



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월05일
(11) 등록번호 10-2073565
(24) 등록일자 2020년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/14 (2006.01) A61K 8/896 (2006.01)
A61K 8/899 (2006.01) C08G 77/392 (2006.01)
C08G 77/395 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7021764
(22) 출원일자(국제) 2012년12월20일
심사청구일자 2017년10월31일
(85) 번역문제출일자 2014년08월04일
(65) 공개번호 10-2014-0116902
(43) 공개일자 2014년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/070953
(87) 국제공개번호 WO 2013/103535
국제공개일자 2013년07월11일
(30) 우선권주장
61/582,921 2012년01월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007532179 A*
KR1020080083125 A*
KR1020100101010 A*
WO2002064665 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.
미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로
드 260
(72) 발명자
삭세나, 아눙하브
인도, 방갈로르 560037, 아이티피엘 로드, 쿤살라
할리, 비-112 해비타트 스플렌더
마리무투, 스리비드야
인도, 방갈로르 560037, 쿤달라할리, 에이이씨에
스 레이아웃, 씨-블록, 844 세컨드 메인 로드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 30 항

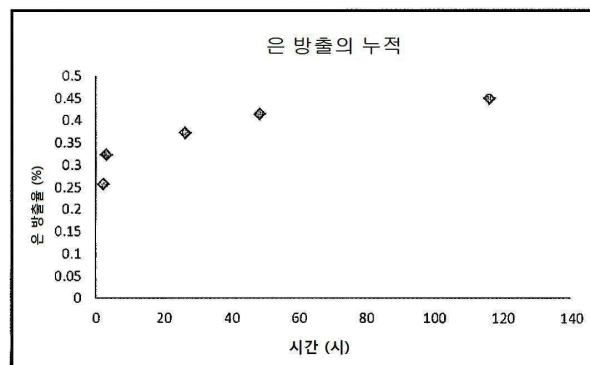
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 이온성 실리콘의 경화성 조성물

(57) 요약

이온성 실리콘의 경화성 조성물은 이온성기 및 가교 관능기를 갖는 일반식 $M_a^1 M_b^2 M_c^3 D_d^1 D_e^2 D_f^3 T_g^1 T_h^2 T_j^3 Q_i$ 를 갖는 실리콘을 포함한다. 상기 조성물은 $R_n R_o^{26} (OH)_p SiO_{(4-n-o-p)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 폴리오가노실록산, $H_q R_r^{28} SiO_{(4-q-r)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 오가노수소올리고실록산 또는 오가노수소폴리실록산, 전이 금속 촉매 및 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



UV 안정제, 경화 촉진제, 안료, 염료, 향미생물제, 살생물제, 계면활성제, 관능화된 또는 비관능화된 필러, 전도성 필러, 미분된 표면 처리된/미처리된 금속 산화물, 클레이, 가소제, 점착부여제, 이형제, 점착 촉진제, 상용화제, 약제학적 부형제, 계면활성제 또는 대전 방지제와 같은 다른 성분들 더 포함할 수 있다.

(72) 발명자

조시, 프라나브, 람찬드라

인도, 방갈로르 560037, 마라타할리, 무네코라라,
알지 304 푸르나 리베라 아파트

사카르, 알록

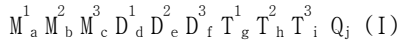
인도, 더블유비-732124, 말다, 모이나, 카나이나가
르

명세서

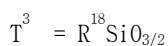
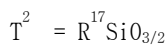
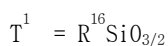
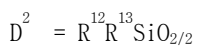
청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I)의 이온성 실리콘을 함유하는 치료용 조성물 :



(위 일반식(I)에서,



$Q = SiO_{4/2}$ 이고,

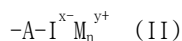
위에서, $R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11}, R^{13}$, 및 R^{15} 는 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 1가의 탄화수소임.

R^3, R^{10}, R^{16} 은 독립적으로 글리콜리드 $\{-C(O)CH_2O-\}$, 락티드 $\{-C(O)CH(CH_3)O-\}$, 부티로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2O-\}$ 및 캐프로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-\}$ 라디칼들 또는 R^1 에 의해 정의되는 탄화수소 라디칼 및 $-CH_2CH(R')(C_nH_{2n})-O-(C_2H_4O)_o-(C_3H_6O)_p-(C_4H_8O)_q-R'$ 에서 선택되고, 첨자 n 은 0 내지 6의 범위에 있는 값을 가짐.

첨자들 o, p 및 q 는 0 또는 양수이고 0 내지 100의 범위에 있는 값에서 독립적으로 선택되나, o, p, 및 q의 합이 1 이상이라는 제한이 따름.

R' 은 수소 또는 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 탄화수소일 수 있고, 또는 R' 은 독립적으로 글리콜리드 $\{-C(O)CH_2O-\}$, 락티드 $\{-C(O)CH(CH_3)O-\}$, 부티로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2O-\}$ 및 캐프로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-\}$ 라디칼들 또는 R^1 에 의해 정의되는 탄화수소 라디칼에서 선택됨.

R^4, R^{12}, R^{17} 은 하기 일반식 (II)를 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들 또는 일반식 (III)을 갖는 쯔비터이온들임;



위 일반식 (II)에서, A 는 2가의 탄화수소 또는 탄화수소옥시기에서 선택되는 적어도 하나의 이격 원자를 갖는 이격기이고,

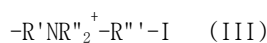
여기서 첨자들 n 및 y 는 독립적으로 1 내지 6에서 선택되고, 상기 첨자 x 는 상기 n 및 y의 곱이고,

상기 일반식 (II) 에서 A의 2가의 기는 $-(CH_2)_iC_6H_4(CH_2)_k-$, $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_kC_6H_4-$, 및 $-CH_2CH(R^1)(CH_2)_iC_6H_3R^{19}$

로 이루어지는 군에서 선택되는 아릴렌기이고, (R^1 은 위에서와 같이 정의되고, R^{19} 는 1 내지 20개의 탄소 원자, 황 원자(들), 질소 원자(들), 산소 원자(들)로부터의 1가의 라디칼 또는 상기 원자들의 조합을 함유하는 라디칼, I 는 0 내지 20의 값을 갖고, k 가 0 내지 20의 값을 가짐),

I 는 술포네이트 $-SO_3^-$, 설페이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPO_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기이고,

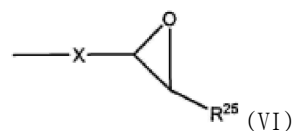
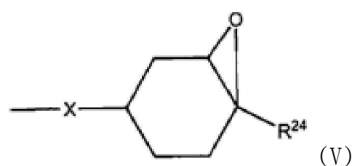
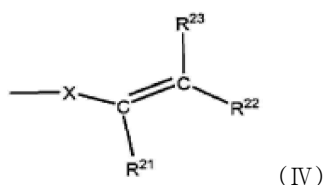
M 은 수소 이거나 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 전이 금속, 금속 착물, 4차 암모늄 및 포스포늄 기들, 양이온성 탄화수소, 유기 양이온, 알킬 양이온, 양이온성 바이오폴리머에서 독립적으로 선택되는 양이온이고, 상기 쓰비터이온들은 하기 일반식 (III) 을 가짐:



위 일반식 (III)에서, R' 은 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고, R'' 은 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유하는 1가의 탄화수소 라디칼이고, R''' 은 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고,

I 는 술포네이트 $-SO_3^-$, 설페이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPO_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기임.

R^7 , R^{14} , 및 R^{18} 은 독립적으로 수소 또는 하기 일반식들의 반응기를 함유하는 1가의 라디칼에서 선택되는 경화성 관능기들이고:



상기 R^{21} 내지 R^{25} 는 독립적으로 수소, 1 에서부터 60 까지의 탄소 원자를 갖는 지방족/방향족 1가의 탄화수소에서 선택되고,

상기 X 는 1 내지 60개의 탄소 원자 및 0 내지 20개의 산소, 질소 및 황과 같은 헤테로원자들로 구성되는 2가의 탄화수소 결합이고, R^7 , R^{14} , 및 R^{18} 은 상기 일반식 (III)의 화합물, 즉 쓰비터 이온이 아니고, 첨자들 a, b, c, d, e, f, g, h, i, j 는 다음과 같은 제한에 따르는 0 또는 양수이다: a, b, c, d, e, f, g, h, i 및 j 의

합이 2 이상 6000 이하이고, b, e 및 h 의 합이 0 초과이고, c, f 및 i 의 합이 0을 초과함.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R^4 , R^{12} , R^{17} 은 일반식 (II) 을 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들이고 일반식 (II) 에서 A의 2가의 기는 일반식 $-(CHR^{20})_m-$ 의 알킬렌 기(m 은 1 내지 20의 값을 갖고, R^{20} 은 수소 또는 R^1 임)인, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R^4 , R^{12} , R^{17} 은 일반식 (II) 를 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들이고, 일반식 (II) 에서 A의 2가의 기는 $(CHR^{20})_m-(O-CH(R^{20})(CH_2)_p-O-(CH_2)_I-$ (I 는 0 에서부터 20 까지의 값을 갖고, m 은 0 내지 50 의 값을 갖고, p 는 1 에서부터 50까지의 값을 가짐) 에서 선택되는 탄화수소옥시기인, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 R^4 , R^{12} , R^{17} 은 일반식 (II) 를 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들이고, M 은 독립적으로 Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Cu, Fe, Ni, Ga, Al, Mn, Cr, Ag, Au, Pt, Pd, Pb, Sb, Ru, Sn Rh, Co, Ce, Eu, Gd 및 La 에서 선택되는 양이온인, 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{11} , R^{13} , 및 R^{15} 는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 터트-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 네오펜틸, 터트-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸 기, n-노닐 기, n-데실기, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 메틸사이클로헥실, 페닐, 나프틸; o-, m- 및 p-톨릴, 자일릴, 에틸페닐 및 벤질로 이루어지는 군에서 선택되는, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, R^3 , R^{10} , R^{16} 은 $CH_2CH(R')(C_nH_{2n})-O-(C_2H_4O)_o-(C_3H_6O)_p-(C_4H_8O)_q-R'$ 에서 독립적으로 선택되는, 조성물.

(위에서, 첨자 n 은 0 내지 6의 범위에 있는 값을 가지고, 첨자들 o, p 및 q 는 o, p 및 q의 합이 1 이상이라는 제한에 따라 0 또는 양수이며, 0 내지 100의 범위에 있는 값에서 독립적으로 선택됨.

R' 은 수소 또는 1 에서부터 60 까지의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 탄화수소일 수 있고, 또는 R' 은 글리콜리드 $\{-C(O)CH_2O-\}$, 락티드 $\{-C(O)CH(CH_3)O-\}$, 부티로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2O-\}$ 및 캐프로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-\}$ 라디칼들로부터 독립적으로 선택될 수 있고, 또는 R^1 에 의해 정의되는 탄화수소 라디칼임.)

청구항 8

제1항에 있어서, 조성물 총 중량 기준으로, 실리카, 폼드 실리카, 나노 실리카, 관능화된 또는 비관능화된 실리 콘 레진, 천연 및 합성 섬유, 폴리사카라이드, 코르크, 그라파이트 및 카본 블랙, 그래핀, 클레이, 보론 니트라이드, 미분된 금속 및 표면 처리되거나 되지 않은 금속 산화물에서 선택되는 0-99 중량부의 보강 필러 또는 비-보강 필러를 더 포함하는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

$R_n^{26}R_o^{27}(OH)_pSiO_{(4-n-o-p)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 폴리오가노실록산을 더 포함하는 조성물.

(위에서, R^{26} 은 실리콘에 직접 결합되는 C_{2-20} 알케닐이고, R^{27} 은 알케닐, 알콕시, 사이클로알킬, 에폭시, 사이클로에폭시 및 아릴 외에 비치환된 또는 치환된 1가의 하이드로카르빌에서 선택되는 기이고, n, o, 및 p의 합이 1 내지 2인 양수이고, n 은 0 이상이며, p 는 0 이상임.)

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 R^{26} 은 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 또는 데세닐인, 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, R^{27} 은 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로헥실, 페닐, 톨릴, 나프틸, 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필, 2-(노나플루오로부틸)에틸, 에틸벤질, 1-페닐에틸, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및 이소-프로폭시, 에폭시 및 사이클로에폭시에서 선택되는 기인, 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 조성물이 $H_qR_r^{28}SiO_{(4-q-r)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 오가노하이드로젠올리고실록산 또는 오가노수소폴리실록산을 더 포함하는, 조성물.

(위에서, R^{28} 은 1 내지 60개 탄소 원자 알킬 라디칼들에서 선택되는 비치환된 또는 치환된 1가의 하이드로카르빌(알케닐 제외) 에서 선택되는 기이고, q 는 0 보다 크고, r 은 0 이상이고, q 및 r 의 합은 3 이상임.)

청구항 13

제12항에 있어서, R^{28} 은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 헥실, 옥틸, 페닐, 메틸페닐, 사이클로헥실 및 할로알킬 라디칼들로 이루어지는 군에서 선택되는, 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조성물이 촉매를 더 포함하는, 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 촉매가 전이 금속계 촉매이고, 염화제2백금, 제2염화백금 산, 비스(아세틸아세토나토)백금, (n⁵-사이클로펜타디에닐)트리알킬백금 착화합물, 백금 트리아제니도 착화합물, Pt(PPh₃)₂Cl₂, 철, 팔라듐 및 로듐 착화합물에서 선택되는, 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, UV 안정제, 사슬 연장제, 경화 촉진제, 경화 개시제, 경화 반응 억제제, 안료(pigment), 염료(dye), 항미생물제(antimicrobial agent), 항진균제(antifungal agent), 약물(drug), 살생물제(biocide), 계면활성제, 전도성 필러, 미분된 표면 처리된/미처리된 금속 산화물, 나노필러, 클레이(clay), 가소제, 점착부여제, 이형제, 점착 촉진제, 상용화제, 약제학적 부형제, 계면활성제, 상용화제, 방사선-비투과 물질 및 대전 방지제에서 선택되는 하나 이상의 성분들을 더 포함하는, 조성물,

청구항 17

제1항의 이온성 실리콘을 포함하는 경화성 조성물을 포함하여 구성되는 투명 내지 반투명의 실리콘 러버 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 조성물이 백금 촉매촉진 열 경화된(platinum catalyzed thermally cured) 것인, 실리콘

러버 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 조성물이 백금 촉매촉진 UV 경화된 것인, 실리콘 러버 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 조성물이 퍼옥사이드 개시 열 경화된(peroxide initiated thermally cured) 것인, 실리콘 러버 조성물.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 조성물이 선택적으로 은, 구리, 아연, 클로르헥시딘, 벤즈알코늄 클로라이드, 비구아나이드, 다-4차(polyquaternary) 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물, 키토산 및 그 유도체, 항미생물제들로서의 니신, 페디오신, 고메신, 플루리시딘 및 그들 유도체를 포함하되 이들로 한정되지 않는 항미생물 펩타이드를 포함하여 구성되는, 실리콘 러버 조성물.

청구항 22

제1항의 이온성 실리콘을 포함하는 경화성 조성물을 포함하여 구성되는 투명 내지 반투명의 실리콘 겔 조성물.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 조성물이 백금 촉매촉진 열 경화된 것인, 실리콘 겔 조성물.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 조성물이 백금 촉매촉진 UV 경화된 것인, 실리콘 겔 조성물.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 조성물이 접착제로써 사용되는, 실리콘 겔 조성물.

청구항 26

제22항에 있어서, 은, 구리, 아연, 클로르헥시딘, 벤즈알코늄 클로라이드, 비구아나이드, 다-4차 암모늄 화합물, 다-4차(polyquaternary) 포스포늄 화합물, 키토산 및 그들 유도체, 니신, 페디오신, 고메신, 플루리시딘 및 그들 유도체와 같은 항미생물 펩타이드 및 항미생물제로서의 제조합 형태를 선택적으로 포함하여 구성되는, 실리콘 겔 조성물.

청구항 27

헬스케어, 퍼스널 케어, 자동차, 코팅, 가사(household), 페인트, 세탁용 세제, 직물, 전기/전자, 항공우주, 멤브레인, 접착제, 연료 전지, 건설, 의류, 스포츠 용품, 가전 제품의 생산, 기계 및 기구 건설 및 소비재에서 선택되고, 제1항의 이온성 실리콘을 포함하는 경화성 조성물을 포함하여 구성되는, 용품.

청구항 28

제27항에 있어서, 금속, 금속 이온, 생리활성 성분, 항-여드름제, 항-노화제, 항-충치제, 항-진균제, 항-미생물제, 항-산화제, 항-암, 항-바이러스성, 항-염증, 항-응고제, 지혈제, 엑스폴리언트, 호르몬, 효소, 의약 화합물, 살생물제, 외부 진통제, 경구 치료제, 경구 치료 약물, 산화제, 환원제, 피부 보호제, 에센셜 오일, 방충제, UV 빛 흡수제, 솔라 필터, 안료, 수화제, 비타민 및 이들 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 추가 제제(additional agent)를 포함하여 구성되는, 용품.

청구항 29

제28항에 있어서, 용품이 금속, 금속 이온, 생리활성 성분, 항-여드름제, 항-노화제, 항-충치제, 항-진균제, 항-미생물제, 항-산화제, 항-암, 항-바이러스성, 항-염증, 항-응고제, 지혈제, 엑스폴리언트, 호르몬, 효소, 의약 화합물, 살생물제, 외부 진통제, 경구 치료제, 경구 치료 약물, 산화제, 환원제, 피부 보호제, 에센셜 오일, 방

충제, UV 빛 흡수제, 솔라 필터, 안료, 수화제, 비타민 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 추가 제제를 포함하여 구성되는, 용품.

청구항 30

제29항에 있어서, 상처 드레싱, 흉터 감소 위한 드레싱, 약물 전달 장치, 의료용 튜브, 임상적 표면, 심박조율기 리드, 감압 접착제, 상처 치료 패치, 상처 관리 제품, 의료용 접착제, 카테터, 셉트, 벨브, 스텐트, 경피성 이온토포레시스 패치, 조직 공학용 지지체, 항-균성 제품, 안과용 장치, 바이오인서트(bioinserts), 수술 장치, 플러그, 의료 기기, 약물 저장(medical storage)용 장치, 아동케어(childcare) 제품, 보조 호흡 장치, 안과용 장치, 보철물, 재건용 장치 및 바디 임플란트에 더 사용되는, 용품.

청구항 31

제27항에 있어서, 상기 퍼스널 케어가 1 이상의 소취제, 발한억제제, 발한억제제/소취제, 스틱 및 물-은 제품, 스킨 로션, 보습제, 토너, 클렌징 제품, 스타일링 젤, 헤어 염료, 헤어 컬러 제품, 헤어 스트레이트너, 네일 폴리쉬, 네일 폴리쉬 리무버, 선스크린, 항-노화 제품, 립스틱, 파운데이션, 페이스 파우더, 아이 라이너, 아이 섀도우, 블러쉬, 메이크업, 마스크라, 모이스춰라이징제, 파운데이션, 바디 및 핸드 제품, 스킨 케어 제품, 페이스 및 손 제품, 방향제, 소프트 포커스 적용, 주야간 스킨 케어 제품, 테닝제, 핸드 리퀴드, 퍼스널 케어용 부직포 용품, 베이비 로션 페이스 클렌징 제품, 헤어 큐티클 코팅제, 퍼스널 케어 린스-오프 제품, 젤, 베스 폼, 스크러빙 클렌저, 방출-조절형 퍼스널 케어 제품, 헤어 컨디셔닝 미스트, 스킨 케어 모이스춰라이징 미스트, 스킨 와이프, 모공 스킨 와이프, 모공 클렌저, 잡티 제거제, 각질 제거제, 피부 박리 촉진제, 스킨 타월렛 및 클로스(clothes), 탈모제, 퍼스널 케어 윤활제, 손톱 착색제, 피부에 사용되는 의약 조성물의 국소 적용을 위한 약물 전달 시스템 및 이들 조합을 포함하는, 용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조사항

[0002] 본 출원은, 2012년 1월 4일자로 출원되고, 그 전체가 본 명세서의 참고문헌을 이루는, 미국 가출원(provisional application) 제61/582,921호에 대한 우선권을 주장한다.

배경 기술

[0003] 본 발명은 이온성기 함유 폴리오가노실록산인 실리콘 이오노머 및 부가 반응 또는 탈수소 축합 반응 경화를 수행하는 적어도 하나의 관능기를 함유하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 엘라스토머, RTV, 및 퍼스널 케어용, 상처 드레싱, 흉터 감소 위한 드레싱과 같은 헬스 케어용 용품, 경피성 약물 전달 패치, 의료용 튜브, 임상적 표면, 수술 장치, 심박조율기 리드, 가전 제품, 의류, 다이빙 마스크와 같은 스포츠 용품, 페인트, 코팅, 연료 전지, 전자 및 전기-광학 기기, 농업, 멤브레인, 사출 성형가능하고 압축 성형가능한 러버 및 플라스틱, 및 다양한 실리콘계 러버용을 포함하는 젤 등 많은 다양한 적용에서 상기 조성물을 유용하게 한다.

[0004] 미국 특허 2,968,643호는 술폰-아릴알킬 실록산, 그의 염 및 그 제조 방법을 설명한다.

[0005] 일본 특허 6,247,827호 및 JP 6,247,835호는 제조 방법 술폰네이트 관능화된 실리콘 및 그의 퍼스널 케어 적용에 사용을 개시한다.

[0006] 미국 특허 4,525,567호 및 4,523,002호는 쯔비터이온성 술폰네이트 기로 관능화된 폴리오가노실록산 및 그 제조 방법들을 설명한다.

[0007] WO 2006065467호는 술폰네이트계 이온성 실리콘 및 아미노폴리오가노실록산과 산 무수물 함유 술폰네이트의 반응을 경유하는 그 제조방법을 개시한다.

[0008] EP581296 A2호는 폴리에테르 관능화된 술폰네이트-폴리오가노실록산 및 수용성 리튬 설페이트 용액의 존재 하 하이드라이드-함유 폴리오가노실록산과 알릴-폴리에테르 및 p-클로로메틸스티렌의 하이드로실릴화와 뒤이은 클로로기의 치환 반응을 경유하는 그 제조방법을 개시한다.

[0009] 그러나, 상기 제시된 방법들은 폴리머 체인의 일부로서 실리콘-하이드라이드, 또는 비닐과 같은 반응 관능기를

함유하는 상기 폴리오가노실록산 이오노머를 개시하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이온성 실리콘 체인의 -실리콘-하이드라이드, -비닐과 같은 반응 관능기의 도입으로 인해 경화되는 이온성 실리콘을 포함하여 구성된다. 상기 이온성 실리콘은 경화되어 겔 및 이온성기를 포함하여 구성되는 러버와 같은 다양한 엘라스토머 조성물이 얻어진다. 이온성기의 존재는 상기 엘라스토머 조성물에 구별되는 특성을 부여함으로써 헬스케어, 퍼스널 케어, 자동차, 코팅, 전기 및 전자제품, 가전 제품, 농업, 오일 및 가스, 직물 및 스포츠 용품과 같은 적용에 있어 상기 조성물을 유용하게 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 이온성 실리콘 함유 경화성 조성물은 본 명세서에서 제공된다. 상기 이온성 실리콘은 하기 일반식 (I) 을 갖는다:

$$[0012] M_a^1 M_b^2 M_c^3 D_d^1 D_e^2 D_f^3 T_g^1 T_h^2 T_j^3 Q_j. \quad (I)$$

[0013] 여기서,

$$[0014] M^1 = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$$

$$[0015] M^2 = R^4 R^5 R^6 SiO_{1/2}$$

$$[0016] M^3 = R^7 R^8 R^9 SiO_{1/2}$$

$$[0017] D^1 = R^{10} R^{11} SiO_{2/2}$$

$$[0018] D^2 = R^{12} R^{13} SiO_{2/2}$$

$$[0019] D^3 = R^{14} R^{15} SiO_{2/2}$$

$$[0020] T^1 = R^{16} SiO_{3/2}$$

$$[0021] T^2 = R^{17} SiO_{3/2}$$

$$[0022] T^3 = R^{18} SiO_{3/2},$$

$$[0023] Q = SiO_{4/2} \text{ 이고,}$$

[0024] 여기서, 상기 $R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11}, R^{13}$, 및 R^{15} 는 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 1가의 탄화수소이고, 상기 R^3, R^{10}, R^{16} 은 독립적으로 글리콜리드 $\{-C(O)CH_2O-\}$, 락티드 $\{-C(O)CH(CH_3)O-\}$, 부티로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2O-\}$ 및 캐프로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-\}$ 라디칼들 또는 R^1 에 의해 정의되는 탄화수소 라디칼에서 선택된다.

[0025] 상기 R^4, R^{12}, R^{17} 은 $-A-I^x M_n^{y+}$ 의 일반식 (II)를 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들 또는 일반식 (III)을 갖는 썬비터이온들이며, 여기서, 상기 A 는 2가의 탄화수소 또는 탄화수소옥시 기에서 선택되는 적어도 하나의 이격 원자를 갖는 이격기이고, 상기 I 는 술포네이트 $-SO_3^-$, 셀레이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPo_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기이고, 상기 M 은 수소 이거나 독립적으로 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 전이 금속, 금속 착물, 4차 암모늄 및 포스포늄 기들, 양이온성 탄화수소, 유기 양이온, 알킬

양이온, 양이온성 바이오폴리머, 및 $-R'NR''^+-R'''-I$ 의 일반식 (III) 을 갖는 쪼비터이온들에서 선택되는 양이온 이고:

[0026] 여기서, 상기 R' 은 1 내지 약 60 개의 탄소 원자를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고, 상기 R'' 은 1 내지 약 60 개의 탄소 원자를 함유하는 1가의 탄화수소 라디칼이고, R''' 은 2 내지 약 20개의 탄소 원자, 구체적으로는 2 내지 약 8개의 탄소 원자 및 더 구체적으로는 2 내지 약 4개의 탄소 원자, 를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고, 상기 I 은 술포네이트 $-SO_3^-$, 설페이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPO_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기이고, 상기 R^7 , R^{14} , 및 R^{18} 은 독립적으로 수소, 또는 불포화 1가의 라디칼 또는 에폭시기 함유 라디칼에서 선택되고, 여기서 첨자들 n 및 y 는 독립적으로 1 내지 6에서 선택되고, 상기 첨자 x 는 상기 n 및 y 의 곱이고, 상기 첨자 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ 는 다음과 같은 제한에 따르는 0 또는 양수이다: $a, b, c, d, e, f, g, h, I$ 및 j 의 합이 2 이상 6000 이하이고, b, e 및 h 의 합이 0 초과이며, c, f 및 i 의 합이 0 초과이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 다양한 구체예들은 하기 도면과 함께 설명된다:

도1 은 술포네이트 기를 갖는 이온성 실리콘을 함유하는 부가 반응 경화 실리콘 엘라스토머로부터의 은의 방출을 시간과 함께 나타내는 그래프이다.

도2 및 도3 은 술포네이트 기를 갖는 이온성 실리콘을 함유하는 부가 반응 경화 실리콘 겔의 수분 흡수를 나타내는 그래프들이다.

도4 는 술포네이트 기를 갖는 이온성 실리콘을 함유하는 실리콘 겔의 투습도(MVTR) 를 나타내는 그래프이다.

도5 는 술포네이트 기를 갖는 이온성 실리콘을 함유하는 실리콘 겔로부터의 클로르헥시딘의 방출 누적량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 사용된 단수형태의 부정관사(a, an) 및 정관사(the)는 복수형태를 포함하는 것이고, 특정 수치는 달리 명확하게 지적하지 않는 한 적어도 그 특정수치를 포함하는 것이다.

[0029] 본 명세서에서 범위는 "약" 또는 "대략" 하나의 특정수치 내지 "약" 또는 "대략" 다른 하나의 특정수치로 표현된다. 이러한 범위가 표현되면, 하나의 구체예는 하나의 특정 수치 내지 다른 특정 수치를 포함한다. 이와 유사하게, 특정수치 앞에 "약" 을 두어 특정수치가 근사치로 표현되면, 상기 특정 수치는 하나의 구체예를 형성한다는 것을 이해하여야 한다.

[0030] 본 명세서에 설명된 모든 방법들은 다르게 표시하거나 또는 문맥상 명백하게 다르게 나타내지 않는 한, 임의의 적절한 순서로 수행될 수 있는 것이다. 일부 또는 모든 실시예에서 사용된 모범 언어(예를 들어, "와 같은")는 본 발명을 보다 잘 이해할 수 있도록 한 것일 뿐이며, 달리 명시되지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다. 본 명세서에서 사용된 언어는 비-청구 요소들을 본 발명의 실시예 필수적인 것으로 나타내는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0031] 본 명세서에 사용된 "포함하여 구성되는", "포함하는", "특징으로 하는" 및 그 문법적 등가의 표현들은 부가적인, 언급되지 않은 요소들 또는 방법단계들을 배제하지 않는 포괄적 또는 개방형 용어로 사용된 것이며, 보다 제한적인 용어인 "구성되는" 및 "본질적으로 구성되는" 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 실시예 외의 경우 또는 다르게 표시한 경우를 제외하고, 본 명세서 및/또는 특허청구범위에서 기술된 물질의 양, 반응조건, 지속시간, 물질의 정량성질 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 '약' 에 의해 수식되는 것으로서 이해되어야 한다.

[0033] 본 명세서에 기재된 모든 수치 범위는 그 범위를 갖는 서브레인지스를 포함하며, 이러한 범위 또는 서브레인지스의 다양한 종단점(endpoints)의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 또한, 구조적으로, 조성적으로 및/또는 기능적으로 관련된 화합물, 재료, 또는 물질(substances)의 군에 속하는 것으로 명세서에 명시적으로 또는 암시적으로 기술된 그리고/또는 특허청구범위에서 명시적으로 또는 암시적

으로 기재된 및/또는 특허청구범위에서 표현적으로 또는 함축적으로 기술된 임의의 화합물, 재료 또는 물질 (substances)은 그 군의 개별적인 대표물들 및 이들의 모든 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 표현 "탄화수소 라디칼"은 하나 이상의 수소가 제거된 임의의 탄화수소기를 의미하는 것이며, 알킬, 알케닐, 알카인일, 사이클릭 알킬, 사이클릭 알케닐, 사이클릭 알카인일, 아릴, 아르알킬 및 아레닐을 포함하는 것이고, 헤테로원자를 함유할 수도 있는 것이다.

[0036] 용어 "알킬"은 임의의 1가, 포화, 선형, 분지형 또는 사이클릭 탄화수소기를 의미하는 것이고; 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 임의의 1가 선형, 분지형, 또는 사이클릭 탄화수소기를 의미하는 것으로, 상기 기의 부착 위치는 탄소-탄소 이중결합이 되거나 또는 다른 임의의 곳일 수 있으며, 용어 "알카인일"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합과, 선택적으로 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 임의의 1가 선형, 분지형, 또는 사이클릭 탄화수소기를 의미하는 것으로 상기 기의 부착 위치는 탄소-탄소 삼중결합이거나, 탄소-탄소 이중결합이거나 또는 다른 임의의 곳일 수 있다. 예시적인 알킬의 메틸, 에틸, 프로필 및 이소부틸을 포함하고; 알케닐의 예는 비닐, 프로페닐, 알릴, 메탈릴, 에틸리데닐 노보란, 에틸리덴 노보닐, 에틸리데닐 노보넨 및 에틸리덴 노보네일을 포함하며; 알카인일의 예는 아세틸레닐, 프로파길 및 메틸아세틸레닐을 포함한다.

[0037] 표현 "사이클릭 알킬", "사이클릭 알케닐", 및 "사이클릭 알카인일"은 바이사이클릭 구조, 트리사이클릭 구조 및 고차 사이클릭 구조를 포함할 뿐만 아니라, 상기 사이클릭 구조들은 알킬, 알케닐, 및/또는 알카인일기로 더 치환될 수 있다. 그 대표적 예는 노보닐, 노보네일, 에틸노보닐, 에틸노보네일, 사이클로헥실, 에틸사이클로헥실, 에틸사이클로헥세닐, 사이클로헥실사이클로헥실 및 사이클로프로판트리에닐을 포함한다.

[0038] 용어 "아릴"은 임의의 1가 방향족 탄화수소기를 의미하며; 용어 "아르알킬"은 하나 이상의 수소원자가 동일한 수의 같거나 다른 아릴기(여기서 정의한 바와 같음)에 의해 치환된 임의의 알킬기(여기서 정의한 바와 같음)를 의미하며; 용어 "아레닐"은 하나 이상의 수소원자가 동일한 수의 같거나 다른 알킬기(여기서 정의한 바와 같음)로 치환된 임의의 아릴기(여기서 정의한 바와 같음)를 의미하는 것이다. 아릴의 예는 페닐 및 나프탈레닐을 포함하고; 아르알킬의 예는 벤질 및 페네틸을 포함하며; 아레닐의 예는 톨릴 및 자일릴을 포함한다.

[0039] 모든 점도는 달리 언급되지 않는 한 섭씨 25도에서 측정하여 얻은 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 본 명세서의 설명내용에 의하면 처음 접촉되기 직전의 시점, 자체 형성되는 시점, 블렌딩되는 시점, 또는 하나 이상의 다른 물질, 성분, 원료와 혼합되는 시점에서 존재하는 물질, 성분 또는 원료가 언급된다. 반응생성물, 결과의 혼합물 또는 그 유사물로 식별된 물질, 성분 또는 원료는 본 명세서의 설명내용에 따라 통상적인 방법으로 당 분야 통상의 기술자(예를 들어, 화학자)가 수행하면 접촉의 과정, 자체 형성, 블렌딩 또는 혼합조작 중에 화학 반응 또는 변환을 통해 동질성(identity), 특성 또는 특징을 얻을 수 있다.

[0041] 화학 반응물질 또는 출발물질의 화학 제품 또는 최종물질로의 변형은 점진적으로 전개되는 과정이며, 이의 반응 속도와는 무관하다. 따라서, 상기 변형 과정에 있어서 출발물질과 최종물질의 섞임이 있을 수 있고, 상기 변형의 운동 라이프타임(kinetic lifetime)에 따라서는 중간물질도 섞일 수 있으며, 이는 통상의 기술자에 알려진 현재의 분석 기법들로 탐지하기 쉽거나 혹은 어려울 수 있다.

[0042] 본 발명은 하기 성분들 (A), (B), (C), (D), (E), 및 (F)를 포함하여 구성되는 부가 반응 경화성 이온성 실리콘 조성물을 제공한다.

[0043] 성분 (A):

[0044] 성분 (A)는 하기 일반식 (I)의 이온성 실리콘을 포함하여 구성된다:

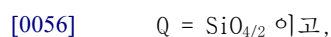
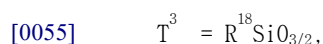
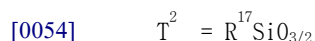
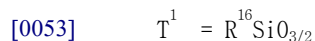
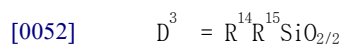
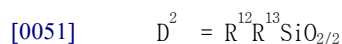
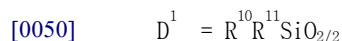
$$[0045] M_a^1 M_b^2 M_c^3 D_d^1 D_e^2 D_f^3 T_g^1 T_h^2 T_j^3 Q_j. \quad (I)$$

[0046] 여기서,

$$[0047] M^1 = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$$

$$[0048] M^2 = R^4 R^5 R^6 SiO_{1/2}$$

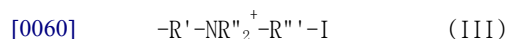
$$[0049] M^3 = R^7 R^8 R^9 SiO_{1/2}$$



[0057] 여기서, 상기 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{11} , R^{13} , 및 R^{15} 는 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 1가의 탄화수소이고, 예시적인 유용한 탄화수소 기들은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 터트-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 네오펜틸 및 터트-펜틸; n-헥실 기와 같은 헥실; n-헵틸 기와 같은 헵틸; n-옥틸, 이소옥틸 기들 및 2,2,4-트리메틸펜틸 기와 같은 옥틸; n-노닐 기와 같은 노닐; n-데실 기와 같은 데실; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 라디칼들 및 메틸사이클로헥실 라디칼과 같은 사이클로알킬 라디칼을 포함한다. 예시적인 아릴 기들은 페닐, 나프틸; o-, m- 및 p-톨릴, 자일릴, 에틸페닐, 및 벤질을 포함한다. 상기 R^3 , R^{10} , R^{16} 은 독립적으로 $-CH_2CH(R')(C_nH_{2n})-O-(C_2H_4O)_o-(C_3H_6O)_p-(C_4H_8O)_q-R'$ 에서 선택되고, 상기 첨자 n 은 0 또는 양수이며 0 내지 6의 범위에 있는 값을 갖고, 상기 첨자들 o, p 및 q 는 o, p, 및 q의 합이 1이상이라는 제한에 따라 0 또는 양수이며 독립적으로 0 내지 100의 범위에 있는 값에서 선택된다. R' 은 수소 또는 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 플루오로 탄화수소일 수 있고, 또는 R' 은 독립적으로 글리콜리드 $\{-C(O)CH_2O-\}$, 락티드 $\{-C(O)CH(CH_3)O-\}$, 부티로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2O-\}$ 및 캐프로락티드 $\{-C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-\}$ 라디칼들 또는 R^1 에 의해 정의되는 탄화수소 라디칼에서 선택 된다.

[0058] 상기 R^4 , R^{12} , R^{17} 은 $-A-I^x-M_n^{y+}$ 의 일반식 (II)를 갖는 1가의 라디칼-함유 이온-쌍들이고, 여기서, 상기 A는 2가의 탄화수소 또는 탄화수소옥시기에서 선택되는 적어도 하나의 이격 원자를 갖는 이격기이고, 상기 I 는 술포네이트 $-SO_3^-$, 설페이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPO_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기이고, 더 구체적으로는 상기 M 이 수소 이거나 독립적으로 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 희토류 금속, 전이 금속, 금속 착물, 4차 암모늄 및 포스포늄 기들, 탄화수소 양이온, 유기 양이온, 알킬 양이온, 양이온성 폴리머에서 선택되는 양이온이다.

[0059] 다르게는, 상기 R^4 , R^{12} , R^{17} 은 하기 일반식 (III)을 갖는 쯔비터이온들이다.



[0061] 여기서, 상기 R' 은 1 내지 약 60개의 탄소 원자, 구체적으로는 1 에서부터 약 20까지의 탄소 원자 및 더 구체적으로는 1에서부터 약 8까지의 탄소 원자, 를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고, 상기 R'' 은 1 내지 약 60개의 탄소 원자, 구체적으로는 1 에서부터 약 20까지의 탄소 원자 및 더 구체적으로는 1에서부터 약 8까지의 탄소 원자, 를 함유하는 1가의 탄화수소 라디칼이고, 상기 R''' 은 2 내지 약 20개의 탄소 원자, 구체적으로는 2 내지 약 8개의 탄소 원자 및 더 구체적으로는 2 내지 약 4개의 탄소 원자, 를 함유하는 2가의 탄화수소 라디칼이고, 상기 I 는 술포네이트 $-SO_3^-$, 설페이트 $-OSO_3^-$, 카복실레이트 $-COO^-$, 포스포네이트 $-PO_3^{2-}$ 및 포스페이트 $-OPO_3^{2-}$ 기들에서 선택되는 이온성기이고, 상기 R^7 , R^{18} 은 독립적으로 수소, 또는 불포화 1가의 라디칼 또는 에폭시 기 함유 라디칼에서 선택되고, 상기 R^{14} 는 독립적으로 수소, 불포화 1가의 라디칼 또는 에폭시기 함유 라디칼 또는 수소에서 선택 되고, 상기 이온성기가 상기 일반식 (III) 으로 대표되는 쯔비터이온이 아닐 경우

상기 첨자 n 및 상기 윗첨자 y 는 독립적으로 1 에서부터 6이고, 상기 윗첨자 x 는 n 곱하기 y의 값이고, 상기 첨자들 a, b, c, d, e, f, g, h, i, j 는 다음과 같은 제한에 따르는 0 또는 양수이다: a, b, c, d, e, f, g, h, I 및 j 의 합이 2 이상 6000 이하이고, b, e 및 h 의 합이 0 초과이며, c, f 및 i 의 합이 0 초과인, 치료용 조성물, 구체적으로는 상기 a,b,c,d,e,f,g,h,I 및 j 의 합이 2 이상 4000 이하이고, 더 구체적으로는 상기 a,b,c,d,e,f,g,h,I 및 j 의 합이 2 이상 2000 이하이고, 상기 b,e 및 h의 합이 0 초과이고, 상기 c,f 및 i 의 합이 0 초과이다.

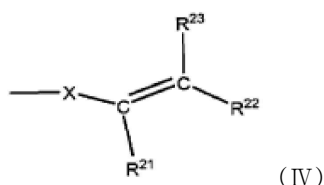
[0062] 다른 구체예에서, 상기 일반식 (II) 에서 A의 2가의 탄화수소기는 $-(CH_2)_iC_6H_4(CH_2)_k-$, $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_kC_6H_4-$, $-CH_2CH(R^1)(CH_2)_iC_6H_3R^{19}$ 및 $-CH_2CH(R^1)(CH_2)_iC_6H_2R^1R^{19}$ (R^1 은 위에서 정의한 바와 같고, R^{19} 는 구체적으로 1가의 라디칼 약 1 내지 약 20개, 더 구체적으로는 약 1 내지 약 8개, 의 탄소 원자, 황 원자(들), 질소 원자(들), 산소 원자(들)로부터의 라디칼 또는 상기 원자들의 조합을 함유하는 라디칼, 상기 I 는 0 내지 20, 구체적으로 1 내지 약 10 의 값을 갖고, 상기 k 가 0 내지 20, 구체적으로 0 내지 약 10, 의 값을 갖음) 로 이루어지는 군에서 선택되는 아릴렌 기이다.

[0063] 다른 구체예에서, 상기 일반식 (II) 에서 A의 2가의 탄화수소기는 $-(CHR^{20})_m-$ 의 알킬렌기이고, 상기 m 은 1 내지 20, 구체적으로는 1 에서부터 약 10까지, 의 값을 갖고 R^{20} 은 수소 또는 R^1 이다.

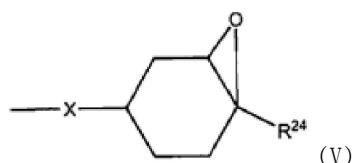
[0064] 다른 구체예에서, 상기 일반식 (II) 에서 A의 2가의 탄화수소옥시기는 $(CHR^{20})_m-(OCH(R^{20}))(CH_2)_p-O-(CH_2)_l-$ (I 는 0 에서부터 20 까지, 구체적으로 1 내지 10, 의 값을 갖고, m 이 0 내지 50의 값을 갖고, p 가 1 에서부터 50까지의 값을 갖음) 에서 선택된다.

[0065] 다른 구체예에서, 상기 일반식 (II) 의 M은 독립적으로 Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Cu, Fe, Ni, Ga, Al, Mn, Cr, Ag, Au, Pt, Pd, Pb, Sb, Ru, Sn, Rh, Ce, Eu, Co, Gd 및 La 에서 선택되는 양이온일 수 있다. 통상의 기술자는 상기 양이온들이, Mn^{+2} 및 Mn^{+3} 와 같이 다원자가 형태로 존재함을 이해할 수 있다.

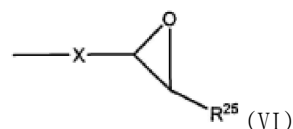
[0066] R^7 , R^{14} , 및 R^{18} 은 독립적으로 하기 일반식들의 반응기를 함유하는 1가의 라디칼에서 선택되는 경화성 관능기들이다:



[0067]



[0068]



[0069]

[0070] 상기 R^{21} 내지 R^{25} 는 독립적으로 수소, 1 에서부터 60 까지의 탄소 원자를 갖는 지방족/방향족 1가의 탄화수소에서 선택되고,

[0071] 상기 X 는 1 내지 60개의 탄소 원자 및 0 내지 20개의 산소, 질소 및 황과 같은 헤테로원자들로 구성되는 2가의 탄화수소 결합이다.

- [0072] 성분 (B):
- [0073] 성분 (B) 는 총 조성물 중량 기준으로, 실리카, 폼드 실리카, 나노 실리카, 관능화된 또는 비관능화된 실리온 레진, 천연 및 합성 섬유, 폴리사카라이드, 코르크, 그래파이트 및 카본 블랙, 카본 나노튜브, 그래핀, 클레이, 보론 니트라이드, 미분된 금속 및 표면 처리되거나 되지 않은 금속 산화물에서 선택되는 0-99 중량부의 보강 필러 또는 비-보강 필러를 포함하여 구성된다.
- [0074] 성분 (C):
- [0075] 성분 (C) 는 $R^{26}_n R^{27}_o (OH)_p SiO_{(4-n-o-p)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 폴리오가노실록산을 포함하여 구성되고, 상기 R^{26} 은 실리콘에 직접 결합되는 C_{2-20} 알케닐이고, 예를 들어 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 및 데세닐이다. 상기 R^{27} 은 비치환된 또는 치환된 1가의 하이드로카르빌(알케닐 제외), 에폭시, 사이클로에폭시, 알콕시, 사이클로알킬 및 아릴에서 선택되는 기이다. 상기 비치환된 또는 치환된 1가의 하이드로카르빌(알케닐 제외)은 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필과 같은 알킬 및 사이클로헥실, 페닐, 톨릴 및 나프틸과 같은 아릴; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 및 2-(노나플루오로부틸)에틸과 같은 할로알킬; 및 에틸벤질 및 1-페닐에틸과 같은 아르알킬일 수 있다. 상기 알콕시는 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및 i-프로폭시일 수 있고, 여기서 메톡시 및 에톡시가 더 선호되어진다. 상기 첨자 n, o 및 p는 양수이되, n, o 및 p 의 합은 1 내지 2이고, n은 0 이상이고, 그리고 p가 0 이상이며, 실리콘에 직접 결합된 알케닐, 하이드록실, 에폭시 및 사이클로에폭시 중의 적어도 하나를 함유한다.
- [0076] 성분 (D):
- [0077] 성분 (D) 는 $H_q R^{28}_r SiO_{(4-q-r)/2}$ 의 일반 조성식을 갖는 오가노수소올리고실록산 또는 오가노수소폴리실록산을 포함하여 구성된다. R^{28} 은 비치환된 또는 치환된 1가의 하이드로카르빌(알케닐 제외) 이고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 헥실, 및 옥틸과 같은 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼; 페닐, 메틸페닐, 사이클로헥실과 같은 사이클로알킬 라디칼, 및 할로알킬 라디칼과 같은 단핵 아릴 라디칼에서 선택되는 것이 선호된다. 상기 q 는 0 초과이고, 상기 r 은 0 이상이고 q 및 r 의 합은 3 이하이다. 상기 오가노수소실록산은 상기 경화성 조성물의 필수 성분이다. 상기 실리콘 이오노머가 비닐 또는 하이드라이드기를 함유할 때, 상기 적용에 적합한 가교 밀도를 제공하기에 충분한 양이 요구된다. 상기 실리콘 이오노머 또는 상기 성분 (C) 가 상기 설명된 것과 같이 에폭시 기를 함유할 때, 오로지 미량의 상기 오가노수소실록산이 개시제로서 필요하다.
- [0078] 성분 (E):
- [0079] 성분 (E) 는 열 에너지 또는 화학선 조사에 의한 상기 비닐 관능성 가교제, 관능성 폴리오가노실록산 이오노머, 및 상기 수소 관능성 실록산 사이의 부가 반응 경화 하이드로실릴화 반응을 촉진시키는 데에 유효한 양의 전이 금속 촉매를 포함하여 구성된다. 전이 금속 촉매는 상기 성분 (A), (C) 의 알케닐 및 상기 성분 (D) 의 수소에 결합된 실리콘 사이의 부가 반응, 예를 들어 하이드로실릴화 반응, 을 유도하기 위해 필요하다. 게다가, 상기 성분들 (A) 및/또는 (C) 의 치환기들이 에폭시 또는 사이클로에폭시기들일 때, 상기 금속 촉매는, 실리콘-하이드라이드 개시제의 존재 하에, 또한 상기 에폭시기들의 고리 열림 폴리머화 반응을 촉진할 수 있다. 상기 촉매는 예를 들어 철계 촉매뿐 아니라, 염화제2백금, 제2염화백금 산, 비스(아세틸아세토나토)백금과 같은 백금 촉매, 및 팔라듐과 같은 백금 그룹 금속 촉매, 및 로듐 촉매일 수 있다. 바람직하게 상기 촉매는 백금이고, 더 바람직하게는 상기 백금 촉매는 수용성 복합체 형태로 존재한다: (n -사이클로펜타디에닐)트리알킬백금 복합체, 백금 트리아제니도 복합체, $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ 및 광화학적 유도된 부가 반응에 사용될 수 있는 형태. 상기 촉매는 동종(homogeneous) 또는 이종(heterogeneous)의 촉매 시스템일 수 있다.
- [0080] 성분 (F):
- [0081] 선택적 성분 (F) 는 UV 안정제, 사슬 연장제, 개시제, 경화 촉진제, 경화 반응 억제제, 안료, 염료, 향미생물제, 향진균제, 약물, 살생물제, 계면활성제, 전도성 필러, 미분되고 표면 처리된/미처리된 금속 산화물 (예를 들어, 티타니아, 지르코니아, 세리아 등) 과 같은 비-보강 필러, 나노필러, 클레이, 가소제, 점착부여제, 이형제, 점착 촉진제, 상용화제, 약제학적 부형제, 계면활성제, 상용화제, 방사선-비투과 물질, 대전방지제에서 선택되는 추가적인 성분을 포함하여 구성된다,
- [0082] 본 발명에 따르는 경화성 이온성 실리온 조성물은 열적으로 또는 화학선 조사 하에 부가 반응 경화하여 인장 강

도, 경도, 인열 강도, 모듈러스, 맞춤형 텍 접착성 및 접착 거동, 투습성, 및 활성 성분 전달능과 같은 훌륭한 물리적 특성을 갖춘 투명 내지 반투명의 엘라스토머 및 겔을 생성할 수 있는 상기 이온성 실리콘의 관능기에 기초한다. 상기 엘라스토머는 액체 실리콘 러버타입, 열 경화된 엘라스토머타입 일 수 있다. 상기 겔은 상온 경화성 (RTV) 또는 UV 경화성 겔이다.

[0083] 본 발명에 의해 제공되는 상기 경화성 실리콘 조성물은 많은 적용들에 적합하며, 상기 실리콘의 알려진 유리한 특성들 및 상기 실리콘 이오노머의 이온성기에서 유래될 수 있는 특성들은 그 적용들, 특히 겔, 에멀전과 같은 퍼스널 케어 제품, 헬스케어 제품, 가전 제품, 의류, 다이빙 마스크와 같은 스포츠 용품, 페인트, 코팅, 연료 전지, 전자 및 전기-광학 기기, 농업, 멤브레인, 사출 성형가능 및 압축 성형가능 러버 및 플라스틱, 및 다양한 실리콘계 러버, 가전 제품의 제조 방법, 기계 및 기구 건설, 방출 코팅, 보호성 코팅, 방오 코팅과 같은 코팅의 분야, 및 소비재의 분야에서, 에서 중요하다. 구체예로서, 헬스케어 분야에서, 실리콘 엘라스토머는 상처 드레싱의 제조, 흉터 감소 위한 드레싱, 약물 전달 제품, 의료용 튜브, 임상적 표면, 심박조율기 리드, 감압 접착제, 상처 치료 패치, 상처 관리 제품, 의료용 접착제, 카테터, 셉트, 벨브, 스텐트, 경피성 이온토포레시스 패치, 조직 공학용 지지체, 항-균성 제품, 안과용 장치, 바이오인서트, 플러그, 수술 장치, 의료 기기, 약물 저장(medical storage)용 장치, 유아케어 제품, 보조 호흡 장치, 보철물, 재건용 장치 및 바디 임플란트에 사용된다. 상기 경화성 실리콘 조성물은 헬스케어, 퍼스널 케어, 자동차, 코팅, 가사(household), 페인트, 세탁용 세제, 식물, 전기/전자, 항공우주, 멤브레인, 접착제, 연료 전지, 건설, 의류, 스포츠 용품, 가전 제품의 생산, 기계 및 기구 건설 및 소비재에서 선택되고, 상기 경화성 실리콘 조성물을 포함하여 용품의 제조에 사용된다. 상기 용품은 금속, 금속 이온, 생리활성 성분, 항-여드름제, 항-노화제, 항-충치제, 항-진균제, 항-미생물제, 항-산화제, 항-암, 항-바이러스성, 항-염증, 항-응고제, 지혈제, 엑스포리언트, 호르몬, 효소, 의약 화합물, 살생물제, 외부 진통제, 경구 치료제, 경구 치료 약물, 산화제, 환원제, 피부 보호제, 에센셜 오일, 방충제, UV 빛 흡수제, 솔라 필터, 안료, 수화제, 비타민 및 이들 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 추가제제(additional agent)를 포함하여 구성된다. 상기 퍼스널 케어 제품은 상기 퍼스널 케어 조성물이 1 이상의 소취제, 발한억제제, 발한억제제/소취제, 스틱 및 롤-온 제품, 스킨 로션, 보습제, 토너, 클렌징 제품, 스타일링 겔, 헤어 염료, 헤어 컬러 제품, 헤어 스트레이트너, 네일 폴리쉬, 네일 폴리쉬 리무버, 선스크린, 항-노화 제품, 립스틱, 파운데이션, 페이스 파우더, 아이 라이너, 아이 섀도우, 블러쉬, 메이크업, 마스크라, 모이스춰라이징제, 파운데이션, 바디 및 핸드 제품, 스킨 케어 제품, 페이스 및 손 제품, 방향제, 소프트 포커스 적용, 주야간 스킨 케어 제품, 테닝제, 핸드 리퀴드, 퍼스널 케어용 부직포 용품, 베이비 로션 페이스 클렌징 제품, 헤어 큐티클 코팅제, 퍼스널 케어 린스-오프 제품, 겔, 베스 폼, 스크러빙 클렌저, 방출-조절형 퍼스널 케어 제품, 헤어 컨디셔닝 미스트, 스킨 케어 모이스춰라이징 미스트, 스킨 와이프, 모공 스킨 와이프, 모공 클렌저, 잡티 제거제, 각질 제거제, 피부 박리 촉진제, 스킨 타월렛 및 클로스(clothes), 탈모제, 퍼스널 케어 윤활제, 손톱 착색제, 피부에 사용되는 의약 조성물의 국소 적용을 위한 약물 전달 시스템 및 이들 조합을 포함하여 구성된다.

[0084] 그러한 시나리오에서, 엘라스토머 부에서 박테리아, 진균, 바이러스와 같은 미생물의 존재는 피험자가 감염 및 그 후의 사망 혹은 장애에 이르게 할 수 있다. 따라서, 실리콘 엘라스토머가 항미생물 특성을 갖는 것이 요구된다.

[0085] 본 발명의 상기 경화성 조성물은 본 발명의 상기 실리콘 이오노머에 존재하는 이온성기에 결합할 수 있는, 예시적으로 은, 구리, 아연, 클로르헥시딘, 벤즈알코늄 클로라이드, 비구아나이드, 폴리4차 암모늄 화합물, 폴리4차 포스포늄 화합물, 키토산 및 그 유도체, 예시적으로 니신, 페디오신, 고메신, 플루리시딘 및 그들 유도체들 및 그들의 재조합 형태이지만 이들에 제한되지 않는 항미생물 펩타이드이지만 이들에 제한되지 않는 항미생물제와의 접촉에 의하여 항미생물성이 될 수 있다.

[0086] 그러한 살미생물제들은 생리적 또는 임상적 환경과의 접촉으로 방출될 수 있으며, 접촉 위치에서의 일시적 또는 영구적인 항미생물 효과를 발생시킬 수 있다.

[0087] 다른 실시예에서, 부가 반응 경화 감압 실리콘 접착제는 상처 드레싱의 상처주변 피부 부착에 사용된다. 실리콘은 상처 기저부(wound bed)에 접착되지 않고, 피부에 부착된다. 따라서 실리콘은 트라우마 없이 (atraumatically) 없이 제거되거나 그 위치가 옮겨질 수 있다.

[0088] 그러나, 실리콘 접착제는 수분에 대한 낮은 투습성을 갖기에, 향상된 상처 치료를 위한 최적의 습윤 환경을 제공하지 못한다. 본 발명에서 설명되는 것과 같이, 그러한 접착제에 이온성기의 도입은 상기 접착제의 친수성이 향상되게 할 수 있고, 따라서 상기 접착제의 수분 투습성을 증가시킨다.

- [0089] 본 발명의 산업용의 추가적인 실시예들 및 본 발명의 실생활에의 적용 아래에서 설명된다.
- [0090] 제조 실시예
- [0091] 실시예 1
- [0092] 술폰산 관능화된 테트라메틸디실록산.
- [0093] 500 mL 세목 플라스크는 18.16 g (154.0 mmol) 알파-메틸스티렌 및 27.2x10⁻⁵ g 백금 촉매로 채워졌다. 상기 혼합물의 온도는 섭씨 115 도로 되게 한 다음, 9.40 g (70.0 mmol) 의 1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 적하식으로 첨가되었고, 하이드로실릴화 반응이 완결될 때까지 계속해서 교반되었다. 상기 완결된 하이드로실릴화는 ¹H NMR 에서 실리콘 하이드라이드 피크의 사라짐을 보았다. 상기 혼합물은 오일 베스에 섭씨 150 도로 2시간 동안 놓여 진공 스트립되어 미반응 알파메틸스티렌이 제거되었고 23.2 g 의 아르알킬렌 치환된 디실록산이 수득되었다. (수율: 90%)
- [0094] 상기 아르알킬렌 치환된 디실록산 (23.2 g, 62.4 mmol)에, 29.6 g (252.8 mmol) 의 클로로술폰산이 30 분 동안 적하식으로 첨가되었고, 상기 혼합물은 첨가되는 동안 상온에서 교반되었다. 상기 혼합물은 추가적인 30 분 동안 계속해서 교반되었다. 상기 반응의 완결은 ¹H NMR 로 결정되며, 여기에서 방향족 고리의 완전한 술폰화는 파라-치환된 방향족 양성자 피크의 사라짐을 보았다. 낮은 압력 하 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 33.0 g 의 술폰화된 디실록산이 수득되었다. 상기 결과물의 NMR 분석은 상기 결과물의 생성을 나타낸 것이다.
- [0095] 실시예 2
- [0096] 술폰산 관능화된 테트라메틸테트라사이클로실록산.
- [0097] 500 mL 세목 플라스크는 70.08 g (60.0 mmol) 알파-메틸스티렌 및 10.0 x10⁻⁴ g 백금 촉매로 채워졌다. 상기 혼합물의 온도는 섭씨 115 도로 되게 한 다음, 계속되는 교반 하에 30.0 g (120.5 mmol) 의 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산이 적하식으로 첨가되었다. 상기 반응 혼합물의 진행은 ¹H NMR 로 관찰되었다. 상기 반응의 12시간 후, NMR에 의해 실리콘 하이드라이드의 완전한 전환을 보았다. 이후, 상기 반응 혼합물은 진공 스트립되어 미반응 알파-메틸스티렌이 제거되었고, 80.5 g 아르알킬렌 치환된 사이클로테트라실록산이 수득되었다. (수득률:95%)
- [0098] 14.24 g (20.0 mmol) 의 상기 아르알킬렌 치환된 사이클로테트라실록산에, 4.0 mL 디클로로메탄에 용해된 18.64 g (160.0 mmol) 의 클로로술폰산이 30 분 동안 적하식으로 첨가되었고, 상기 혼합물은 첨가되는 동안 상온에서 교반되었다. 상기 혼합물은 추가적인 30 분 동안 계속해서 교반되었다. 상기 반응의 완결은 ¹H NMR로 결정되며, 여기에서 방향족 고리의 완전한 술폰화는 파라-치환된 방향족 양성자 피크의 사라짐으로 볼 수 있었다. 낮은 압력 하의 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 20.6 g 의 술폰산 관능성 사이클로테트라실록산이 브라운 점착성 검(gum)으로 수득되었다. ¹H NMR 및 ²⁹Si NMR 은 상기 결과물의 생성을 확인해 주었다.
- [0099] 실시예 3
- [0100] 말단 하이드라이드기 함유 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산.
- [0101] 실시예 2에서 얻은 술폰산 관능성 사이클로테트라실록산 20.6 g (20.0 mmol) 에 587.26 g (1980.0 mmol) 의 옥타메틸테트라사이클로실록산 및 3.54 g (26.4 mmol) 의 1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 첨가되었고 상온에서 교반되었다. 상기 선형 실록산이 -87 중량% 평형에 도달한 후, 상기 반응 혼합물은 섭씨 70 도에서 26.9 (320.0 mmol) 의 습윤된 소듐 바이카보네이트를 사용하여 중화되었다. 낮은 압력 하의 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 542.0 g (85%) 의 생성물이 점착성 검으로 수득되었다. 상기 결과물의 NMR 분석으로 상기 폴리머가 하이드라이드-말단 술폰화된 폴리디메틸실록산이라는 것을 확인하였다.
- [0102] 실시예 4
- [0103] 펜던트 하이드라이드기를 함유하는 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산.
- [0104] 실시예 1에서 얻어진 상기 술폰산 관능성 디실록산 8.38 g (15.8 mmol) 에, 468.63 g (1580.0 mmol) 옥타메틸테트라사이클로실록산 및 3.72 g (15.8 mmol) 1,3,4,7-테트라메틸디실록산이 상온에서 첨가되었고, 교반되었다. 상기 선형 실록산의 -87 중량% 평형에 도달한 후, 상기 반응 혼합물은 섭씨 70 도에서 21.23 g (506.0 mmol) 습윤된 소듐 바이카보네이트를 사용하여 중화되었다. 낮은 압력 하의 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 541.4

g 의 생성물이 점착성 검으로 수득되었다. 상기 결과물의 NMR 분석으로 상기 폴리머가 펜던트 하이드라이드기를 함유하는 술폰화된 폴리디메틸실록산이라는 것을 확인하였다.

[0105]

실시예 5

[0106]

말단 비닐기를 함유하는 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산.

[0107]

실시예 2에서 얻은 술폰산 관능성 사이클로테트라실록산 5.7 g (8.0 mmol)에, 474.7 g (1600.0 mmol) 의 옥타 메틸테트라사이클로실록산 및 1.48 g (8.0 mmol) 의 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산이 첨가되었고 상온에서 계속해서 교반되었다. 상기 선형 실록산이 -87 중량% 평형에 도달한 후, 상기 반응 혼합물은 섭씨 70 도에서 10.0 g (128.0 mmol) 습윤된 소듐 바이카보네이트를 사용하여 중화되었다. 낮은 압력 하의 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 411.0 g 의 생성물이 점착성 검으로 수득되었다. 상기 결과물의 NMR 분석으로 상기 폴리머가 비닐기-말단 술폰화된 폴리디메틸실록산이라는 것을 확인하였다. (수율: 84%).

[0108]

위에서 얻은 상기 술폰산 관능성 폴리디메틸실록산 10.00 g (0.3 mmol)에, 0.28g (1.2 mmol) 의 습윤된 산화 은이 첨가되었고, 섭씨 70 도에서 6시간 동안 계속해서 교반되었고, 말단 비닐기를 함유하는 술폰산 관능성 폴리디메틸실록산의 은 염은 점착성 검으로 수득되었다. 상기 폴리머는 섭씨 20 도에서 하키 리오미터(HAAKE Rheometer)로 측정했을 때, 10 rad/s 의 순전한 속도에서 55.8 Pa·s 의 점도를 가졌다.

[0109]

유사하게, 술폰산 관능성 폴리오가노실록산의 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 염은 각각의 산화제들을 사용하여 합성되었다. 또한, 클로르헥시딘 및 비구아나이드와 같은 유기 양이온은 각각의 염 용액들을 사용하여 합성되었다.

[0110]

실시예 6

[0111]

펜던트 비닐기를 함유하는 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산.

[0112]

실시예 1 에서 얻은 술폰산 관능성 디실록산 4.17 g (7.9 mmol)에, 234.3 g (790.0 mmol) 의 옥타메틸테트라사이클로실록산 및 5.4 g (15.8 mmol) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산이 첨가되었고 상온에서 계속해서 교반되었다. 상기 반응 혼합물의 -87% 평형에 도달한 후, 섭씨 70 도에서 5.3 g (63.0 mmol) 습윤된 소듐 바이카보네이트를 사용하여 중화되었다. 낮은 압력 하의 상기 반응 혼합물의 진공 스트립으로 215.0 g 의 생성물이 점착성 검으로 수득되었다. 상기 결과물의 NMR 분석으로 상기 폴리머가 펜던트 비닐기를 함유하는 술폰화된 폴리디메틸실록산이라는 것을 확인하였다.

[0113]

부가 반응 경화 제제:

[0114]

실시예들 3-6의 상기 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산들의 엘라스토머계 제제 내 도입:

[0115]

실시예 7 A

[0116]

블렌딩에 의한 제제

[0117]

말단 하이드라이드기를 함유하는 상기 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산 (실시예 3)(25g) 은 블렌더 내에서 상업적 이용가능한 엘라스토머 제제인 액체 실리콘 러버 (LSR 2050 부분 A 및 B, Momentive) (50g) 와 혼합되었다.

[0118]

실시예 7B

[0119]

블렌딩에 의한 제제

[0120]

말단 비닐기를 함유하는 상기 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산 (실시예 5) (25g) 은 블렌더 내에서 상기 엘라스토머 (LSR 2050 부분 A 및 B) (50g) 와 혼합되었다.

[0121]

실시예 8A

[0122]

자체 부가 반응 경화 액체 실리콘 러버 제제

[0123]

상기 술폰네이트 관능성 폴리오가노실록산 (실시예 5)(66g) 이 이보닉(Evonic)의 폼드 실리카 (50.35g), 헥사메틸디실라잔 (10.9g), 물 (4.98g) 및 점도 ~1 Pa·s 의 비닐 PDMS(U1, Momentive) (67.39g) 과 로스 믹서(Ross Mixer) 에서 혼합되었고 진공하에서 섭씨 120 도로 가열되었다.

[0124]

실시예 8B

[0125] 자체 부가 반응 경화 액체 실리콘 러버 제제

[0126] 상기 술포네이트 관능성 폴리오가노실록산 (실시예 5) (134g) 이 이보닉(Evonik)의 관능화된 폼드 실리카 (50.35g), 헥사메틸디실라잔 (10.9g), 및 물 (4.98g) 과 로스 믹서(Ross Mixer) 에서 혼합되었고 진공 하에서 섭씨 120 도로 가열되었다.

[0127] 실시예 8C

[0128] 자체 부가 반응 경화 액체 실리콘 러버 제제

[0129] 상기 술포네이트 관능성 폴리오가노실록산 (실시예 5) (66g) 은 이소프로판올 내 졸 겔 나노실리카 (312.5g) (16% 고체 함량), 모멘티브(Momentive)의 U65 비닐 관능성 실록산 (25g) 및 모멘티브(Momentive)의 U10 비닐 관능성 실록산 (59g) 과 로스 믹서(Ross Mixer) 에서 혼합되었고 진공 하에서 섭씨 120 도로 가열되었다.

[0130] 관능성 PDMS 에서 배합하여 블렌드 된 상기 술포네이트 관능성 폴리오가노실록산 및 대조예 (LSR 2050) 의 레올로지 데이터는 하기 표1에 제시된 그들의 점도 (Pa-s) 에 의해 결정되었다.

[0131] 표 1

표 1

실시예들	점도(Pa-s)
비교예 (LSR 2050)	587
실시예 7b	1129
실시예 8a	3222
실시예 8b	8975
실시예 8c	830

[0133] 경화:

[0134] 백금 촉매 열 경화:

[0135] 실시예 9A

[0136] 실시예 7a 의 50 그램의 상기 제제는 섭씨 180 도에서 10 분 동안 가압 하에 압축 몰딩에 의해 경화되어 엘라스토머 시트가 생성되었다.

[0137] 실시예 9B

[0138] 실시예 7b 의 50 그램의 상기 제제는 섭씨 180 도에서 10 분 동안 가압 하에 압축 몰딩에 의해 경화되어 엘라스토머 시트가 생성되었다.

[0139] 실시예 10A

[0140] 실시예 8a 의 제제 50 그램을 백금 촉매, 하이드라이드 가교제(Vern-730, Momentive), 반응 억제제와 함께 혼합하여, 섭씨 180 도에서 10 분 동안 가압 하에 압축 몰딩으로 경화시켜 엘라스토머 시트를 생성하였다.

[0141] 실시예 10B

[0142] 실시예 8b 의 제제 50 그램을 백금 촉매, 하이드라이드 가교제(Vern-730, Momentive Performance Materials), 반응 억제제와 혼합하여, 섭씨 180 도에서 10 분 동안 가압 하에 압축 몰딩으로 경화시켜 엘라스토머 시트를 생성하였다.

[0143] 실시예 10C

[0144] 실시예 8c 의 50 그램의 상기 제제는 백금 촉매, 하이드라이드 가교제(Vern-730, Momentive Performance Materials), 반응 억제제와 혼합되었고, 섭씨 180 도에서 10 분 동안 가압 하에 압축 몰딩에 의해 경화되어 엘라스토머 시트가 생성되었다.

[0145] 백금 촉진 UV 경화:

[0146] 실시예 10D

[0147] 실시예 8 a 의 50 그램의 상기 제제는 백금 촉매 [트리메틸(메틸사이클로펜타디에닐)백금(IV) (STREMChemicals)], 하이드라이드 가교제 (Vern-730, Momentive), 반응 억제제와 혼합되었고 2000mW/cm² 에서 200 초 동안 UV에 의해 경화되었다.

[0148] 상기의 물리적 특성 및 투명성 데이터를 측정하여 표 2에 나타냈다. 상기 폼드 실리카 및 나노 실리카가 로딩된 실시예들에 대한 경화 동역학 자료는 표 3에 제시되어 있다.

[0149] 표 2

표 2

실시예들	투명도 (Transparency)	헤이즈 (Haze)	인장 강도 (Tensile strength, MPa)	% 스트레인	경도 (Shore A)	수분 흡수 (35℃, 24시간 동안, %)
비교예 (LSR2050)	90.1	11.7	9.00	600	50	<5
실시예 9a	82.2	30.1	2.50	411	43	27
실시예 9b	83.7	24.4	2.89	332	45	30
실시예 10a	77.7	44.6	6.08	362	53	35
실시예 10b	76.5	56.2	3.82	123	55	32
실시예 10c	80	20	6.17	378	47	32

[0151] 표 3

표 3

실시예들	티60(T60, min)
비교예 LSR	2.03
실시예 8a	2.13
실시예 8c	3.62

[0153] 실시예 11

[0154] 은의 로딩(loading)

[0155] 실시예 10a 의 엘라스토머를 어두운 캐비닛내의 브라운 유리 병 안에서 0.1 M 수용성 질산은 용액에 30분 동안 적셨다. 이후 상기 샘플은 DI 워터로 세척되고 건조되어, SEM 및 EDX 실험들을 통하여 은의 존재를 분석하였다. 상기 은 로딩(loading)된 엘라스토머의 색 변화는 미미하였다. 상기 색의 변화는 공기에 노출한 채로 섭씨 200 도에서 20 일 동안 가열하여 리플렉턴스 모드(reflectance mode)에서 L*a*b* 측정방법에 의해 측정되었고, 그 결과가 표 4에 나타나 있다. 상기 엘라스토머 샘플들에서 은의 이론적 로딩(theoretical loading)은 표 5 에 나타나 있다.

[0156] 표 4

표 4

실시예 10a	L*	a*	b*
1일	82.65	0	7.15
20일	81.45	0.5	10.28

[0158] 표 5

표 5

[0159]

실시예들	은의 이론적 로딩 (ppm)
비교예 (LSR 2050)	0
실시예 9a	2300
실시예 9b	2300
실시예 10a	2300
실시예 10b	6600

[0160] 실시예 12

[0161] 은의 조절식 방출(controlled release)

[0162] 실시예 11 의 은 로딩된(silver-loaded) 엘라스토머 필름은 건조되었고 50 mL 의 0.01M 수용성 NaNO_3 용액 pH 7 에서 침지되었다. 유도결합 플라즈마 질량분석법에 의한 은의 누적되는 방출(cumulative release)을 연구하기 위해, 규칙적인 인터벌로, 20 mL 의 상기 용액을 빼내고 NaNO_3 용액으로 대체하였다. 상기 연구는 120 시간 동안 행해졌다. 도 1 은 상기 실시예 10a 로부터의 은의 방출을 시간과 함께 제시하고, 이는 은의 초기 버스트(initial burst)를 갖는 조절식 방출 패턴을 따른다.

[0163] 실시예 13

[0164] 상온 경화성 겔의 제제:

[0165] 말단 비닐기를 함유하는 다양한 양의 상기 술포네이트 관능성 폴리디오가노실록산 (실시예 5와 같이)은 비닐-말단처리된 PDMS (U1, 1 Pa*s 점도, Momentive Performance Materials), 하이드라이드-관능성 PDMS 가교제 (Vern 230, Momentive), 및 하이드라이드 말단처리된 PDMS 체인 연장제 (TP 3359, Momentive Performance Materials) 반응 억제제 (1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산, MviMvi)와 고속 믹서기에서 블렌드 되었다. 백금 촉매는 상기 혼합물에 첨가되었고, 상기 혼합물은 적절한 폴리스티렌 몰드에 부어지거나 PET 기재 위에 얇은 필름으로 연신되었고 뒤이어 상온에서 경화되었다. 상기 경화 후, 소프트하고, 탭 접착성 있는 조성물을 얻었다. 상기 가교제 및 체인 연장제 함유량은 비닐 실리콘기에 대한 실리콘 하이드라이드기의 비율은 0.477 에서 1 의 사이가 되게 다양히 하였고 (실시예 13a 내지 13c), 이는 조성물에 각기 다른 소프트한 정도 및 탭 접착성을 갖게 하였다(표 6).

[0166] 표 6

[0167] 술포네이트 관능성 실리콘 겔

표 6

[0168]

성분(gm)	비교예	실시예 13a 25/75 Ex. 5/U1	실시예 13b 50/50 Ex. 5/U1	실시예 13c 90/10 Ex. 5/U1
U1	23.809	17.857	11.905	2.380
비닐-관능성 술포화 실리콘	0	5.592	11.905	21.428
백금-D	0.006	0.006	0.0125	0.035
MviMvi	0.001	0	0	0.001
베른(vern) 230	0.375	0.293	0.211	0.244
TP 3359	0.407	0.407	0.407	0.5
SiH/ViSi 비율	0.477	0.477	0.477	0.8

[0169] 실시예 14

[0170] 상온 경화성 겔의 수분 흡수

[0171] 실리콘 이오노머 함유하는 상기 겔 컨트롤, 실시예 13a 및 실시예 13b의 무게를 달았고, 섭씨 37 도 하 유사-상 처액(simulated wound fluid)에서 (DI 워터 중 142mM NaCl, 2.5mM CaCl₂, 2mM H₂O) 영국 표준(British Standard) BS EN 13726-1 :2002 (주요한 상처 드레싱을 위한 테스트 방법 - 파트 1 : 흡수성의 양상)에 따라 인큐베이트 되었다. 실시예 13c 의 겔은 주위 온도 하에 DI 워터에서 인큐베이트 되었다. 다양한 시간 인터벌에 서, 상기 겔 샘플들은 천 등으로 닦아내어 건조되었고(blotted dry) 그 무게를 달았다. 중량 중의 퍼센트 증가는, 상기 겔에 의한 수분의 빨아들임(imbibition)에 상응하여, 수분 흡수로 측정되었다. 겔에 의한 상기 수분 흡수는 실리콘 이오노머 함유량에 비례하는 것으로 밝혀졌고, 상기 인큐베이트 기간에 따라 점진적으로 증가하였다(도2 및 도3).

[0172] 실시예 15

[0173] 상온 경화성 겔의택 접착성 측정

[0174] 실리콘 이오노머 함유하는 상기 겔 컨트롤, 실시예 13a 및 실시예 13b는 폴리스티렌 몰드에서 2mm 두께 및 60mm 지름의 원형 시트로 주조되었다. 경화 동안, 상기 시트는 섭씨 50 도에서 2시간 동안 후-경화되었고, 이후 꺼내 어져(removed) 상기 택 접착성은 평형 플레이트 부착물이 갖추어진 Dia-Stron Miniature 인장 시험기 (MTT 175)를 사용하여 측정되었다. 간략히 말하면, 상기 겔 시트는 상기 기구의 힘 트랜스듀서에 연결된 하부 스테인 리스 스틸 플레이트에 올려졌고(occupied), 상부 플레이트는 기구의 포스 암(force arm)에 고정 및 조절되었고, 그리고 상기 겔 시트에 50g 의 하중으로 20 초 동안 압력을 가하는 데에 쓰였고, 뒤이어 100mm/분 의 속도로 위로 당겨졌다. 상기 맨 위 플레이트를 겔로부터 분리하기 위하여 필요한 힘의 양은 힘 이격 거리의 기능으로서 트랜스듀서에 의해 측정되었고, 상기 얻어진 피크 값은 택 접착성 힘으로 알려져 있다. 상기 테스트 는 각 샘플마다 20 번 반복되었고 각 겔 샘플은 2회씩 테스트 되었다. 상기 겔 내의 실리콘 이오노머 삽입으로 수치상의 상당한 택 접착성의 감소가 발생하였다(표 7).

[0175] 표 7

[0176] 술포네이트 관능성 실리콘 겔의 피크 택 접착성 힘 측정

표 7

제제	피크 택 접착성 힘(gm _f)
비교예	308±30
실시예 13a	290±39 (p<0.05 vs 대조군)
실시예 13b	250±12 (p<0.05 vs 대조군 p>0.05 vs 25%)

[0178] 실시예 16

[0179] 상온 경화성 겔의 투습도 측정

[0180] 상기 실리콘 이오노머 함유 겔의 투습도는 영국 표준(British Standard) BS EN 13726-1:2002 (주요한 상처 드레싱을 위한 테스트 방법 - 파트 1 : 흡수성의 양상)에 따라 측정되었다. 겔 샘플 대조군, 및 실시예 13b 은 2mm 두께의 원형 시트 형태로 사용되었고 하기 표 (표 8)에 따라 준비되었다:

[0181] 표 8

표 8

성분(gm)	대조군	이온성 실리콘 겔 50/50 Ex 5/U1
U1	23.809	11.905
비닐-관능성 술포화 실리콘	0	11.905
PT-D	0.0125	0.0125

MviMvi	0.01	0.01
베른(Vern) 230	0.463	0.291
TP 3359	0.304	0.304
SiH/ViSi ration	0.5	0.5

[0183] 패딩턴 컵스(Paddington Cups) (Surgical Materials Testing Laboratory, Cardiff, UK) 와 유사한 기기가 사용되었다. 상기 기기는 양 끝에 알루미늄 컵이 개방된 채로 구성되어 있다. 상기 겔 샘플은 알루미늄 플랜지 고정 기구를 사용하여 상기 한 쪽 끝의 컵에 알려진 오리피스 면적으로 꽂 고정되었다. 상기 컵은 DI 워터의 알려진 양으로 채워졌고 채워지지 않은 끝부분은 블라인드 고정기구로 단혔다. 수분 손실을 막기 위하여 모든 플랜지 고정기구 연결부에 진공 그리스를 발랐다. 상기 꽂 단혀진 기기의 무게를 달았고, 상기 기기는 항온 (섭씨 25도) 및 항습 (50% RH) 조건 하에서, '도립 상태' (상기 부착된 겔 시트가 물과 접촉됨)로 놓여졌다,

[0184] 주기적으로 상기 기기의 무게를 달았고 중량의 감소는 모두 겔 시트를 통한 수분의 이동 때문이었다. 상기 평균적 일일 수분 감소($\text{g/m}^2/\text{day}$ 로 나타내어짐) 는 시간 경과에 대한 중량 감소의 기울기로부터 측정되었다. 각 겔 제제는 3 회씩 테스트 되었다(도 4).

[0185] 실시예 17

[0186] UV 경화성 부가 반응 경화 실리콘 접착제

[0187] 부가 반응 경화 실리콘 접착제 조성물은 하기 표(표 9)에 따라 준비되었다:

[0188] 표 9

표 9

[0189]

성분	무게(gm)
비닐-관능성 술폰화 실리콘	5.0
MGT 2364	0.150
디비닐 디메틸 실록산	0.02
베른(Vern) 140	0.1
TP 3359	0.370
SiH/ViSi 비율	4.06

[0190] 상기 성분들은 함께 혼합되었고 상기 UV-촉진 부가 반응 경화 촉매 트리메틸(n^5 -메틸사이클로펜타디에닐)백금(IV) (STREM Chemicals) 은 상기 혼합물에 첨가되었다. 상기 혼합물은 이후 320 nm 파장 (105 mW/cm^2) 의 UV-빛으로 90 초 동안 처리되었고, 그 결과 상기 혼합물의 완전한 경화가 되어 탭 접착성 있는 접착제가 되었다.

[0191] 실시예 18

[0192] 항미생물제를 함유한 이온성 실리콘 마스터배치 및 그 겔의 제조

[0193] 설명되어진 것과 같이 제조된 비닐 관능성 술폰화된 실리콘은 헥산에 용해되었다. 소듐 이온을 클로르헥시딘 또는 구리와 각각 교환하기 위하여, 상기 용액을 클로르헥시딘 글루코네이트의 20% 용액, 또는 1M CuSO_4 와 접촉시켰다. 48시간의 접촉 시간 후에, 불특정 결합된 구리 및 클로르헥시딘 글루코네이트를 제거하기 위하여, 상기 실리콘 함유 유기 상은 분리되었고 메탄올과 물이 1:1 인 용액으로 여러 차례 세척되었다. 상기 유기 상은 물 및 잔여 용매를 제거하기 위하여 회전식 증발기에서 건조되었다.

[0194] 접착제 제제는 하기(표 10) 에 제시된 양의 성분들을 사용하여 마스터배치로부터 제조되었다:

[0195] 표 10

표 10

[0196]

성분	무게(gm)
비닐-관능성 술폰화 실리콘	2.5
MGT 2364	0.15
술폰화 실리콘 항미생물 마스터배치	2.5

베른(Vern)	0.10
TP 3359	0.37
SiH/ViSi 비율	2.07

[0197] 상기 혼합물에, UV-경화 백금 촉매 트리메틸(n^5 -메틸사이클로펜타디에닐)백금(IV) (STREM Chemicals) 이 첨가되었고 상기 혼합물은 PET 시트에서 주조 되었고 $105\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 UV 방사선을 사용하여 경화되었다. 상기 경화된 샘플들은 클로르헥시딘 함유량에 대해 C/H/N 분석법을 사용한 질소의 측정으로 분석되었다. HF 를 사용해 상기 접착제를 소화시키고(digesting), ICP(Inductively Coupled Plasma)를 사용해 상기 소화물(digest)을 분석하여 구리 함유량을 측정하였다. 상기 기법들을 사용하여 클로르헥시딘 함유량 2.5% w/w 및 구리 함유량 1% w/w 이 수득 되었다.

[0198] 상기 경화된 접착제를 적절한 반대이온의 용액에 침지함으로 항미생물의 방출에 대해 테스트 하였다. 클로르헥시딘 글루코네이트의 방출은 50 mM 포스페이트 완충 용액에서, 구리의 방출은 0.1 M NaNO_3 용액에서 행해 졌다. 클로르헥시딘 디글루코네이트의 지속적인 방출이 관찰된 반면에(도 5), 구리 이온은 상기 표본에서 관찰되지 않았다.

[0199] 실시예 19

[0200] 폴리(헥사메틸렌) 비구아나이드의 술폰화된 실리콘 마스터배치에 기초한 항미생물 접착제

[0201] 술폰화된 실리콘 마스터배치는, 상기 항미생물이 폴리(헥사메틸렌) 비구아나이드 (PHMB) (Arch Biocides) 의 10% 수용성 용액이라는 점을 제외하고는 실시예 18에 설명된 것과 같이 제조되었다. 상기 접착제 제제는 하기 표 11에 제시된 것과 같은 성분들로 구성되었다:

[0202] 표 11

표 11

성분	무게(gm)
비닐-관능성 술폰화 실리콘	2.5
MGT 2364	0.169
술폰화 실리콘 항미생물 실록산	2.5
베른(Vern) 140	0.154
TP 3359	0.383
SiH/viSi 비율	2.07

[0204] 상기 접착제에, 상기 UV-경화 백금 촉매 트리메틸(n^5 -메틸사이클로펜타디에닐) 백금(IV) (STREM Chemicals) 이 첨가되었다. 상기 제제는 PET 시트로 주조되었고 UV 방사선 ($105\text{mW}/\text{cm}^2$) 하에 경화되어 반투명 접착제 필름을 만들었다. C/H/N 분석법에 의해 상기 접착제의 PHMB 함유량을 분석하였고, PHMB 의 ppm 에 상응하여 0.2% w/w 질소의 로딩을 얻었다.

[0205] 실시예 20

[0206] 이온성 실리콘 함유하다 퍼옥사이드-경화된 실리콘 러버

[0207] 비닐-관능성 술폰화된 실리콘 (실시예 5) 을 중량 기준으로 50% 의 로딩이 모멘티브 퍼포먼스 매тери얼 (Momentive Performance Materials) 사의 범용 고 농도 러버 (HCR) 제제 TSE 221-5U 에 넣어 블렌드 하였다. 상기 본질적(inherently) 존재하는 필러에 더하여, 다양한 양의 나노클레이 (클로이사이트 30B)가 상기 제제에 첨가되었다. 상기 제제는 섭씨 180 도에서 전용 퍼옥사이드 열 개시제 혼합물을 사용하여 압축 성형되었다. 생성된 러버 시트의 기계적 특성 및 경도는 측정되었고 그 결과는 하기 (표 12) 에 제시되었다

[0208] 표 12

표 12

[0209]

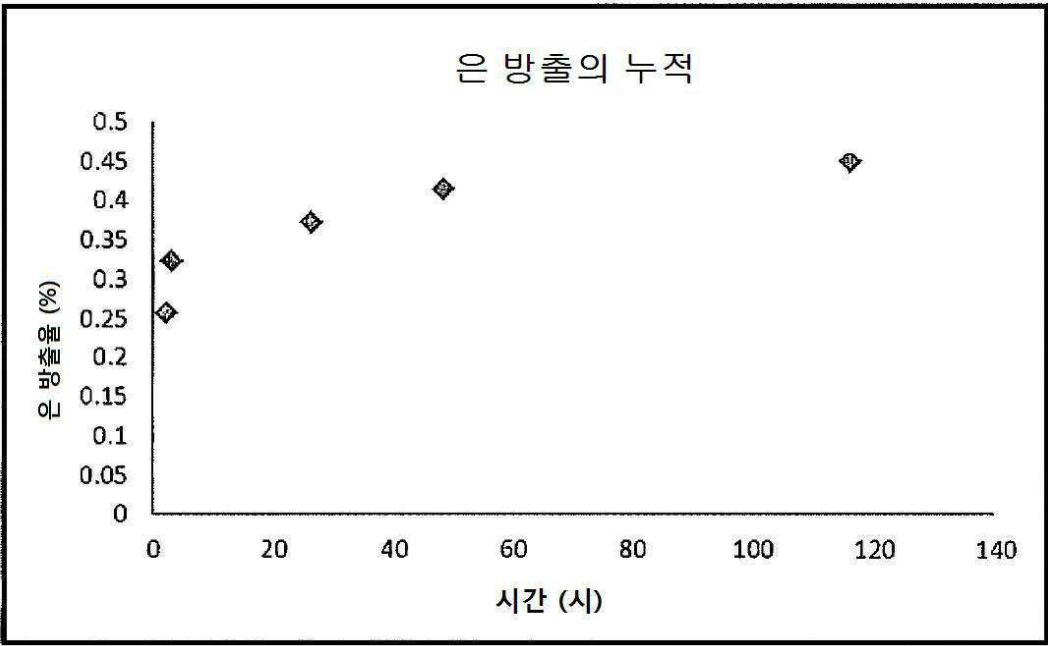
제제	인장강도 (MPa)	% 스트레인 (Strain)	모듈러스 @ 100% 스트레인 (Strain)	경도 A (Hardness Shore A)
HCR + 50% 이온성 실리콘	4.7	325.1	1.89	43
HCR + 50% 이온성 실리콘 + 2.5% 클레이	5.7	311	2.44	53
HCR + 50% 이온성 실리콘 + 5% 클레이	5.6	324.6	2.551	53

[0210]

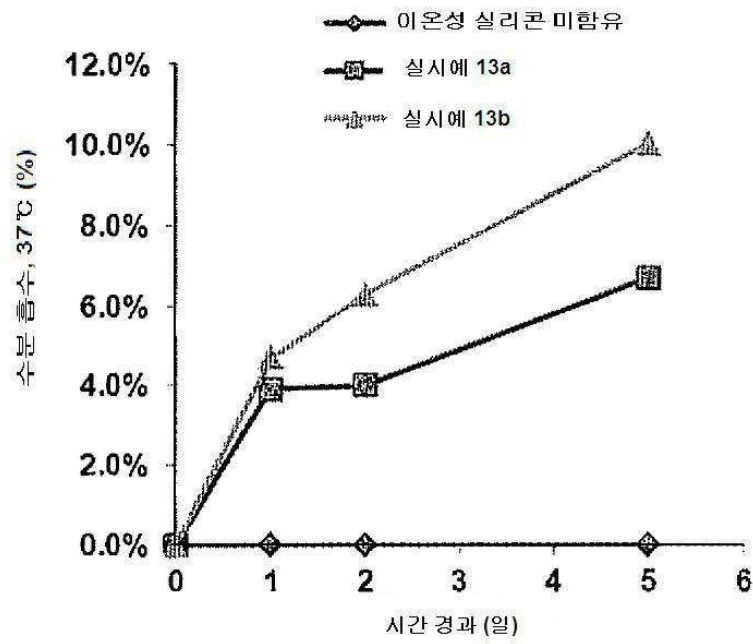
본 발명은 많은 실시예들을 포함하고 있지만, 상기 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니며, 본 발명의 바람직한 예시들을 제시한 것이다. 본 명세서에서 개시된 발명의 개념에서 벗어나지 않고 본 발명에 수 많은 변경들, 수정들 및 변화들을 할 수 있다는 것은 통상의 기술자에 명백한 사실이다. 따라서, 특허청구범위들의 정신 및 넓은 영역 내에 속하는 상기 변경들, 수정들 및 변화들은 모두 본 발명에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

도면

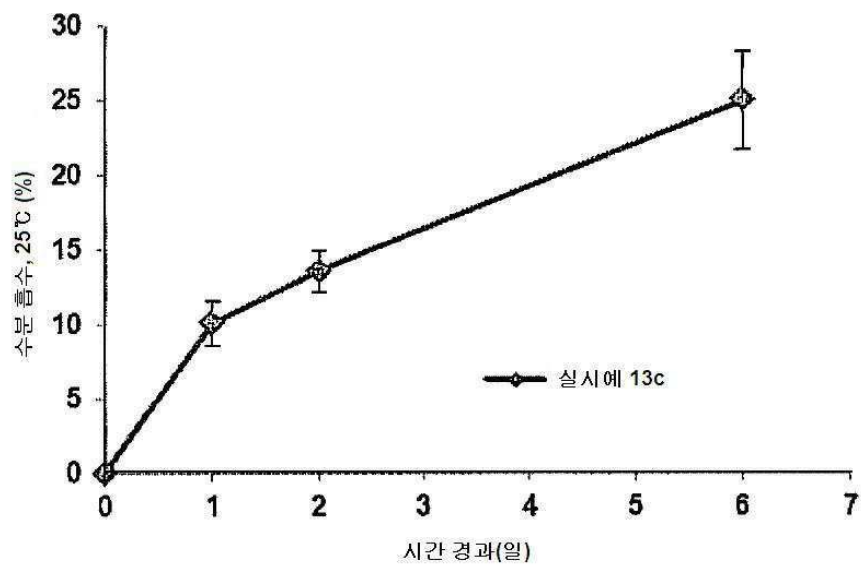
도면1



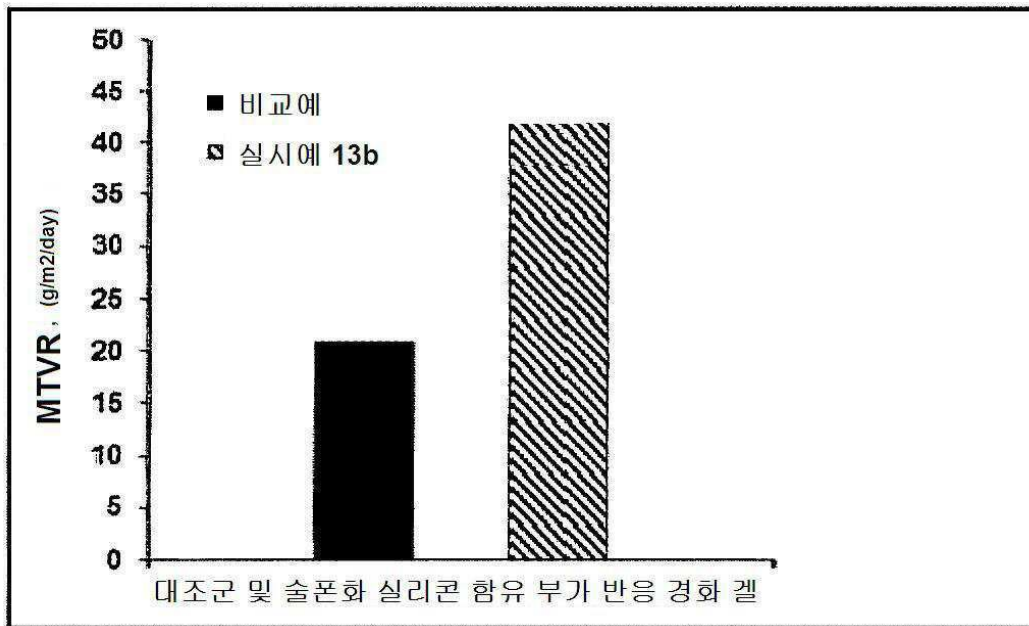
도면2



도면3



도면4



도면5

