



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월25일  
(11) 등록번호 10-1790360  
(24) 등록일자 2017년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 77/455 (2006.01) C08G 69/00 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) C08G 77/26 (2006.01)  
C08L 83/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7009837  
(22) 출원일자(국제) 2010년08월31일  
심사청구일자 2015년08월28일  
(85) 번역문제출일자 2012년04월17일  
(65) 공개번호 10-2012-0083421  
(43) 공개일자 2012년07월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/047264  
(87) 국제공개번호 WO 2011/034722  
국제공개일자 2011년03월24일  
(30) 우선권주장  
12/563,258 2009년09월21일 미국(US)  
12/563,311 2009년09월21일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20070148474 A1  
US20030175510 A1  
US20090099291 A1

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
헤이스 데이비드 에스  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
한센 리차드 지  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김진희

전체 청구항 수 : 총 6 항

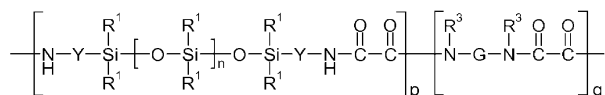
심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체

(57) 요약

공중합체가 적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함한다:

[화학식 I]



이 화학식에서, 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아랄킬, 알켄일, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌, 또는 그의 조합이며; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>의 다이아민에서 2개의 -NHR<sup>3</sup> 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이고; 각각의 R<sup>3</sup>는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나 R<sup>3</sup>가 G와 함께 그리고 그들 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하며; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 10의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 이상의 정수이고, 적어도 50%의 q는 정수 2이다.

(72) 발명자

**존슨 스티븐 에이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**벤딩 벤자민 제이**

미국 53705 위스콘신주 매디슨 스트빈스 스트리트 3107 아파트먼트 #1

**린드스트롬 카일 제이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

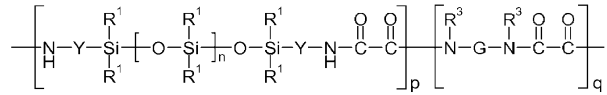
## 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 공중합체:

[화학식 I]



(여기서,

각각의  $\text{R}^1$ 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아랄킬, 알켄일, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이며;

각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 이들의 조합이고;

각각의 G는 독립적으로 결합, 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 이들의 조합이며;

각각의  $\text{R}^3$ 는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는  $\text{R}^3$ 는 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이며;

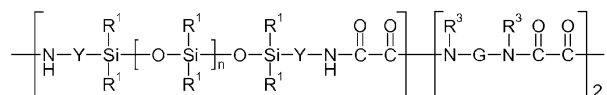
각각의 p는 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;

각각의 q는 독립적으로 1 이상의 정수이며, 여기서 반복 단위의 적어도 50%의 q는 정수 2임)

### 청구항 2

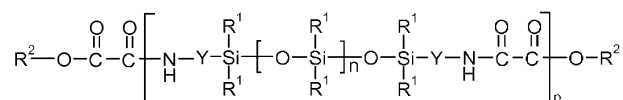
적어도 2개의 화학식 I'의 반복 단위를 포함하는 공중합체성 재료의 제조 방법으로서,

[화학식 I']

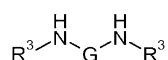


(a) 화학식 IV의 화합물을 물 과량의 화학식 V의 다이아민과 반응시켜 화학식 VI의 아민-중결된 중합체를 형성시키는 단계;

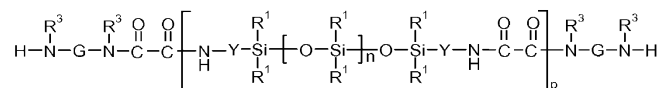
[화학식 IV]



[화학식 V]



[화학식 VI]



(화학식 I', 화학식 IV, 화학식 V 또는 화학식 VI에서,

각각의  $\text{R}^1$ 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아랄킬, 알켄일, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이며;

각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 이들의 조합이고;

각각의 G는 독립적으로 결합, 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 이들의 조합이며;

각각의  $\text{R}^3$ 는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는  $\text{R}^3$ 는 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고;

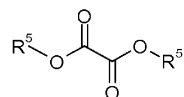
각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이고, p는 1 내지 10의 정수이고, 각각의  $\text{R}^2$ 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 또는 알콕시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N을 통해 결합된

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{R}^4 \end{array}$  이며, 여기서 각각의  $\text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나, 또는  $\text{R}^4$ 는 함께 고리를 형성함)

(b) 과량의 다이아민을 제거하는 단계; 및

(c) 화학식 VI의 아민-중결된 중합체를 화학식 II의 옥살레이트 에스테르로 처리하여 화학식 I'의 반복 단위를 형성시키는 단계

[화학식 II]



(여기서,

$\text{R}^5$ 는 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 또는 알콕시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N을 통해

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{R}^4 \end{array}$  이고, 여기서 각각의  $\text{R}^4$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나, 또는  $\text{R}^4$ 는 함께 고리를 형성함)

를 포함하는 제조 방법.

### 청구항 3

제1항의 공중합체를 포함하는 감압성 접착제인 용품.

### 청구항 4

제1항의 공중합체를 포함하는 필름인 용품.

### 청구항 5

제1항의 공중합체를 포함하는 저점착성 백사이즈 코팅인 용품.

### 청구항 6

제1항의 공중합체를 포함하는 혼합물인 용품.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

## 청구항 22

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2009년 9월 21일자로 양자 모두 출원된 미국 특허 출원 제12/563,258호 및 제12/563,311호에 대한 우선권을 주장하며, 이들의 개시는 원용에 의해 전체적으로 본 명세서에 포함된다.

[0003] 본 발명은 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체, 및 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0004] 실록산 중합체는 실록산 결합의 물리적 및 화학적 특징으로부터 주로 유래되는 독특한 특성들을 갖는다. 이들 특성은 낮은 유리 전이 온도, 열 및 산화 안정성, 내자외선성, 낮은 표면 에너지 및 소수성, 다수의 가스에 대한 높은 투과성, 및 생체적합성을 포함한다. 그러나, 실록산 중합체에는 흔히 인장 강도가 결여되어 있다.

[0005] 실록산 중합체의 낮은 인장 강도는 블록 공중합체의 형성에 의해 개선될 수 있다. 일부 블록 공중합체는 "연질" 실록산 중합체 블록 또는 세그먼트(segment) 및 임의의 다양한 "경질" 블록 또는 세그먼트를 포함한다. 폴리다이오가노실록산 폴리아미드, 폴리다이오가노실록산 폴리우레아, 및 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 예시적인 블록 공중합체이다.

[0006] 폴리다이오가노실록산 폴리아미드는 아미노 말단 실리콘과, 단쇄 다이카르복실산과의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 대안적으로, 이들 공중합체는 카르복시 말단 실리콘과, 단쇄 다이아민과의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 폴리다이오가노실록산(예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 및 폴리아미드는 유의하게 상이한 용해도 파라미터를 흔히 갖기 때문에, 특히 폴리오가노실록산 세그먼트의 보다 큰 동족체를 이용하여 중합도가 커지게 하는 실록산 기재의 폴리아미드를 제조함에 있어서의 반응 조건을 찾아내는 것은 어려울 수 있다. 다수의 공지된 실록산 기재의 폴리아미드 공중합체는 폴리다이오가노실록산(예를 들어, 폴리다이메틸실록산)의 상대적으로 짧은 세그먼트, 예를 들어 30개 이하의 다이오가노실록시(예를 들어, 다이메틸실록시) 단위를 갖는 세그먼트를 포함하거나, 당해 공중합체 중 폴리다이오가노실록산 세그먼트의 양이 상대적으로 적다. 즉, 생성된 공중합체 중 폴리다이오가노실록산(예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 연성 세그먼트의 분율(즉, 중량을 기준으로 한 양)은 작은 경향이 있다.

[0007] 폴리다이오가노실록산 폴리우레아는 다른 유형의 블록 공중합체이다. 이들 블록 공중합체가 다수의 바람직한 특징들을 갖지만, 이들 중 일부는 승온, 예를 들어 250℃ 이상으로 처리될 때 분해되는 경향이 있다.

[0008] 미국 특허 출원 공개 제 2007/0148474호(Leir et al.)에 개시된 것들과 같은 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드는 또 다른 유형의 블록 공중합체이다. 공지의 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는, 에틸렌 다이아민과 같은 다이아민을 적어도 하나의 폴리다이오가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 옥살릴아미노기를 포함하는 전구체와 혼합함으로써 제조되어 왔다. 생성되는 공중합체는 교번하는 연질 폴리다이오가노실록산 세그먼트(S) 및 경질 옥사미드 세그먼트(H)를 갖는다(즉, 공중합체는 (S-H)<sub>n</sub> 유형임). 따라서, 이들 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 다수의 공지된 폴리다이오가노실록산 폴리아미드 공중합체에 비하여 상대적으로 큰 분율의 폴리다이오가노실록산 세그먼트를 포함한다. 이러한 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 통상적으로 명백한 분해 없이 최대 250℃ 이상까지의 승온으로 처리될 수 있다.

## 발명의 내용

## 과제의 해결 수단

[0009] 전술한 바에 비추어 본 발명자들은, 상기의 교번하는 연질 및 경질 세그먼트 폴리다이오가노실록산 폴리아미드 공중합체가 열적으로 덜 안정한 열가소성 실리콘 탄성중합체에 비해 개선된 것이지만, 공중합체 사슬 내부에서 경질 세그먼트의 수준 및 분포를 제어하는 능력을 갖는 것이 유리할 것이라는 점을 인식한다.

[0010] 약술하면, 본 발명은 일 태양에서, 적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라이드 공중합체를 제공한다:

[0011] [화학식 I]

[0012]

[0013] 이 화학식에서, 각각의  $R^1$ 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 또는 그의 조합이며; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식  $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민에서 2개의  $-NHR^3$  기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이고; 각각의  $R^3$ 는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나  $R^3$ 가 G와 함께 그리고 그들 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하며; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 10의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 이상의 정수이다. 적어도 50%의 q는 정수 2이다.

[0014] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라이드 공중합체는 경질 세그먼트의 "런(run)"을 가질 수 있으며, 완전히 교번하는 연질 및 경질 세그먼트를 가질 필요는 없다. 공중합체 내에 추가의 경질 세그먼트 런을 포함함으로써 내용매성, 모듈러스(modulus), 경도, 용융 유변상태(melt rheology), 전단, 및/또는 점착성과 같은 특성을 개선할 수 있다.

[0015] 다른 태양에서 본 발명은, 적어도 2개의 화학식 I'의 반복 단위를 포함하는 공중합체성 재료의 제조 방법을 제공한다:

[0016] [화학식 I']

[0017]

[0018] (여기서,  $R^1$ , Y, G,  $R^3$  및 n은 상기와 같이 정의됨).

[0019] 본 방법은, (a) 화학식 IV의 화합물을 물 과량의 화학식 V의 다이아민과 반응시켜 화학식 VI의 아민-중결된 중합체를 형성시키는 단계:

[0020] [화학식 IV]

[0021]

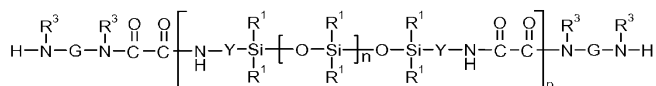
[0022] (여기서, p는 1 내지 10의 정수이고 각각의  $R^2$ 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로,

알키옥시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N을 통해 결합된  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{R}^4 \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{R}^4 \end{array}$ 이며, 여기서 각각의  $R^4$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나  $R^4$ 가 함께 고리를 형성함)

[0023] [화학식 V]

[0024]

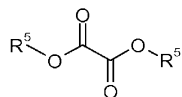
[0025] [화학식 VI]



[0026] ;

[0027] (b) 과량의 다이아민을 제거하는 단계; 및 (c) 화학식 VI의 아민-중결된 중합체를 화학식 II의 옥살레이트 에스테르로 처리하여 화학식 I'의 반복 단위를 형성시키는 단계를 포함한다:

[0028] [화학식 II]



[0029]

[0030] (여기서, R<sup>5</sup>는 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 또는 알키옥시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N

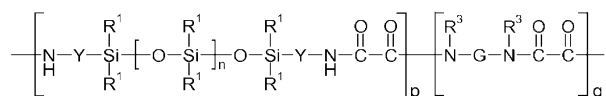
을 통해 결합된  $\text{R}^4-\text{C}(=\text{N})-\text{R}^4$  이고, 여기서 각각의 R<sup>4</sup>는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나 R<sup>4</sup>가 함께 고리를 형성함).

[0031] 미국 특허 출원 공개 제 2007/0148474호(Leir et al.)에 개시된 방법과 같이 기공지된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 공중합체의 제조 방법은 (S-H)<sub>n</sub> 유형 공중합체만을 생성시킨다. 그러나, 본 발명의 방법은 경질 세그먼트의 턴을 가진 공중합체의 제조에 사용될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함한다:

[0033] [화학식 I]



[0034] .

[0035] 이 화학식에서, 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 또는 그의 조합이며; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>의 다이아민에서 2개의 -NHR<sup>3</sup> 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이고; 각각의 R<sup>3</sup>는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나 R<sup>3</sup>가 G와 함께 그리고 그들 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하며; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 10의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 이상의 정수이다. 적어도 50%의 q는 정수 2이다.

[0036] 화학식 I에서 R<sup>1</sup>으로 적합한 알킬 기는 전형적으로 탄소 원자수가 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4이다. 예시적인 알킬 기로는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, n-부틸 및 아이소부틸을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. R<sup>1</sup>으로 적합한 할로알킬 기는 흔히 대응하는 알킬 기의 수소 원자 중 일부만이 할로겐으로 치환된다. 예시적인 할로알킬 기는 1개 내지 3개의 할로 원자 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 클로로알킬 기 및 플루오로알킬 기를 포함한다. R<sup>1</sup>으로 적합한 알켄일 기는 흔히 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알켄일 기, 예를 들어 에틸, n-프로펜일 및 n-부텐일은 흔히 2개 내지 8개, 2개 내지 6개, 또는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. R<sup>1</sup>으로 적합한 아릴 기는 흔히 6개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 페닐은 예시적인 아릴 기이다. 아릴 기는 비치환되거나, 알킬(예를 들어, 1개 내지 10개의 탄소 원자, 1개 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬), 알콕시(예를 들어, 1개 내지 10개의 탄소 원자, 1개 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시), 또는 할로(예를 들어, 클로로, 브로모



또는 플루오로)로 치환될 수 있다.  $R^1$ 으로 적합한 아랄킬 기는 일반적으로 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬렌 기 및 탄소 원자수 6 내지 12의 아릴 기를 갖는다. 일부 예시적인 아랄킬 기에서, 아릴 기는 페닐이며, 알킬렌 기는 탄소 원자수가 1 내지 10이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 탄소 원자수가 1 내지 4이다(즉, 아랄킬의 구조는 알킬렌이 페닐 기에 결합된 알킬렌-페닐임).

[0037] 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 일부 반복 단위에서,  $R^1$  기의 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 50%는 메틸이다. 예를 들어,  $R^1$  기 중 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상이 메틸일 수 있다. 남아있는  $R^1$  기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬, 할로알킬, 아랄킬, 알켄일, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴 중에서 선택될 수 있다.

[0038] 화학식 I에서, 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 그의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 탄소 원자수가 최대 10이거나, 탄소 원자수가 최대 8이거나, 탄소 원자수가 최대 6이거나, 탄소 원자수가 최대 4이다. 예시적인 알킬렌 기는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 아랄킬렌 기는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬렌 기에 결합된 탄소 원자수 6 내지 12의 아릴렌 기를 갖는다. 일부 예시적인 아랄킬렌 기에서, 아릴렌 부분은 페닐렌이다. 즉, 2가 아랄킬렌 기는 페닐렌-알킬렌이며, 여기서, 페닐렌은 탄소 원자수 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 알킬렌에 결합된다. 기 Y와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "그의 조합"은 알킬렌 및 아랄킬렌 기로부터 선택된 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 단일 알킬렌에 결합된 단일 아랄킬렌일 수 있다(예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌). 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이며, 각각의 알킬렌은 탄소 원자수가 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4이다.

[0039] 화학식 I에서 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식  $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민 화합물에서 2개의 아미노 기(즉,  $-NHR^3$  기)를 뺀 것과 동일한 잔기 단위이다. G가 결합일 때, 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드이다. 일부 실시 형태에서, G는 결합이고 각각의  $R^3$ 는 수소이다.

[0040] G가 잔기 단위일 때, 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드이다. 상기 다이아민은 일차 또는 이차 아미노 기를 가질 수 있다. 기  $R^3$ 는 수소 또는 알킬(예를 들어, 탄소 원자수 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 알킬)이거나,  $R^3$ 는 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착되는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다(예를 들어,  $R^3HN-G-NHR^3$ 는 피페라진임). 대부분의 실시 형태에 있어서,  $R^3$ 는 수소 또는 알킬이다. 다수의 실시 형태에 있어서, 다이아민의 아미노 기 둘 모두는 일차 아미노 기(즉,  $R^3$  기 둘 다는 수소임)이며, 다이아민은 화학식  $H_2N-G-NH_2$ 를 갖는다.

[0041] 일부 실시 형태에서, G는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌, 또는 그의 조합이다. 적합한 알킬렌은 흔히 탄소 원자수가 2 내지 10, 2 내지 6, 또는 2 내지 4이다. 예시적인 알킬렌 기는 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등을 포함한다. 적합한 헤테로알킬렌은 흔히 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 2개 이상의 에틸렌 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌, 2개 이상의 프로필렌 단위를 갖는 폴리옥시프로필렌, 또는 이들의 공중합체이다. 적합한 아랄킬렌 기는 통상 1개 내지 10의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기에 결합된 6개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기를 포함한다. 일부 예시적인 아랄킬렌 기는 페닐렌이 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌에 결합된 페닐렌-알킬렌이다. 기 G와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤테로알킬렌, 폴리다이오가노실록산, 아릴렌 및 아랄킬렌 중에서 선택되는 2개 이상의 기의 조합을 지칭한다. 조합은, 예를 들어 알킬렌에 결합된 아랄킬렌일 수 있다(예를 들어, 알킬렌-아릴렌-알킬렌). 하나의 예시적인 알킬렌-아릴렌-알킬렌 조합에서, 아릴렌은 페닐렌이며, 각각의 알킬렌은 탄소 원자수가 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4이다.

[0042] 화학식 I에서 각각의 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n은 최대 1000, 최대 500, 최대 400, 최대 300, 최대 200, 최대 100, 최대 80, 최대 60, 최대 40, 최대 20, 또는 최대 10의 정수일 수 있다. n의 값은 흔히 적어도 1, 적어도 2, 적어도 3, 적어도 5, 적어도 10, 적어도 20, 또는 적어도 40이다. 예를 들어, 하첨자 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 20 범위일 수 있다.

- [0043] 각각의 하첨자 p는 독립적으로 1 내지 10의 정수이다. 예를 들어, p의 값은 흔히 최대 9, 최대 8, 최대 7, 최대 6, 최대 5, 최대 4, 최대 3, 또는 최대 2의 정수이다. p의 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다.
- [0044] 각각의 하첨자 q는 독립적으로 1 이상의 정수이며 적어도 50%의 q는 정수 2이다. 일부 실시 형태에서, 적어도 75%, 적어도 90%, 적어도 99%, 또는 심지어 q의 전부가 정수 2이다.
- [0045] 본 발명의 공중합체에는 화학식  $-R^a-(CO)-NH-$  (여기서  $R^a$ 는 알킬렌임)를 갖는기가 없는 경향이 있다. 공중합체성 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노기 모두는 옥살릴아미노기(즉,  $-(CO)-(CO)-NH-$  기)의 부분이다. 즉, 공중합체성 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐기는 다른 카르보닐기에 결합되며, 옥살릴기의 부분이다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 공중합체는 복수의 아민옥살릴아미노기를 갖는다.
- [0046] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 선형의 블록 공중합체이며(즉, 이들은 경질 블록 및 연질 블록을 포함함) 탄성중합체성일 수 있다. 이들은 기공지된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드에 비해 더 양호한 내용매성을 갖는 경향이 있다. 본 발명의 공중합체 중 일부는, 예를 들어, 톨루엔 또는 심지어 테트라하이드로퓨란에 불용성이다. 본 발명의 목적상, 하기 방법으로 공중합체가 특정 용매에 "불용성"인지 여부를 결정해야 한다. 약 1 g의 샘플 공중합체를 병에 넣고, 대략 100 g의 목적하는 용매를 첨가하고, 병을 밀봉하여 주위 온도에서 대략 4 시간 동안 롤러 위에 놓는다. 일정한 중량까지 건조시킨 후에 원래 질량의  $\geq 90\%$ 가 유지된다면, 공중합체 샘플을 불용성으로 간주한다.
- [0047] 본 발명의 공중합체는 또한 개선된 열 안정성을 갖는 경향이 있다. 본 발명의 공중합체 중 일부는, 예를 들어, 약  $220^\circ\text{C}$  이하, 약  $260^\circ\text{C}$  이하, 또는 심지어 약  $300^\circ\text{C}$  이하에서 유동하지 않는다. 본 발명의 목적상, 공중합체가 유동하는 온도는 ARES 평행판 유량계(델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 TA 인스트루먼트(TA Instruments)로부터 입수가 가능함)에서 공중합체가 2 mm의 두께로 압축되도록 공중합체가 충분히 연질인 온도로서 정의된다.
- [0048] 본 발명의 공중합체는 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명"은 인간의 눈에 투명한 재료를 지칭한다. 광학적으로 투명한 공중합체성 재료는 흔히 400 내지 700 nm 파장 범위에서 적어도 90%의 광 투과율, 2% 미만의 탁도, 및 1% 미만의 불투명도를 갖는다. 광 투과율 및 탁도 둘 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-95의 방법을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0049] 또한, 공중합체는 낮은 굴절률을 가질 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "굴절률"은 재료(예를 들어, 공중합체성 재료)의 절대 굴절률을 지칭하며, 자유 공간에서의 전자기 방사의 속도 대 관심있는 재료에서의 전자기 방사의 속도의 비이다. 전자기 방사는 백색광이다. 굴절률은, 예를 들어 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피셔 인스트루먼트(Fisher Instruments)로부터 구매가능한 아베(Abbe) 굴절계를 사용하여 측정된다. 굴절률의 측정치는, 어느 정도까지는 사용되는 특정 굴절계에 의존적일 수 있다. 당해 공중합체성 재료는 일반적으로 굴절률이 1.41 내지 1.50의 범위이다.
- [0050] 기능성 구성성분, 점착 부여제, 가소제, 및 다른 특성 개질제를 본 발명의 공중합체에 포함시킬 수 있다. 바람직한 임의의 첨가제는 고온 용융 가공성이 아니다. 즉, 이들은 본 발명의 공중합체가 용융 및 유동하는 온도에서 용융 및 유동하지 않는다.
- [0051] 기능성 구성성분에는, 예를 들어, 대전방지 첨가제, 자외선 광 흡수제(UVA), 장애 아민 광안정제(HALS), 염료, 착색제, 안료, 산화방지제, 슬립제(slip agent), 저점착성 재료, 전도성 재료, 내마모성 재료, 광학 요소, 치수 안정제, 점착제, 점착 부여제, 난연제, 인광 재료, 형광 재료, 나노입자, 그래피티 방지제(anti-graffiti agent), 이슬 방지제(dew-resistant agent), 내하중제(load bearing agent), 실리콘이트 수지, 건식 실리콘, 유리 비드, 유리 버블, 유리 섬유, 광물 섬유, 점토 입자, 유기 섬유, 예를 들어, 나일론, 케블라(Kevlar), 금속 입자 등이 포함된다. 이러한 임의의 첨가제는, 포함된다면 그리고 포함되는 경우, 이러한 첨가제가 최종 중합체 생성물의 기능 및 기능성에 해가 되지 않는다면, 본 발명의 공중합체 100부 당 최대 100부의 양으로 첨가될 수 있다. 광 확산 재료, 광 흡수 재료 및 형광증백제(optical brightener), 난연제, 안정제, 산화방지제, 상용화제(compatibilizer), 향미생물제, 예를 들어, 산화아연, 전기 전도체, 열 전도체, 예를 들어, 산화알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄, 및 유기 및/또는 무기 입자를 비롯한 니켈 입자, 또는 임의의 수의 그의 조합과 같은 기타 첨가제가 이들 시스템 내로 블렌딩될 수 있다. 상기에 열거된 기능성 구성성분은 또한 본 발명의 공중합체 내로 포함될 수 있는데, 다만, 이러한 포함이 얻어진 생성물에 바람직하지 않은 정도로 해로운 영향을 미치지 않아야 한다.
- [0052] 중합체성 재료에 유용한 점착 부여 재료 또는 가소제는 바람직하게는 분자 수준에서 혼화성이며, 예를 들어, 탄

성중합체성 재료 또는 열가소성 탄성중합체성 재료의 임의의 또는 모든 중합체 세그먼트에 가용성이다. 점착 부여 재료가 존재할 경우, 이는 일반적으로 중합체성 재료 100 중량부를 기준으로 5 내지 300 중량부, 더욱 전형적으로는 최대 200 중량부로 포함된다. 본 발명에 적합한 점착 부여제의 예는 실리콘 유체, 액체 고무, 탄화수소 수지, 로진, 천연 수지, 예를 들어, 이량체화되거나 수소화된 발삼 및 에스테르화된 아비에트산, 폴리테르펜, 테르펜 페놀계 물질, 페놀-포름알데히드 수지, 및 로진 에스테르를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 가소제의 예는 폴리부텐, 파라핀계 오일, 바셀린, 및 다이트리라이데실 프탈레이트와 같은 긴 지방족 측쇄를 가진 소정의 프탈레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0053] 다른 적합한 점착 부여제에는 실리케이트 점착 부여 수지가 포함된다. 적합한 실리케이트 점착 부여 수지는 하기 구조 단위 M(즉, 1가  $R_3SiO_{1/2}$  단위), D(즉, 2가  $R_2SiO_{2/2}$  단위), T(즉, 3가  $RSiO_{3/2}$  단위), 및 Q (즉, 4가  $SiO_{4/2}$  단위), 및 그의 조합으로 구성된 수지를 포함한다. 전형적이고 예시적인 실리케이트 수지는 MQ 실리케이트 점착 부여 수지, MQD 실리케이트 점착 부여 수지, 및 MQT 실리케이트 점착 부여 수지를 포함한다. 이들 실리케이트 점착 부여 수지는 보통 수평균 분자량이 100 내지 50,000 범위 또는 500 내지 15,000 범위이며, 일반적으로 메틸 R 기를 갖는다.

[0054] MQ 실리케이트 점착 부여 수지는  $R_3SiO_{1/2}$  단위("M" 단위) 및  $SiO_{4/2}$  단위("Q" 단위)를 갖는 공중합체성 수지이며, 여기서 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("TOH" 단위)를 생성함으로써, 실리케이트 점착 부여 수지의 규소-결합된 하이드록실 함량을 설명하게 되고, 일부는 다른  $SiO_{4/2}$  단위에만 결합된다.

[0055] 그러한 수지는, 예를 들어 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270], 및 미국 특허 제2,676,182호(Daudt et al.), 제3,627,851호(Brady), 제3,772,247호(Flannigan), 및 제5,248,739호(Schmidt et al.)에 기재되어 있다. 다른 예는 미국 특허 제5,082,706호(Tangney)에 개시되어 있다. 상기의 수지는 일반적으로 용매 중에 제조된다. 건조 또는 무용매, M 실리콘 점착 부여 수지는 미국 특허 제5,319,040호(Wengrovius et al.), 제5,302,685호(Tsumura et al.), 및 제4,935,484호(Wolfgruber et al.)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0056] 소정의 MQ 실리케이트 점착 부여 수지는 미국 특허 제3,627,851호(Brady), 및 제3,772,247호(Flannigan)에 따라 개질된, 미국 특허 제2,676,182호(Daudt et al.)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 값들로 중화 규산나트륨 용액을 캡핑하기 전의 시간을 제한하는 것을 포함한다. 중화된 실리카 하이드로졸은 흔히 2-프로판올과 같은 알코올로 안정화되며, 중화된 후 가능한 빨리  $R_3SiO_{1/2}$  실록산 단위로 캡핑된다. MQ 수지 상의 규소 결합된 하이드록실기(즉, 실라놀)의 수준은 실리케이트 점착 부여 수지의 중량을 기준으로 1.5 중량% 이하, 1.2 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 또는 0.8 중량% 이하로 감소될 수도 있다. 이는, 예를 들어 헥사메틸다이실라잔을 실리케이트 점착 부여 수지와 반응시킴으로써 성취될 수 있다. 그러한 반응은, 예를 들어 트라이플루오로아세트산으로 촉매 작용될 수 있다. 대안적으로, 트라이메틸클로로실란 또는 트라이메틸실릴아세트아미드를 실리케이트 점착 부여 수지와 반응시킬 수 있으며, 이 경우 촉매는 필요하지 않다.

[0057] MQD 실리콘 점착 부여 수지는, 미국 특허 제2,736,721호(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 점착 부여 수지에서,  $R_2SiO_{2/2}$  단위("D" 단위)의 메틸 R 기 중 일부는 비닐( $CH_2=CH-$ ) 기("DVi" 단위)로 대체될 수 있다.

[0058] MQT 실리케이트 점착 부여 수지는, 미국 특허 제5,110,890호(Butler) 및 일본 특허 공개 제HE 2-36234호에 교시된 바와 같이,  $R_3SiO_{1/2}$  단위,  $SiO_{4/2}$  단위 및  $RSiO_{3/2}$  단위("T" 단위)를 갖는 삼원공중합체이다.

[0059] 적합한 실리케이트 점착 부여 수지는 미시간주 미드랜드 소재의 다우 코닝(Dow Corning); 뉴욕주 알바니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials); 및 사우스 캐롤라이나주 록 힐 소재의 로디아 실리콘즈(Rhodia Silicones)와 같은 공급원으로부터 구매가능하다. 특히 유용한 MQ 실리케이트 점착 부여 수지의 예에는 상표명 SR-545 및 SR-1000으로 입수가 가능한 것이 포함되며, 이들 둘 모두는 뉴욕주 알바니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 구매가능하다. 이러한 수지는 일반적으로 유기 용매 중 형태로 공급되며 입수한 대로 본 발명의 점착제 제형에 사용될 수 있다. 둘 이상의 실리케이트 수지의 블렌드가 점착제 조성물

에 포함될 수 있다.

[0060] 본 발명의 공중합체는 용매로부터 주조되거나 필름으로 주조 및 중합되거나, 다양한 형상으로 성형 또는 엠보싱되거나, 필름으로 압출될 수 있다. 공중합체성 재료의 고온 안정성은 이들이 필름 형성의 압출 방법에 매우 적합하게 한다. 필름은 광학적으로 투명할 수 있다. 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체를 포함하는 다층 필름은, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007/0177272호(Benson et al.)에 기재되어 있다.

[0061] 본 발명의 공중합체는 다양한 용품에 유용하다. 용품은, 예를 들어, 본 발명의 공중합체 및 하나 이상의 임의의 기재를 포함하는 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 공중합체는 제1 기재에 인접한 층에 있거나, 제1 기재와 제2 기재 사이에 위치될 수 있다. 즉, 용품은 하기 순서로 배열될 수 있다: 제1 기재, 본 발명의 공중합체를 포함하는 층, 및 제2 기재. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "인접한"은 제2 층과 접촉하거나, 제2 층과 근접한 상태로 위치되지만 하나 이상의 추가의 층에 의해 제2 층으로부터 분리된 제1 층을 지칭한다.

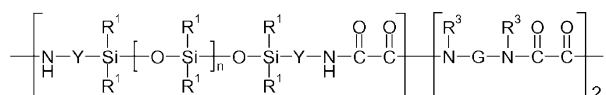
[0062] 본 발명의 공중합체는 점착 부여제를 포함하는 감압성 접착제 및 열 활성화 접착제와 같은 접착제 조성물로 조제될 수 있다. 이러한 접착제 조성물은, 예를 들어, 미국 특허 제7,371,464호(Sherman et al.)에 추가로 기재되어 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 공중합체는 핫멜트 접착제로서 사용될 수 있다. 전형적으로, 핫멜트 접착제는 점착 부여제를 거의 포함하지 않거나 전혀 포함하지 않는다. 핫멜트 접착제는, 예를 들어 2개의 표면을 복합체로 접합시키기 위하여 사용될 수 있다. 즉, 핫멜트 접착제는 핫멜트 접착제를 제1 및 제2 기재 사이에 위치하여 제1 기재를 제2 기재에 접합시키기 위하여 사용될 수 있다. 기재의 표면과 같은 표면에서의 적용 동안, 핫멜트 접착제는 바람직하게는 충분히 유동성이어서, 표면이 거칠더라도 표면을 완전히 습윤시켜 공극이 전혀 남지 않게 한다. 그러한 접착제 조성물은 전형적으로 적용할 때 낮은 점도를 가지며, 그 후 냉각시 고체로 응고된다. 응집 강도는 냉각시 형성된다. 대안적으로, 핫멜트 접착제 조성물은 당해 표면의 습윤을 가능케 하기에 충분하도록 점도를 저하시키는 용매 또는 담체를 이용하여 조제될 수 있다. 그 후, 용매 또는 담체를 제거하여 응집 강도를 갖는 고형 코팅을 제공할 수 있다.

[0064] 본 발명의 공중합체는 또한, 저점착성 백사이즈 코팅으로서 유용하다.

[0065] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 본 발명의 방법에 따라 제조될 수 있다. 하기의 방법을 사용하여 적어도 2개의 화학식 I'의 반복 단위를 포함하는 공중합체성 재료를 제조할 수 있다:

[0066] [화학식 I']



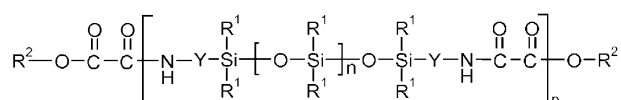
[0067]

[0068] (여기서, 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아랄킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이며; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌, 또는 그의 조합이고; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>의 다이아민에서 2개의 -NHR<sup>3</sup> 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며; 각각의 R<sup>3</sup>는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나 R<sup>3</sup>가 G와 함께 그리고 그들 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 1500의 정수임).

[0069] R<sup>1</sup>, Y, G, 및 R<sup>3</sup>의 적합한 예는 화학식 I에 관해 상기한 바와 동일하다.

[0070] 본 발명의 방법의 제1 단계는 화학식 IV의 화합물의 사용을 포함한다:

[0071] [화학식 IV]

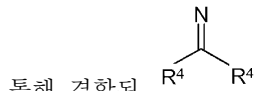


[0072]



[0073] (여기서, p는 1 내지 10의 정수임).

[0074] 화학식 IV의 화합물은 적어도 하나의 폴리아이오가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 옥살릴아미노 기를 갖는다. 기  $R^1$ , 기 Y, 및 하첨자 n은 화학식 I'에 관해 기재된 바와 동일하며, p는 1 내지 10의 정수이다. 각각의 기  $R^2$ 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 알콕시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N을



통해 결합된 이고, 여기서 각각의  $R^4$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나  $R^4$ 가 함께 고리를 형성한다.

[0075]  $R^2$ 에 적합한 알킬 및 할로알킬 기는 흔히 탄소 원자수가 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4이다. 3차 알킬 (예를 들어, tert-부틸) 및 할로알킬 기가 사용될 수 있지만, 흔히 인접한 옥시 기에 직접적으로 부착된(즉, 결합된) 1차 또는 2차 탄소 원자가 존재한다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸 및 아이소부틸이 포함된다. 예시적인 할로알킬 기에는 클로로알킬 기 및 플루오로알킬 기가 포함되며, 여기서, 상응하는 알킬 기 상의 수소 원자들 중 전부는 아니지만 일부는 할로 원자로 대체된다. 예를 들어, 클로로알킬 또는 플루오로알킬 기는 클로로메틸, 2-클로로에틸, 2,2,2-트라이클로로에틸, 3-클로로프로필, 4-클로로부틸, 플루오로메틸, 2-플루오로에틸, 2,2,2-트라이플루오로에틸, 3-플루오로프로필 및 4-플루오로부틸 등일 수 있다.  $R^2$ 에 적합한 아릴 기는, 예를 들어, 페닐과 같은 탄소 원자수 6 내지 12의 것들을 포함한다. 아릴 기는 비치환되거나, 알킬(예를 들어, 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 또는 n-프로필), 알콕시(예를 들어, 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시, 예를 들어 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시), 할로(예를 들어, 클로로, 브로모, 또는 플루오로), 또는 알콕시카르보닐(예를 들어, 탄소 원자수 2 내지 5의 알콕시카르보닐, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 또는 프로폭시카르보닐)로 치환될 수 있다.

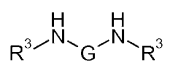
[0076] 화학식 IV의 화합물은 단일 화합물을 포함할 수 있거나(즉, 모든 화합물이 동일한 값의 p 및 n을 가짐), 복수의 화합물을 포함할 수 있다(즉, 화합물이 p에 대해 상이한 값들, n에 대해 상이한 값들, 또는 p 및 n 둘 모두에 대해 상이한 값들을 가짐). 상이한 n 값들을 갖는 화합물은 상이한 길이의 실록산 사슬을 갖는다. 적어도 2의 p 값을 갖는 화합물은 사슬 연장된다.

[0077] 일부 실시 형태에서는, 하첨자 p가 1과 동일한 화학식 IV의 제1 화합물 및 하첨자 p가 적어도 2와 동일한 화학식 IV의 제2 화합물의 혼합물이 존재한다. 제1 화합물은 상이한 n 값들을 갖는 복수의 상이한 화합물을 포함할 수 있다. 제2 화합물은 상이한 p의 값들, 상이한 n의 값들, 또는 p 및 n 둘 모두에 있어서의 상이한 값들을 갖는 복수의 화합물을 포함할 수 있다. 혼합물은 혼합물 중 제1 및 제2 화합물의 중량의 합계를 기준으로 화학식 IV의 제1 화합물(즉, p는 1과 동일함) 적어도 50 중량%, 및 화학식 IV의 제2 화합물(즉, p는 적어도 2와 동일함) 50 중량% 이하를 포함할 수 있다. 일부 혼합물에서, 제1 화합물은 화학식 IV의 화합물의 총량을 기준으로 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 적어도 98 중량%의 양으로 존재한다. 혼합물은 흔히 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하의 제2 화합물을 포함한다.

[0078] 혼합물 중의 화학식 IV의 사슬-연장된 화합물의 상이한 양은 화학식 I'의 탄성중합체성 재료의 최종 특성에 영향을 미칠 수 있다. 즉, 화학식 IV의 제2 화합물(즉, p는 적어도 2와 동일함)의 양을 유리하게 변동시켜 소정 범위의 특성을 지닌 탄성중합체성 재료를 제공할 수 있다. 예를 들어, 더 많은 양의 화학식 IV의 제2 화합물은 탄성중합체성 재료의 연성을 변경시키거나, 용융 유변상태를 변경시키거나(예를 들어, 탄성중합체성 재료가 용융물로서 존재할 때 더욱 용이하게 유동할 수 있음), 탄성중합체성 재료의 모듈러스를 저하시키거나, 이들의 조합을 발생시킬 수 있다.

[0079] 본 발명의 방법의 제1 단계에서, 화학식 IV의 화합물은 반응 조건 하에 몰 과량의 화학식 V의 다이아민과 결합한다:

[0080] [화학식 V]



[0081] .

- [0082] 기  $R^3$  및 기 G는 화학식 I'에 관해 기재된 바와 동일하다.
- [0083] 화학식 V의 다이아민은 때로 유기 다이아민 또는 폴리다이오가노실록산 다이아민으로 분류되며, 유기 다이아민은 예를 들어 알킬렌 다이아민, 헤테로알킬렌 다이아민, 아릴렌 다이아민, 아랄킬렌 다이아민 또는 알킬렌-아랄킬렌 다이아민으로부터 선택되는 것을 포함한다. 다이아민은 2개의 아미노 기만을 가지므로, 생성된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 및 폴리옥사미드-하이드라지드는, 흔히 탄성중합체성이고, 승온에서 용융되며, 일부 일반적인 유기 용매에 가용성인 선형 블록 공중합체이다. 다이아민에는 2개 초과 1차 또는 2차 아미노 기를 갖는 폴리아민이 없다. 화학식 IV의 화합물과 반응하지 않는 3차 아민이 존재할 수 있다.
- [0084] 예시적인 폴리옥시알킬렌 다이아민(즉, G가 헤테로알킬렌이며, 헤테로원자는 산소임)은, 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠맨(Huntsman)으로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE) D-230(즉, 평균 분자량이 230 g/몰인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 D-400(즉, 평균 분자량이 400 g/몰인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 D-2000(즉, 평균 분자량이 2,000 g/몰인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 HK-511(즉, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 기 둘 모두를 포함하며, 평균 분자량이 220 g/몰인 폴리에테르다이아민), 제파민 ED-2003(즉, 평균 분자량이 2,000 g/몰인, 폴리프로필렌 옥사이드 캡핑된(capped) 폴리에틸렌 글리콜), 및 제파민 EDR-148(즉, 트라이에틸렌글리콜 다이아민)로 구매가능한 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0085] 예시적인 알킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌임)은 에틸렌 다이아민, 프로필렌 다이아민, 부틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸헥타메틸렌 1,5-다이아민(즉, 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 듀퐁(DuPont)으로부터 상표명 다이텍(DYTEK) A로 구매가능), 1,3-펜탄 다이아민(듀퐁으로부터 상표명 다이텍 EP로 구매가능), 1,4-사이클로헥산 다이아민, 1,2-사이클로헥산 다이아민(듀퐁으로부터 상표명 DHC-99로 구매가능), 4,4'-비스(아미노사이클로헥실)메탄, 및 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 예시적인 아릴렌 다이아민(즉, G는 페닐렌과 같은 아릴렌임)은 m-페닐렌 다이아민, o-페닐렌 다이아민, 및 p-페닐렌 다이아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 아랄킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌-페닐과 같은 아랄킬렌임)은 4-아미노메틸-페닐아민, 3-아미노메틸-페닐아민, 및 2-아미노메틸-페닐아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 알킬렌-아랄킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌-페닐렌-알킬렌과 같은 알킬렌-아랄킬렌임)은 4-아미노메틸-벤질아민, 3-아미노메틸-벤질아민, 및 2-아미노메틸-벤질아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0087] 예시적인 하이드라진(즉, G는 결합임)은 하이드라진 및 N,N'-다이아미노피페라진을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0088] 일부 바람직한 실시 형태에서, 화학식 V의 다이아민은 하이드라진, 1,2-다이아미노에탄, 1,3-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, 1,5-다이아미노펜탄, 2-메틸-1,5-펜탄다이아민, 1,6-다이아미노헥산, 및 m-자일틸렌다이아민으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0089] 화학식 IV의 화합물과 몰 과량의 화학식 V의 다이아민의 반응으로부터, 화학식 VI의 아민-종결된 중합체가 얻어진다:
- [0090] [화학식 VI]
- $$\text{H}-\text{N}(\text{R}^3)-\text{G}-\text{N}(\text{R}^3)-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\left[ \text{N}(\text{H})-\text{Y}-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^1)_2 \right]_n-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{Y}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\left[ \text{N}(\text{H})-\text{G}-\text{N}(\text{H}) \right]_p-\text{H}$$
- [0091]
- [0092] 복수의 화학식 IV의 화합물, 복수의 다이아민, 또는 그의 조합을 사용하여 반응을 실행할 수 있다. 상이한 평균 분자량을 갖는 복수의 화학식 IV의 화합물은 반응 조건 하에서 단일한 다이아민 또는 다수의 다이아민과 결합할 수 있다. 예를 들어, 화학식 IV의 화합물은 상이한 n의 값들, 상이한 p의 값들, 또는 n 및 p 둘 모두에 있어서의 상이한 값들을 갖는 재료들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다수의 다이아민은, 예를 들어 유기 다이아민인 제1 다이아민과, 폴리다이오가노실록산 다이아민인 제2 다이아민을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 단일한 화학식 IV의 화합물은 반응 조건 하에서 다수의 다이아민과 결합할 수 있다.
- [0093] 화학식 IV의 화합물과 다이아민의 축합 반응은 흔히 실온에서 또는 최대 250℃까지의 온도와 같은 승온에서 실행된다. 예를 들어, 반응은 흔히 실온 또는 최대 100℃의 온도에서 실행될 수 있다. 다른 예에서, 상기 반응

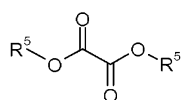
은 적어도 100℃, 적어도 120℃, 또는 적어도 150℃의 온도에서 실행될 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 온도는 흔히 100℃ 내지 220℃ 범위, 120℃ 내지 220℃ 범위, 또는 150℃ 내지 200℃ 범위이다. 축합 반응은 흔히 1시간 미만, 2시간 미만, 4시간 미만, 8시간 미만 또는 12시간 미만 내에 완료된다.

[0094] 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에 일어날 수 있다. 적합한 용매는 일반적으로 임의의 반응물들 또는 반응 생성물들과 반응하지 않는다. 또한, 적합한 용매는 일반적으로 공정 전체에 걸쳐 모든 반응물 및 모든 생성물을 용액 형태로 유지할 수 있다. 예시적인 용매는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 다이클로로메탄, 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산과 같은 알칸), 또는 그 혼합물을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0095] 반응이 완결된 후에, 과량의 다이아민 및 용매를 제거한다(존재하는 경우). 과량의 다이아민은, 예를 들어 진공 증류에 의해 제거될 수 있다.

[0096] 이어서, 생성된 화학식 VI의 아민-중결된 중합체를 옥살레이트 에스테르로 처리하여 아민 말단 기를 소모시키고 화학식 I'의 반복 단위를 형성한다. 화학식 II의 옥살레이트 에스테르가 유용하다:

[0097] [화학식 II]



[0098]

[0099] 화학식 II의 옥살레이트는, 예를 들어, 화학식 R<sup>5</sup>-OH의 알코올과 옥살릴 다이클로라이드와의 반응에 의해 제조될 수 있다. 화학식 II의 구배가능한 옥살레이트(예를 들어, 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 그리고 코네티컷주 브리스톨 소재의 VWR 인터내셔널(VWR International)로부터)은 다이메틸 옥살레이트, 다이에틸 옥살레이트, 다이-n-부틸 옥살레이트, 다이-tert-부틸 옥살레이트, 비스(페닐)옥살레이트, 비스(펜타플루오로페닐) 옥살레이트, 1-(2,6-다이플루오로페닐)-2-(2,3,4,5,6-펜타클로로페닐) 옥살레이트, 및 비스(2,4,6-트라이클로로페닐) 옥살레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0100] 특히 유용한 화학식 II의 옥살레이트 에스테르는, 예를 들어, 페놀, 에탄올, 부탄올, 메틸 에틸 케톤 옥심, 아세톤 옥심, 및 트라이플루오로에탄올의 옥살레이트 에스테르를 포함한다.

[0101] 임의의 적합한 반응기(예를 들어, 교반기가 장착된 유리 용기 또는 표준 케틀) 또는 공정을 사용하여 본 발명의 방법에 따른 공중합체성 재료를 제조할 수 있다. 반응은 배치식 공정, 반배치식 공정 또는 연속식 공정을 이용하여 실행할 수 있다.

[0102] 반응의 완결 시에 존재하는 임의의 용매를 생성된 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 또는 폴리옥사미드-하이드라지드로부터 제거할 수 있다. 제거 공정은 흔히 적어도 100℃, 적어도 125℃, 또는 적어도 150℃의 온도에서 실행된다. 제거 공정은 전형적으로 300℃ 미만, 250℃ 미만, 또는 225℃ 미만의 온도에서 이루어진다.

[0103] 용매의 부재 하에 반응을 실행하는 것이 바람직할 수 있다. 반응물 및 생성물 둘 모두와 상용성이 아닌 용매는 불완전한 반응 및 낮은 중합도를 유발할 수 있다.

[0104] 실시예

[0105] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 표시되지 않으면 중량 기준이다. 사용되는 용매 및 다른 시약들은, 달리 표시되지 않으면 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니 또는 뉴저지주 김스타운 소재의 EMD 케미칼스(EMD Chemicals)로부터 입수하였다.

재료의 표	설명
PDMS 다이아민	<p>제 US 5,214,119 호에 따라 제조된, 약 5,000 g/몰(5k), 약 14,000 g/몰(14k), 또는 약 25,000 g/몰(25k)의 수평균 분자량을 가진, 하기 화학식의 폴리다이메틸실록산 다이아민:</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$ <p>제US 5,026,890호에 기재된 바와 같이 스트리핑하지 않은(Unstripped) PDMS 다이아민은 약 13 중량%의 휘발성 사이클릭을 포함한다.</p>
다이텍 A	2-메틸-1,5-펜탄다이아민, 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰

## 시험 방법

표준화 1 N 수성 HCl을 사용하여 브로모페놀 블루 종말점에 대해 테트라하이드로퓨란(THF) 중에 적정함으로써 PDMS 다이아민의 아민 당량(AEW: Amine equivalent weight)을 결정하였다.

제US 7,501,184호의 방법에 따라 화학식 IV 샘플의 에스테르 당량(EEW:Ester equivalent weight)을 결정하였다.

메사추세츠주 노르우드 소재의 인스트론 코퍼레이션(Instron Corporation)으로부터의 모델 1122 인장 시험기를 사용하여, 두께가 약 1 mm이고 5 mm × 20 mm의 시험가능 영역을 가진 도그본 형상의 시편에 대해 영 모듈러스(Young's modulus)를 결정하였다.

ARES 유량계(텔라웨어주 뉴 캐슬 소재의 TA 인스트루먼트)를 사용하여 2.0 mm의 갭으로 260℃ 및 100 라디안/초의 전단률에서 본 발명의 중합체의 복합 용융 점도(Complex melt viscosity)를 얻었다.

고무 특성에 대한 ASTM D2240-5 표준 시험 방법- 경도계 경도(ASTM D2240-5 Standard Test Method for Rubber Property- Durometer Hardness)에 따라 쇼어(Shore) A 경도를 측정하였다. 이 시험 방법은 명시된 조건 하에서 재료 내로 강제 압입될 때의 특정 유형의 압입체(indenter)의 침투도(penetration)에 기초한다. 이 압입 경도는 침투도에 반비례하며, 재료의 탄성 계수 및 점탄성 거동에 따른다.

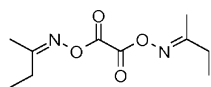
캐논-펜스케(Canon-Fenske) 점도계(모델 번호 50 P296)를 사용하여 27℃에서 0.2 g/dl 농도의 THF 용액 중에 평균 고유 점도(IV)를 27℃에서 측정하였다. 고유 점도는 3회 이상 실행하여 평균을 냈다. 평균 고유 점도를 결정하는 임의의 변수는 특정 실시예에서 설명한다. 값은 dl/g으로 보고한다.

## 화학식 IV의 화합물의 제조

미국 특허 출원 공개 제 2007/0148474호의 제2에 따라 PDMS 다이아민 및 3 내지 5배 몰 과량의 다이에틸 옥살레이트로부터 화학식 IV의 화합물을 제조하였다.

## 화학식 VII의 화합물의 제조

## [화학식 VII]

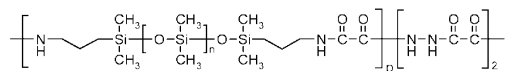


오버헤드 교반기, 첨가 깔때기, 얼음조, 온도 탐침, 및 질소 투입구가 장착된 1 L 플라스크에 2-부탄온 옥심(93.23 g) 및 MTBE(500 ml)를 첨가하였다. 내용물을 10℃로 냉각시키고, 내부 온도를 15℃ 미만으로 유지하면서 옥살릴 클로라이드(67.9 g)를 30 분에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 외부 냉각으로 내부 온도를 30℃ 미만으로 유지하면서 트라이에틸아민(108 g)을 30 분에 걸쳐 적가하였다. 충분한 물을 첨가하여 생성된 고체를 용해시킨 후, 수성층을 배출하였다. 유기층을 0.1 N HCl 로 2회 및 2 M 소듐 카르보네이트로 1회 세척한 후, MgSO<sub>4</sub> 상에서 이를 건조시키고 CELITE 패드를 통해 여과하였다. 회전식 증발기에서 용매를 제거하여 무색 투명한 오일로 하여 화학식 VII의 화합물 120 g을 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)은 기하 이성체의 혼합물로서 존재하는 제시된 구조와 일치하였다.

## 실시예 1



[0121] 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드의 제조



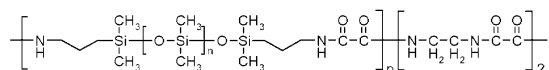
[0122]

[0123] N<sub>2</sub> 대기 하에서 격렬하게 교반하면서 10 분에 걸쳐 화학식 IV의 화합물(EEW = 8076 g/mol, 365 g, 45.20 mmol)을 무수 하이드라진(7 ml)에 첨가하였다. 3 시간 후에, 110℃에서 진공(133.3 Pa(1 토르)) 하에 표면 아래의 N<sub>2</sub> 스파지를 동반하여 과량의 하이드라진을 증류해내었다. 냉각시에, 점성의 검이 얻어졌다. <sup>1</sup>H NMR로 목적하는 구조를 확인하였다.

[0124] 생성된 재료(100.0 g)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(200 ml)에 용해시키고, 다이페닐 옥살레이트(1.500 g, 오레곤주 포트랜드 소재의 TCI 아메리카(TCI America)로부터 입수가능함)를 첨가하였다. 주위 온도에서 6 주 동안 교반한 후에, 실온에서 48 시간 동안 용매를 증발시켜 점성의 용액을 단리한 후, 150℃에서 48 시간 동안 진공 오븐 내에서 투명하고 질긴 탄성중합체를 얻었다.

[0125] 실시예 2

[0126] 실리콘 폴리(옥사미드)의 제조



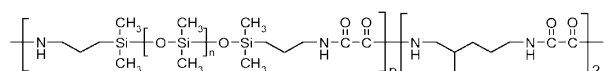
[0127]

[0128] 화학식 IV의 화합물(EEW = 12,887 g/mol, 400 g, 31.0 mmol)을 70 ml의 자일렌 중의 에틸렌 다이아민(9.33 g)에 10 분에 걸쳐 N<sub>2</sub> 대기 하에 격렬하게 교반하면서 첨가하였다. 3 시간 후에, 120℃에서 진공(133.3 Pa(1 토르)) 하에 표면 아래의 N<sub>2</sub> 스파지를 동반하여 과량의 에틸렌 다이아민을 증류해내었다. 냉각시에, 점성의 검이 얻어졌다. AEW는 17,974 g/mol이었다.

[0129] 생성된 재료(50.0 g)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(150 ml)에 용해시키고 다이페닐 옥살레이트(337 mg)를 첨가하였다. 주위 온도에서 1 주 동안 교반한 후에, 실온에서 24 시간 동안 용매를 증발시켜 재료를 단리한 후, 150℃에서 48 시간 동안 진공 오븐 내에서 투명하고 질긴 탄성중합체를 얻었다. IV는 2.53이었다.

[0130] 실시예 3

[0131] 실리콘 폴리(옥사미드)의 제조



[0132]

[0133] 화학식 IV의 화합물(EEW = 12,887 g/mol, 400 g, 31.0 mmol)을 50 ml 테칼린 중의 DYTEK A (18.13 g)에 10 분에 걸쳐 N<sub>2</sub> 대기 하에 격렬하게 교반하면서 첨가하였다. 3 시간 후에, 175℃에서 진공(133.3 Pa(1 토르)) 하에 표면 아래의 N<sub>2</sub> 스파지를 동반하여 과량의 에틸렌 다이아민을 증류해내었다. 냉각시에, 점성의 액체가 얻어졌다. AEW는 16,193 g/mol이었다.

[0134] 생성된 재료(50.00 g)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(150 ml)에 용해시키고 다이페닐 옥살레이트(373 mg)를 첨가하였다. 주위 온도에서 5 일 동안 교반한 후에, 실온에서 24 시간 동안 용매를 증발시켜 재료를 단리한 후, 150℃에서 48 시간 동안 진공 오븐 내에서 투명하고 질긴 탄성중합체를 얻었다. IV는 2.29였다.

[0135] 실시예 4

[0136] 화학식 IV의 화합물(EEW = 3195 g/mol, 1015 g)을 100 ml 자일렌 중의 에틸렌 다이아민(95.5 g)에 20 분에 걸쳐 격렬하게 교반하면서 내부 온도를 50℃로 유지하는 중에 첨가하였다. 1 h 후에, 진공(133.3 Pa(1 토르)) 하에 표면 아래의 Ar 스파지를 동반하여, 처음에는 주위 온도에서, 이어서 140℃에서 휘발성 물질을 증류해내었다. 냉각시에 점성의 검이 얻어졌다(AEW = 3898 g/mol).

- [0137] 생성된 재료(25.0 g)를 THF(75 ml)에 용해시키고, 화학식 VII의 화합물(0.7319 g)을 첨가하였다. 혼합물을 잠시 교반한 후, 테플론 주형에 즉시 부었으며, 이는 그 후 1 분 이내에 고형화되었다. 생성된 완전히 건조되고 중합된 재료의 복합 용융 점도는 260℃ 및 100 라디안/초에서 1716 푸아즈였다.
- [0138] 실시예 5
- [0139] 화학식 IV의 화합물( $EEW = 3195 \text{ g/mol}$ , 1015 g)을 100 ml 자일렌 중의 에틸렌 다이아민(95.5 g)에 20 분에 걸쳐 격렬하게 교반하면서 내부 온도를 50℃로 유지하는 중에 첨가하였다. 1 시간 후에, 진공(1 토르) 하에 표면 아래의 Ar 스파지를 동반하여, 처음에는 주위 온도에서, 이어서 140℃에서 휘발성 물질을 증류해내었다. 냉각시에 점성의 검이 얻어졌다( $AEW = 3898 \text{ g/mol}$ ).
- [0140] 생성된 재료(25.0 g)를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (75 ml)에 용해시키고 다이부틸 옥살레이트(0.6486 g)를 첨가하였다. 혼합물을 잠시 교반한 후, 테플론 주형에 즉시 부었다. 생성된 완전히 건조되고 중합된 재료는 58의 쇼어 A 경도(Shore A hardness) 및 4.8 MPa의 영 모듈러스를 가지고 있었다. 이는 톨루엔 및 THF에 불용성이었다.
- [0141] 본 명세서에 언급된 간행물의 완전한 개시는 각각이 개별적으로 포함되는 것처럼 전체적으로 원용에 의해 포함되었다. 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 개질 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 설명된 예시적인 실시 형태 및 실시예에 의해 부당하게 제한되는 것으로 의도되지 않고 그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예로서 제시된 것이며, 본 발명의 범주는 본 명세서에 하기와 같이 설명되는 특허청구범위에 의해서만 한정되는 것으로 의도됨을 이해하여야 한다.