은 전자빔 방사선에 의해 가교결합되어, 가교결합된 탄성중합체의 비접착성 층을 형성할 수 있다. 가교결합된 탄성중합체의 비접착성 층은 취급, 수송 및 전환이 훨씬 쉽고, 예를 들어, 이형 라이너(release liner)에 의한 보호를 필요로 하지 않는다. 가교결합된 탄성중합체의 비접착성 층이 처리되면, B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시켜 접착제 층을 재형성할 수 있다.

[0120]

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 층을 함유하는 다른 용품의 예에는 이형 용품이 포함된다. 이형 용품의 예에는 이형 라이너 및 저접착성 백사이즈(low adhesion backsize)를 갖는 용품이 포함된다. 저접착성 백사이즈는 테이프 용품에 사용되는 이형 코팅이며, 이때 저접착성 백사이즈 코팅은 접착제 층이 저접착성 백사이즈 코팅과 접촉하도록 테이프를 권취할 수 있게 테이프 배킹의 뒷면에 배치된다. 이러한 이형 용품에는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 배킹 및 이형 코팅이 포함된다. 상술한 접착제 층에서와 같이, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 이형 코팅을 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시켜 유사하게 개질시킬 수 있다. 이형 층에 대해 수행될 수 있는 개질의 예에는 차등 이형 특성을 제공하기 위해 이형 층의 일부의 선택적 개질 또는 이형 층의 용이한 제거를 위한 층 전체 개질이 포함된다.

[0121]

폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체로부터 제조되는 매우 다양한 다른 코팅을 또한 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시켜 개질할 수 있다. 코팅은 다양한 첨가제, 예컨대 접착 부여 수지, 가소화 수지, 충전제, 미세입자, 나노입자, 촉색제, 예컨대 안료 또는 염료, 열 전달 입자, 자기 전달 입자, 안정화제 등 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 코팅의 예에는 보호용 코팅, 광학 특성 개질 코팅(optical property modification coating) 등이 포함된다. 많은 이러한 코팅은 인성을 개선하거나 광학 특성을 변경하기 위해 추가 성분, 예컨대 미세입자 또는 나노입자를 포함한다. 이러한 코팅에 대해 수행될 수 있는 개질의 예에는 코팅의 일부의 선택적 개질 또는 코팅의 용이한 제거를 위한 층 전체 개질이 포함된다. 코팅의 선택적 개질의 예는 확산성 코팅을 불연속으로 만들기 위해 미세입자를 함유하는 확산성 코팅의 개질이다. 연속적인 확산성 코팅은 코팅의 일부분을 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시킴으로써 개질시켜, 이러한 부분을 탈중합시킨 다음, 탈중합된 부분을 와이핑(wiping) 또는 다른 제거 수단에 의해 제거하여, 코팅의 부분이 확산되지 않도록 선택적으로 개질될 수 있다.

[0122]

일부 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 층의 형태가 아니라, 대신 3차원 용품의 형태이다. 이러한 3차원 용품은 광범위한 형상, 크기 및 형태를 가질 수 있고, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체뿐만 아니라, 다른 중합체 및 비중합체 재료도 함유할 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 노출시켜 개질시킴으로써 형성될 수 있는 3차원 용품의 예는 3차원 폼(foam) 용품이다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 민감하지 않은 하나 이상의 중합체 성분의 블렌드를 제조하고, 임의의 원하는 형상으로 형성할 수 있다. 이어서, B 스펙트럼 영역 이하의 UV 방사선에 상기 용품을 노출시켜 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 탈중합에 의해 개질시킬 수 있다. 이어서, 탈중합된 재료를 용품으로부터 주입(pouring), 진공 제거, 와이핑 등으로 제거하여, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물이 존재했던 공극을 함유하는 폼 용품을 형성할 수 있다.

[0123]

추가로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 포함하는 용품을, 예를 들어 미국 특허 제6,790,403호 및 제6,070,107호에 기재된 바와 같은 3차원 인쇄 공정으로 제조할 수 있다. 이러한 신속하게 발전하는 기술은 광범위한 3 차원 용품의 형성을 허용한다. 이어서, 3차원으로 인쇄된 용품을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시킴으로써 개질시켜, 개질된 용품을 형성할 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체만 포함하거나, 상술한 광범위한 추가 성

분을 포함할 수 있다.

[0124] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물과 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물인 개질된 중합체 조성물이 또한 개시되어 있다. 개질된 중합체 조성물을 기술하는 하나의 방법은 상술한 방법론이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체에 적용될 때 형성된 생성물로서이다. 적합한 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적합한 UV 방사선이 상기에 상세하게 기재되어 있다. 또한, 상술한 바와 같은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물은 추가의 중합체 및 비중합체 재료를 포함할 수 있으며, 총 또는 3차원 용품의 형태일 수 있다. 또한 상술한 바와 같은, 전체 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물이 개질될 수 있거나, 개질은 별개의 위치에서 선택적으로 수행될 수 있다.

[0125] 일부 실시 형태에서, 반응 생성물은 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출되기 전에 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체에 존재하지 않았던 실라놀 작용기 (즉 -SiOH 기)를 포함한다. 이러한 실라놀 작용기를, 예를 들어 NMR (핵자기 공명) 분광법에 의해 검출할 수 있다.

[0126] 일부 실시 형태에서, 형성된 반응 생성물은 실록산 유체를 포함한다. 전술한 바와 같이, 실록산 유체를 종종 와이핑, 주입, 진공 제거 등으로 조성물에서 제거할 수 있다.

[0127] 일부 실시 형태에서, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 전술한 바와 같이 감압 접착제 특성을 갖지 않는 가교결합 중합체이다. 그러나, 반응 생성물은 감압 접착제 특성, 예컨대 접착성을 갖는다.

[0128] 또한 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물을 포함하는 용품이 본 명세서에 개시되어 있다. 상기 용품은 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물 만을 포함하거나, 중합체는 추가의 중합체 또는 비중합체 성분을 포함하여 다성분 용품 또는 복합 용품을 형성할 수 있다. 다성분 용품은 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물 및 추가 성분이 개별 층을 형성하는 것들이다. 이러한 용품의 예는 그 위에 배치된 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 조성물의 층을 포함하는 기재이다. 복합 용품은 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체와 추가 성분이 혼합되어, 별개의 층에 존재하지 않는 것들이다.

[0129] 다성분 용품의 일부 실시 형태에서, 추가 성분은 제1 주 표면 및 제2 주 표면, 및 기재의 제1 주 표면 상에 배치된 개질된 중합체 층을 갖는 기재일 수 있으며, 이때 개질된 중합체 층은 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 적어도 부분적으로 노출된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함한다.

[0130] 광범위한 기재 이러한 용품의 제조에 사용하기에 적합하다. 기재는 강성, 반강성(semi-rigid) 또는 가요성일 수 있다. 강성 기재의 예에는 유리판, 비교적 두꺼운 중합체 플레이트, 예컨대 폴리카보네이트 (PC) 또는 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 플레이트, 세라믹, 금속 플레이트 또는 장치의 외부 표면이 포함된다. 반강성 기재의 예에는 비교적 두꺼운 중합체 필름 (단일체(monolithic) 필름 또는 다층 필름), 두꺼운 금속 포일 등이 포함된다. 가요성 기재의 예에는 테이프 배킹, 필름 (광학 필름 및 비광학 필름을 모두 포함함) 및 이형 라이너가 포함된다.

[0131] 특히 적합한 부류의 기재는 광학 필름이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학 필름"은 광학 효과를 생성하는 데 사용될 수 있는 필름을 지칭한다. 광학 필름은 전형적으로 단일 층 또는 다수의 층일 수 있는 중합체-함유 필름이다. 광학 필름은 가요성이며, 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 광학 필름은 흔히 전자기 스펙트럼의 일부 파장 (예를 들어, 전자기 스펙트럼의 가시선, 자외광 또는 적외선 영역의 파장)에 대하여 적어도 부분적으로 투과성, 반사성, 반사방지성, 편광성, 광학적 투명성 또는 확산성이다. 예시적인 광학 필름에는 가시광선 미러(visible mirror) 필름, 컬러 미러 필름, 태양광 반사 필름, 적외선 반사 필름, 자외선 반사 필름, 휘도 향상 필름, 반사 편광 필름, 예컨대 이중 휘도 향상 필름, 흡수 편광 필름, 광학적으로 투명한 필름, 턴트 필름 및 반사방지 필름이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0132] 일부 광학 필름은 다수의 층, 예컨대 중합체-함유 재료 (예를 들어, 염료를 갖거나 염료가 없는 중합체)의 다수의 층, 또는 금속-함유 재료 및 중합체 재료의 다수의 층을 갖는다. 일부 광학 필름은 상이한 굴절률을 갖는 중합체 재료의 교번하는 층을 갖는다. 다른 광학 필름은 교번하는 중합체 층 및 금속-함유 층을 갖는다. 예시적인 광학 필름은 하기 특허에 기재되어 있다: 미국 특허 제6,049,419호 (휘틀리(Wheatley) 등); 미국 특허 제5,223,465호 (휘틀리 등); 미국 특허 제5,882,774호 (존자(Jonza) 등); 미국 특허 제6,049,419호 (휘틀리 등); 미국 재발행 특허 제34,605호 (스크렌크(Schrenk) 등); 미국 특허 제5,579,162호 (브조나드(Bjornard) 등); 및 미국 특허 제5,360,659호 (아렌즈(Arends) 등).

[0133] 다른 실시 형태에서, 기재는 테이프 배킹이다. 테이프 배킹은 불투명하거나, 반투명하거나, 다양한 상이한 색

상이 있을 수 있으며, 다공성 또는 비다공성일 수 있다. 테이프 배킹은 나일론, 폴리에스테르, 폴리아세테이트, 폴리아크릴, 에틸렌-프로필렌-다이엔 고무, 천연 고무, 폴리에스테르, 폴리아이소부틸렌, 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌 폴리에틸렌, 에틸렌 프로필렌 공중합체 및 에틸렌 부틸렌 공중합체), 폴리우레탄(폴리우레탄 폼 포함), 폴리비닐클로라이드 및 에틸렌-비닐 아세테이트를 포함하는 비닐, 폴리아미드, 폴리스티렌, 유리 섬유, 세라믹 섬유 및/또는 이들의 조합을 포함하는 종이 시트, 천연 또는 합성 섬유 웨브 및 필름을 포함하는 매우 다양한 형태를 포함할 수 있다.

[0134] 일부 실시 형태에서, 용품은 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 제2 기재를 추가로 포함하며, 이때 제2 기재의 제2 주 표면은 개질된 중합체 층과 접촉한다. 적합한 제2 기재에는 상술한 기재가 포함된다. 제2 기재는 제1 기재와 동일할 수 있거나 상이할 수 있다. 특히 적합한 용품은 강성 제1 기재 및 강성 제2 기재를 포함하는 것들, 강성 제1 기재 및 가요성 제2 기재 포함하는 것들 및 2개의 가요성 기재를 포함하는 것들이다.

[0135] 상술한 방법론 중에 다음 유형:기재-1/감압 접착제/기재-2의 용품이 있으며, 이때 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제는 적어도 하나의 기재를 분리할 수 있도록 개질된다. 또한 다음 유형: 기재-1 및 기재-2의 용품이 개시되어 있으며, 이러한 용품은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제를 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시킴으로써 개질될 때까지 용품에서 제거될 수 없다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 제1 기재 또는 제2 기재 중 적어도 하나는 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 대해 투과성이다. 이러한 방식으로, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 기재 중 하나를 통해 직접 개질될 수 있다.

[0137] 다른 실시 형태에서, 제1 기재와 제2 기재 모두는 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 대해 투파이 아니며, 개질된 중합체 층은 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선을 전달하기 위한 수단을 추가로 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 원하는 탈중합을 수행하기 위해 노출된 에지를 UV 광으로 조사하는 것으로 충분할 수 있다. 그러나, 다른 실시 형태에서, UV 광은 내부 전반사에 의해 에지에서 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 층으로 전달될 수 있다. 이러한 공정은 광 가이드로 잘 이해되며, 미국 특허 공개 제2011/0134623호 및 제2011/0176325호 (서만 등)에 기재된 바와 같은 점탄성 광 가이드를 포함한다.

[0138] 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적어도 하나의 추가의 중합체 재료를 포함하는 복합 용품이 또한 개시되어 있으며, 이때 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시킴으로써 적어도 부분적으로 탈중합된다. 이러한 복합 용품에서, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적어도 하나의 추가의 중합체 재료는 긴밀하게 혼합되어, 실질적으로 균질한 혼합물을 형성하고, 다른 복합 용품에서는, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적어도 하나의 추가의 중합체 재료의 개별 영역이 존재한다.

[0139] 일부 실시 형태에서, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 복합 용품으로부터 적어도 부분적으로 제거할 수 있다. 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 주입, 진공 제거, 와이핑, 등에 의해 복합 용품으로부터 제거할 수 있다.

[0140] 본 발명의 복합 용품은 상술한 바와 같이 기재 상에 배치될 수 있거나, 이들은 독립형 3 차원 용품일 수 있다. 상술한 바와 같이, 독립형 3차원 용품을 3차원 인쇄를 포함하는 매우 다양한 방법으로 제조할 수 있다.

[0141] 매우 다양한 중합체 재료가 추가의 중합체 재료로 사용될 수 있다. 추가의 중합체 재료는 복합 용품의 원하는 특성 및 용도에 따라 열가소성, 열경화성, 탄성중합체성 또는 점탄성중합체성일 수 있다.

[0142] 본 발명은 하기의 실시 형태를 포함한다.

[0143] 실시 형태 중에는 중합체 조성물을 개질시키는 방법이 있다.

[0144] 실시 형태 1은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계 및 중합체 조성물을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행하는 단계를 포함하는, 중합체 조성물을 개질시키는 방법을 포함한다.

[0145] 실시 형태 2는 중합체 조성물이 적어도 하나의 중합체 층을 포함하는, 실시 형태 1의 방법이다.

[0146] 실시 형태 3은 그 위에 중합체 층이 배치되는 기재를 추가로 포함하는, 실시 형태 2의 방법이다.

[0147] 실시 형태 4는 기재가 강성 기재, 반강성 기재 또는 가요성 기재를 포함하는, 실시 형태 3의 방법이다.

- [0148] 실시 형태 5는 기재가 유리판, 폴리카보네이트 (PC)의 중합체 플레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)의 중합체 플레이트, 세라믹 기재, 금속 플레이트 또는 장치의 외부 표면으로부터 선택되는 강성 기재를 포함하는, 실시 형태 3 또는 실시 형태 4의 방법이다.
- [0149] 실시 형태 6은 기재가 두꺼운 단일체 중합체 필름, 두꺼운 다층 중합체 필름 또는 두꺼운 금속 포일로부터 선택되는 반강성 기재를 포함하는, 실시 형태 3 또는 실시 형태 4의 방법이다.
- [0150] 실시 형태 7은 기재가 테이프 배킹, 광학 필름, 비광학 필름 및 이형 라이너로부터 선택되는 가요성 기재를 포함하는, 실시 형태 3 또는 실시 형태 4의 방법이다.
- [0151] 실시 형태 8은 기재가 가시광선 미러 필름, 컬러 미러 필름, 태양광 반사 필름, 적외선 반사 필름, 자외선 반사 필름, 휘도 향상 필름, 반사 편광 필름, 이중 휘도 향상 필름, 흡수 편광 필름, 광학적으로 투명한 필름, 턴트 필름 및 반사방지 필름으로부터 선택되는 광학 필름을 포함하는, 실시 형태 7의 방법이다.
- [0152] 실시 형태 9는 기재가 나일론, 폴리에스테르, 폴리아세테이트, 폴리아크릴, 에틸렌-프로필렌-다이엔 고무, 천연 고무, 폴리에스테르, 폴리아이소부틸렌, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리우레탄 폼, 폴리비닐클로라이드, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리스티렌, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 또는 이들의 조합을 포함하는 종이 시트, 천연 또는 합성 섬유 웨브 또는 필름을 포함하는 테이프 배킹을 포함하는, 실시 형태 7의 방법이다.
- [0153] 실시 형태 10은 적어도 하나의 중합체 층이 감압 접착제를 포함하는, 실시 형태 2 내지 실시 형태 9 중 어느 하나의 방법이다.
- [0154] 실시 형태 11은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 감압 접착제 층의 적어도 일부의 탈중합이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부를 비감압성이 되게 하는, 실시 형태 10의 방법이다.
- [0155] 실시 형태 12는 중합체 층이 이형 층을 포함하는, 실시 형태 2 내지 9 중 어느 하나의 방법이다.
- [0156] 실시 형태 13은 중합체 층이 중합체 코팅 층을 포함하는, 실시 형태 2 내지 9 중 어느 하나의 방법이다.
- [0157] 실시 형태 14는 중합체 코팅 층이 점착 부여 수지, 가소화 수지, 충전제, 미세입자, 나노입자, 안료, 염료, 열 전달 입자, 자기 전달 입자, 안정화제, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 실시 형태 13의 방법이다.
- [0158] 실시 형태 15는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 포함하는 중합체 층이 비접착성 가교결합 중합체 층을 포함하며, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부가 접착성이 되게 하는, 실시 형태 2 내지 9 중 어느 하나의 방법이다.
- [0159] 실시 형태 16은 접착제 조성물이 감압 접착제를 포함하는, 실시 형태 15의 방법이다.
- [0160] 실시 형태 17은 접착제 조성물이 열 활성화 접착제를 포함하는, 실시 형태 15의 방법이다.
- [0161] 실시 형태 18은 중합체 층을 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출시켜, 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 적어도 일부의 탈중합을 수행하는 단계가 중합체 층의 개별 부분의 선택적 노출을 포함하는, 실시 형태 1 내지 17 중 어느 하나의 방법이다.
- [0162] 실시 형태 19는 중합체 조성물이 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체 및 적어도 하나의 다른 중합체 재료를 포함하는 복합 조성물을 포함하는, 실시 형태 1 내지 18 중 어느 하나의 방법이다.
- [0163] 실시 형태 20은 중합체 조성물이 독립형 3차원 용품을 포함하는, 실시 형태 1 내지 19 중 어느 하나의 방법이다.
- [0164] 개질된 중합체 조성물이 또한 개시되어 있다.
- [0165] 실시 형태 21은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체; 및 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물을 포함한다.
- [0166] 실시 형태 22는 반응 생성물이 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출되기 전에 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체에 존재하지 않았던 실라놀 작용기를 포함하는, 실시 형태 21의 조성물이다.
- [0167] 실시 형태 23은 반응 생성물이 실록산 유체를 포함하는, 실시 형태 21 또는 실시 형태 22의 조성물이다.
- [0168] 실시 형태 24는 실록산 유체가 제거가능한, 실시 형태 23의 조성물이다.

- [0169] 실시 형태 25는 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출되기 전에 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 비접착성 가교결합 공중합체를 포함하며, B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 노출된 후에 접착제를 포함하는, 실시 형태 20 내지 24 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0170] 실시 형태 26은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 일부만이 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선 노출에 의해 개질되는, 실시 형태 20 내지 25 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0171] 용품이 또한 개시되어 있다.
- [0172] 실시 형태 27은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체; 및 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선의 반응 생성물을 포함하는 개질된 중합체 조성물을 포함하는 용품을 포함한다.
- [0173] 실시 형태 28은 다성분 용품, 복합 용품 또는 이들의 조합을 형성하기 위해 용품이 적어도 하나의 추가 성분을 추가로 포함하는, 실시 형태 27의 용품이다.
- [0174] 실시 형태 29는 용품이 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 제1 기재; 및 제1 기재의 제1 주 표면에 배치된 개질된 중합체 층을 포함하는 다성분 용품을 포함하며, 이때 개질된 중합체 층은 개질된 중합체 조성물을 포함하는, 실시 형태 28의 용품이다.
- [0175] 실시 형태 30은 제1 기재가 강성 기재, 반강성 기재 또는 가요성 기재를 포함하는, 실시 형태 29의 용품이다.
- [0176] 실시 형태 31은 제1 기재가 유리판, 폴리카보네이트 (PC)의 중합체 플레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)의 중합체 플레이트, 세라믹 기재, 금속 플레이트 또는 장치의 외부 표면으로부터 선택되는 강성 기재를 포함하는, 실시 형태 29 또는 실시 형태 30의 용품이다.
- [0177] 실시 형태 32는 제1 기재가 두꺼운 단일체 중합체 필름, 두꺼운 다층 중합체 필름 또는 두꺼운 금속 포일로부터 선택되는 반강성 기재를 포함하는, 실시 형태 29 또는 실시 형태 30의 용품이다.
- [0178] 실시 형태 33은 제1 기재가 테이프 배킹, 광학 필름, 비광학 필름 및 이형 라이너로부터 선택되는 가요성 기재를 포함하는, 실시 형태 29 또는 실시 형태 30의 용품이다.
- [0179] 실시 형태 34는 제1 기재가 가시광선 미러 필름, 컬러 미러 필름, 태양광 반사 필름, 적외선 반사 필름, 자외선 반사 필름, 휘도 향상 필름, 반사 편광 필름, 이중 휘도 향상 필름, 흡수 편광 필름, 광학적으로 투명한 필름, 틴트 필름 및 반사방지 필름으로부터 선택되는 광학 필름을 포함하는, 실시 형태 33의 용품이다.
- [0180] 실시 형태 35는 제1 기재가 나일론, 폴리에스테르, 폴리아세테이트, 폴리아크릴, 에틸렌-프로필렌-다이엔 고무, 천연 고무, 폴리에스테르, 폴리아이소부틸렌, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리우레탄 폼, 폴리비닐클로라이드, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리스티렌, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 또는 이들의 조합을 포함하는 종이 시트, 천연 또는 합성 섬유 웨브 또는 필름을 포함하는 테이프 배킹을 포함하는, 실시 형태 33의 용품이다.
- [0181] 실시 형태 36은 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 제2 기재를 추가로 포함하며, 이때 제2 기재의 제2 주 표면은 개질된 중합체 층과 접촉하는, 실시 형태 29 내지 실시 형태 35 중 어느 하나의 용품이다.
- [0182] 실시 형태 37은 제1 기재 및 제2 기재가 동일한, 실시 형태 36의 용품이다.
- [0183] 실시 형태 38은 제1 기재 및 제2 기재가 상이한, 실시 형태 36의 용품이다.
- [0184] 실시 형태 39는 중합체 층이 개질될 때까지 제1 기재를 개질된 중합체 층으로부터 제거할 수 없는, 실시 형태 29 내지 실시 형태 38 중 어느 하나의 용품이다.
- [0185] 실시 형태 40은 제1 기재 또는 제2 기재 중 적어도 하나는 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 대해 투과성인, 실시 형태 36 내지 실시 형태 39 중 어느 하나의 용품이다.
- [0186] 실시 형태 41은 제1 기재와 제2 기재 모두가 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선에 대해 투과이 아니며, 개질된 중합체 층이 내부 전반사에 의해 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선을 전달하기 위한 수단을 추가로 포함하는, 실시 형태 36 내지 실시 형태 39 중 어느 하나의 용품이다.
- [0187] 실시 형태 42는 용품이 개질된 중합체 조성물; 및 적어도 하나의 추가의 공중합체를 포함하는 복합 용품을 포함하며, 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 B 스펙트럼 범위 이하의 UV 방사선 노출에 의해 적어도 부분적으로 탈중합되는, 실시 형태 28의 용품이다.
- [0188] 실시 형태 43은 개질된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 복합 용품으로부터 적어도 부분적으로

제거할 수 있는, 실시 형태 42의 용품이다.

[0189] 실시 형태 44는 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 주입, 진공 제거 또는 와이핑에 의해 복합 용품으로부터 적어도 부분적으로 제거할 수 있는, 실시 형태 43의 용품이다.

[0190] 실시 형태 45는 복합 용품이 기재 상에 배치되는, 실시 형태 42 내지 실시 형태 44 중 어느 하나의 용품이다.

[0191] 실시 형태 46은 복합 용품이 독립형 3차원 용품인, 실시 형태 42 내지 실시 형태 44 중 어느 하나의 용품이다.

[0192] 실시 형태 47은 상기 용품이 3차원 인쇄에 의해 제조되는, 실시 형태 46의 용품이다.

실시예

[0194] 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 자외광 노출에 의해 개질된다. 이러한 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 실시 예 및 본 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 달리 지시되지 않는 한, 사용한 용매 및 다른 시약은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 입수하였다. cm = 센티미터; J = 줄; mW = 밀리와트; 및 mol = 몰을 포함하는 통상적인 약어가 본 명세서에서 사용된다.

시험 방법

H-NMR 스펙트럼

[0197] 샘플의 분자 구조를 결정하기 위해 양성자 핵자기 공명 ($^1\text{H NMR}$)을 사용하였다. 측정을 역 탐침 헤드가 구비된 배리언 이노바(Varian Inova) 600 MHz NMR 분광계 (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 배리언 어소시에이츠(Varian Associates))를 사용하여 수행하였다.

점착성 / 접착성 비교

[0199] 점착성은 물질이 다른 물질과 접촉하여 달라 붙는 경향이다. 처리된 샘플 및 처리되지 않은 샘플 표면을 장갑을 낀 손가락으로 만져서 점착성의 차이를 평가하였다. 처리된 샘플과 처리되지 않은 샘플의 인발력 (접착성) 차이를 기재로부터 샘플을 손으로 떼어내어 평가하였다.

FTIR 스펙트럼

[0201] 푸리에-변환 적외 분광법 (FTIR)을 사용하여 샘플의 옥사미드 부분의 N-H 스트레치(stretch)를 결정하였다. 측정은 니콜렛(Nicolet) 380 FT-IR (미국 매사추세츠주 월탐 소재의 서모 사이언티픽(Thermo Scientific))을 사용하여 수행되었습니다.

약어표

약어 또는 상표명	설명
3K PDMS 다이아민	독일 뮌헨 소재의 와커 아게(Wacker AG)로부터 와커 유체 NH 40D로서 입수한 평균 분자량이 약 2,500 그램/몰인 폴리다이메틸실록산 다이아민. 1250 그램/당량의 아민 당량 중량 (AEW: Amine equivalent weight).
14K PDMS 다이옥사미도 에스테르	미국 특허 제 7,501,184 호의 제조예 5에 기재된 바와 같이 제조된 폴리다이메틸실록산 다이옥사미도 에스테르.
탄성중합체 1	미국 특허 제 7,501,184 호의 실시예 16에 기재된 바와 같이 제조된 폴리다이메틸실록산 폴리옥사미드 탄성중합체
PSA 1	미국 특허 제 7,501,184 호의 실시예 16 및 제조예 5에 기재된 바와 같이 제조된 폴리다이메틸실록산 폴리옥사미드 탄성중합체 50 부(part) 중 20% 고형분의 감압 접착제 (20,010 그램/당량의 에스테르 당량 중량) 및 독일 뮌헨 소재의 와커 아게로부터 톨루엔 및 아이소프로필 알코올 각각 70/30 wt%로 입수가능한 50 부 MQ-수지 분말 803 TF.
PET 필름	폴리에틸렌 테레프탈레이트의 폴리에스테르 필름.

제조예 P-1:

[0205] 탄성중합체 1 샘플 0.0403 g을 0.83 g의 CDCl_3 에 용해시키고 NMR 튜브에 첨가하였다. 탄성중합체 1의 $^1\text{H-NMR}$

스펙트럼을 얻었는데, 이는 0.06ppm 부근에서 PDMS 메틸 양성자에 할당된 대부분의 양성자를 나타내었다. 나머지 양성자는 옥사미드 경질 세그먼트에 또는 인접한 양성자에 상응한다.

[0206] 실시예 1A:

탄성중합체 1 샘플 0.040 g을 와치 유리(watch glass) 상에 놓았다. 와치 유리는 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀(Sankyo Denki G15T8 bi-pin)으로부터 입수함) 아래 놓았다. 샘플을 24시간 동안 노출시켜 (선량 = 약 325 J/cm²), 탄성중합체의 상당 부분이 액화되었다. 액체를 CDCl₃에 용해시키고, NMR 튜브에 첨가하였다. 개질된 탄성중합체 1의 ¹H-NMR을 얻었는데, 피크는 경질 옥사이드 영역과 관련된 모든 양성자가 존재하지 않는다는 것을 보여주었다. 양성자의 대부분은 PDMS 골격과 관련이 있는 것으로 확인되었다. 약 1.6에서의 큰 피크는 샘플 제조 동안 응축된 물로 확인되었다.

[0208] 실시예 1B:

약 1 인치 × 2 인치 × 0.002 인치 (2.5 cm × 5.1 cm × 51 마이크로미터) 필름의 탄성중합체 1을 FTIR 투과 샘플 홀더 상에 장착하였다. 초기 FTIR 스펙트럼 (니콜렛 380 FT-IR, 미국 매사추세츠주 월坦 소재의 서모 사이언티픽)을 얻은 다음, 실시예 1A에 기재된 15W 살균 램프에 의해 UVC에 샘플을 노출시켰다. 샘플을 공기 중에서 5분간 조사한 후, 3302 cm⁻¹에서 아미드 피크를 모니터링하여 FTIR 스펙트럼을 얻었다. 샘플이 파괴될 때 까지 5분 노출 증가로 상기 공정을 반복하였다. 아미드의 점진적인 감소가 관찰되었다.

[0210] 실시예 2:

[0211] 고릴라 유리(GORILLA Glass; 미국 뉴욕주 코닝 소재의 코닝 인코포레이티드)의 2 인치 × 3 인치 × 0.014 인치 (5.1 cm × 7.6 cm × 0.036 cm) 조각을 아이소프로필 알코올로 세정하고, 공기 건조시켰다. 유리 조각에 PET 배킹 필름을 사용하여 약 0.004 인치 (102 마이크로미터) 두께의 탄성중합체 1의 필름을 라미네이트하였다. 샘플을 80°C에서 1시간 동안 열풍 오븐에서 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 유리 표면의 전면 절반을 마스킹 물질로서 흑색 전기 테이프로 덮고 샘플을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 2 시간 후 (선량 = 약 27 J/cm²), 샘플을 제거하였다. 필름의 모서리를 벗겨, 노출된 영역과 노출되지 않은 영역을 비교하였다. UVC 노출된 샘플의 절반에서 유리로부터 필름을 박리하는데 필요한 힘은 노출되지 않은 절반에 비해 현저히 적었다.

[0212] 실시예 3:

[0213] 고릴라 유리(미국 뉴욕주 코닝 소재의 코닝 인코포레이티드)의 2 인치 × 3 인치 × 0.014 인치 (5.1 cm × 7.6 cm × 0.036 cm) 조각을 아이소프로필 알코올로 세정하고, 공기 건조시켰다. 유리 조각에 PET 배킹 필름을 사용하여 약 0.004 인치 (102 마이크로미터) PSA 1의 필름을 라미네이트하였다. 유리 표면의 전면 절반을 마스킹 물질로서 흑색 전기 테이프로 덮고 샘플의 유리 면을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키로부터 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 2시간 후 (선량 = 약 27 J/cm²), 샘플을 제거하였다. 필름의 모서리를 벗겨, 노출된 영역과 노출되지 않은 영역을 비교하였다. UVC 노출된 샘플의 절반에서 유리로부터 필름을 박리하는데 필요한 힘은 노출되지 않은 절반에 비해 현저히 적었다.

[0214] 실시예 4:

[0215] 화염 건조된 투명 유리 용기에 14K PDMS 다이옥사미도 에스테르 116.82 g (4.65 × 10⁻² mol) 및 3K PDMS 다이아민 524.89 g (4.65 × 10⁻² mol)을 첨가하였다. 병을 캡핑하고 격렬히 진탕하여 조합한 후 롤러 밀 상에 배치하였다. 16시간 후, 뚜껑을 제거하고 용기를 80°C의 열풍 오븐에 48시간 동안 두어, 639.1 g의 14K:3K 폴리다이메틸 실록산 폴리옥사미드 검을 얻었다. 14K:3K 폴리다이메틸실록산 폴리옥사미드 검 샘플 0.062 g을 와치 유리 상에 놓았다. 와치 유리는 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함) 아래 놓았다. 샘플을 2시간 동안 노출시켜 (선량 = 약 27 J/cm²), 검의 상당 부분이 액화되었다.

[0216] 실시예 5:

[0217] PSA 1의 6 마이크로미터 코팅을 갖는 PET 필름을 E-빔 공정 (미국 매사추세츠주 월밍턴 소재의, 에너지 사이언스 인코포레이티드(Energy Sciences Inc.)로부터 입수가능한 CB-300 모델, 질소 분위기, 가속 전압 220 kV, 선량 = 16MRad)에 노출시켜 PSA 1을 화학적으로 가교결합하였다. 가교결합된 PSA 1의 표면은 연질이고, 고무질이며 약간의 점착성을 가졌다. 필름의 1 인치 × 4 인치 (2.5 cm × 102 cm) 샘플의 PSA 1 표면을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 4시간 후 (선량 = 약 55 J/cm²), 샘플을 제거하였다. UVC에 노출 된 PSA 1 샘플은 노출되지 않은 PSA 1보다 훨씬 더 점착성이었다

[0218] 실시예 6:

[0219] 탄성중합체 1/PC 블렌드(바이어 메터리얼 사이언스(Bayer Material Science)로부터 입수가능한 MAKROLON OD2015와 블렌딩된 20 wt% 탄성중합체 1)의 약 1 인치 × 1 인치 × 0.040 인치 (2.5 cm × 2.5 cm × 0.10 cm) 샘플을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 24시간 후 (선량 = 약 325 J/cm²), 샘플을 제거하였다. 노출된 표면은 장갑을 끈 손가락으로 표면을 문질러서 (swiping) 시험하였다. 표면은 쉽게 찢어졌으며, 장갑 표면에는 끈적 끈적한 잔유물이 육안으로 확인되었다.

[0220] 비교예 C1:

[0221] PET 배킹 필름을 갖는 2-파트 폴리타늄 경화 실리콘 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝으로부터 SYLGARD 184로 입수가능함)의 0.010 인치 (0.0254 cm) 두께의 필름을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 48시간 후 (선량 = 약 655 J/cm²), 샘플을 제거하였다. 노출된 표면의 상부 표면을 노출되지 않은 영역과 비교하였다. 시각적 또는 물리적 검사를 통해 두 표면의 명확한 차이를 확인할 수 없었다.

[0222] 비교예 C2:

[0223] 실리콘 폴리우레아 탄성중합체 (미국 특허 제5,512,650호의 실시예 6에 따라 제조됨)의 0.010 인치 (0.0254 cm) 두께의 필름을 UV POWER PUCK II (미국 버지니아 주 스텔링 소재의 EIT 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 측정시 약 3.8 mW/cm²의 출력을 갖는 15W 살균 램프(산쿄 덴키 G15T8 바이-핀으로부터 입수함)에 노출시켰다. 노출 48시간 후 (선량 = 약 655 J/cm²), 샘플을 제거하였다. 노출된 표면의 상부 표면을 폴리우레아 탄성중합체의 노출되지 않은 샘플과 비교하였다. 두 샘플 간에는 시각적으로 확인할 수 있는 명백한 차이가 없었다. 장갑을 끈 손가락으로 표면을 문지르면 표면이 손상되거나 기름진 잔유물이 장갑 표면으로 옮겨지지 않았다.