



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월05일
(11) 등록번호 10-2540606
(24) 등록일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/54 (2006.01) C09J 183/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/54 (2013.01)
C09J 183/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7021027
(22) 출원일자(국제) 2020년12월15일
심사청구일자 2022년06월21일
(85) 번역문제출일자 2022년06월21일
(65) 공개번호 10-2022-0093259
(43) 공개일자 2022년07월05일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2020/061979
(87) 국제공개번호 WO 2021/124113
국제공개일자 2021년06월24일
(30) 우선권주장
62/950,788 2019년12월19일 미국(US)
62/950,806 2019년12월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010530920 A
KR1020080078683 A
KR1020120083414 A
KR1020180115728 A

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
코다파라스트 파얌
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
크리거 린지 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

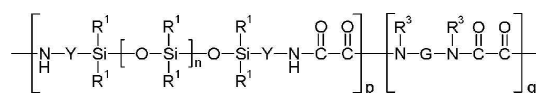
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 아민계 말단기를 갖는 실리콘 폴리옥사미드 공중합체

(57) 요약

실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체가 적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함한다: 이러한 화학식에서, 각각의 R¹은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 R³HN-G-NHR³의 다이아민에서 2개의 -NHR³ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며; 각각의 R³은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R³은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이고, p의 평균은 1.3 이상이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, q의 평균은 1.05 이하이다.

[화학식 I]



(72) 발명자

카우만-에거트 크리스티나 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

헤이즈 데이빗 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

셰리단 마가렛 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

벤슨 칼 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

카바잘 다니엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

헌트 크리스탈 케이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

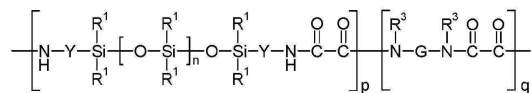
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 I'의 적어도 2개의 반복 단위를 포함하는 공중합체 재료를 제조하는 방법으로서:

[화학식 I']



(여기서,

각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고;

각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고;

각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 의 다이아민에서 2개의 $-\text{NHR}^3$ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며;

각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3 은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고;

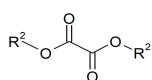
각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이고;

각각의 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, q의 평균은 1.05 이하임),

상기 방법은,

(a) 화학식 II의 옥살레이트 에스테르를 용매에 첨가하는 단계:

[화학식 II]



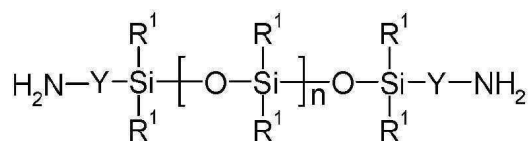
(여기서,

각각의 R^2 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 알키옥시카르보닐로 치환된 아릴, 또

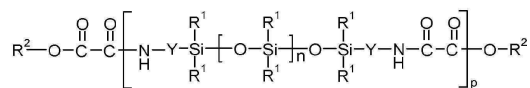
는 N을 통해 결합된 $\text{R}^4-\text{C}(=\text{N})-\text{R}^4$ 이고, 여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나 R^4 는 함께 고리를 형성함);

(b) 옥살레이트 에스테르가 5 중량% 이하로 잔류할 때까지, 상기 옥살레이트 에스테르를 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민과 반응시켜 화학식 IV의 반응 생성물을 형성하는 단계:

[화학식 III]



[화학식 IV]



(여기서,

각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고;

각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고;

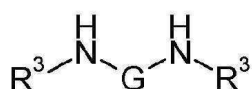
각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이고;

각각의 R^2 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 알키옥시카르보닐로 치환된 아릴, 또

는 N을 통해 결합된 $R^4-C(=N)-R^4$ 이고, 여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나 R^4 는 함께 고리를 형성함);

(c) 화학식 V의 하나 이상의 다이아민을 화학식 IV의 반응 생성물에 첨가하여 상기 화학식 I'의 반복 단위를 형성하는 단계:

[화학식 V]



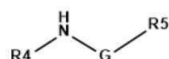
(여기서,

각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 $R^3HN-G-NHR^3$ 의 다이아민에서 2개의 $-NHR^3$ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며;

각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3 은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성함); 및

(d) 화학식 VI의 하나 이상의 아민계 캡핑제(capping agent)를 첨가하여 중합을 중단하고 화학식 I'의 말단기를 개질하는 단계:

[화학식 VI]



(여기서, R^4 는 수소 또는 메틸, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고; G는 알킬렌, 알킬렌-아릴렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 헤테로사이클, 또는 카르보사이클이고; R^5 는 (알킬사슬 또는 아릴 기의 일부로서) 수소, 아릴, 헤테로아릴, 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 아마이드, 카르바메이트, 또는 우레아임)를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 VI의 아민계 캡핑제는 프로필아민, n-부틸아민, tert-부틸아민, 아닐린, 2-(아미노메틸)피리딘, 4-아미노피리딘, 벤질아민, N-아세틸에틸렌다이아민, 및 tert-부틸 N-(2-아미노에틸)카르바메이트(즉, Boc-에틸렌다이

아민), 이들의 혼합물 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 아민계 캐핑제는 N-아세틸에틸렌다이아민, 에틸렌다이아민, 및 tert-부틸 N-(2-아미노에틸)카르바메이트, 이들의 혼합물 또는 이들의 조합인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

화학식 II의 옥살레이트 에스테르 대 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 몰비가 적어도 1:0.56인, 방법.

청구항 5

제1항의 방법을 사용하여 형성된 상기 화학식 I'의 공중합체, 실리케이트 점착부여 수지, 및 선택적으로 무기 입자 충전제를 포함하는, 점착제 조성물.

청구항 6

삭제

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

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 건

[0002] 본 건은 2019년 12월 19일자로 출원된 미국 가출원 제62/950,788호인 발명의 명칭이 "SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS"인 본 발명의 양수인에게 양도된 공개류 중인 가출원에 관한 것이며, 그 내용이 전체적으로 포함된다.

발명의 내용

[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, 내자외선성, 낮은 표면 에너지 및 소수성, 다수의 기체에 대한 높은 투과성 및 생체적합성을 포함한다. 그러나, 실록산 중합체에는 종종 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. 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드, 폴리다이오르가노실록산 폴리우레아, 및 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 예시적인 블록 공중합체이다.

[0005] 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드는 아미노 말단 실리콘과, 단쇄 다이카르복실산과의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 대안적으로, 이들 공중합체는 카르복시 말단 실리콘과, 단쇄 다이아민과의 축합 반응에 의해 제조되어 왔다. 폴리다이오르가노실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 및 폴리아미드는 현저히 상이한 용해도 파라미터를 종종 갖기 때문에, 특히 더욱 큰 동족체의 폴리오르가노실록산 세그먼트를 이용하여 높은 중합도를 초래하는, 실록산계 폴리아미드 제조를 위한 반응 조건을 찾아내는 것은 어려울 수 있다. 다수의 공지된 실록산계 폴리아미드 공중합체는 폴리다이오르가노실록산(예를 들어, 폴리다이메틸실록산)의 상대적으로 짧은 세그먼트, 예를 들어 30개 이하의 다이오르가노실록시(예를 들어, 다이메틸실록시) 단위를 갖는 세그먼트를 포함하거나, 당해 공중합체 중 폴리다이오르가노실록산 세그먼트의 양이 상대적으로 적다. 즉, 생성된 공중합체 중 폴리다이오르가노실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 연질 세그먼트의 분율 (즉, 중량을 기준으로 한 양) 이 작은 경향이 있다.

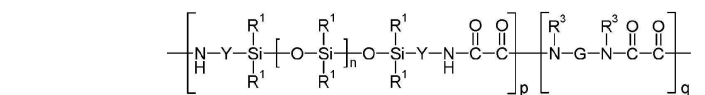
[0006] 미국 특허 제7,501,184호(Leir 등)에 개시된 바와 같은 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드는 또 다른 유형의 블록 공중합체이다. 공지의 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는, 에틸렌 다이아민과 같은 다이아민을 적어도 하나의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트 및 적어도 2개의 옥살릴아미노 기를 포함하는 전구체와 혼합함으로써 제조되어 왔다. 생성되는 공중합체는 교번하는 연질 폴리다이오르가노실록산 세그먼트(S) 및 경질 옥사미드 세그먼트(H)를 갖는다(즉, 공중합체는 (S-H)_n 유형임). 따라서, 이들 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 다수의 공지된 폴리다이오르가노실록산 폴리아미드 공중합체에 비하여 상대적으로 큰 분율의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트를 포함한다. 이러한 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 통상적으로 명백한 분해 없이 최대 250°C 이상까지의 승온으로 처리될 수 있다.

[0007] 추가의 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 미국 특허 제7,981,995호 및 제8,124,713호(Hays 등)에 기재되어 있다. 이러한 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체는 연질 세그먼트(S)들 사이에서 경질 세그먼트(H)의 더욱 무작위적인 분포를 특징으로 하며, 이때 경질 세그먼트의 추가 "런(run)"은 기재된 응용에서 개선된 특성을 제공한다.

[0008] 진술한 바에 비추어 본 발명자들은, 상기의 교번하는 연질 및 경질 세그먼트 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체가 열적으로 덜 안정한 열가소성 실리콘 탄성중합체에 비해 개선된 것이지만, 공중합체 사슬 내부에서 경질 세그먼트의 분포를 확고히 제어하는 능력을 갖는 것이 유리할 것이라는 점을 인식한 한편, 촉진(expediting) 또는 절제(excising) 공정 단계가 그러한 공중합체를 생성하는데 필요하다고 생각하였다. 추가로, 소정 접착제 조성물에서 생성된 공중합체의 성능은 중간 구조를 아민계 말단기로 "캡핑(capping)"하여, 추가적인 응용 조정 및 접착 성능 개선을 가능하게 함으로써 향상될 수 있다. 캡핑된 공중합체를 특징으로 하는 접착제 조성물은 습한 조건에서의 개선된 박리 접착력, 습한 조건에서의 개선된 전단 강도, 및 소정 플루오로실리콘 이형 재료에 대한 감소된 접착력 중 적어도 하나를 나타낸다.

[0009] 약술하면, 본 발명은 일 태양에서, 화학식 I의 적어도 2개의 반복 단위를 포함하는 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체를 제공한다:

[0010] [화학식 I]



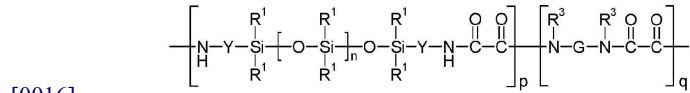
[0012] 이러한 화학식에서, 각각의 R¹은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 R³HN-G-NHR³의 다이아민에서 2개의 -NHR³ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며; 각각의 R³은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R³은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로 사이클릭 기를 형성하고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의

정수이고, p의 평균은 1.3 이상이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, q의 평균은 1.05 이하이다.

[0013] 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트 둘 모두를 갖는다. 연질 세그먼트는 폴리아이오르가노실록산 세그먼트 p를 갖는 실리콘계 아민에 의해 제공된다. 경질 세그먼트는 옥사미드 기 함유 세그먼트 q에 의해 제공된다.

[0014] 다른 태양에서, 본 발명은 화학식 I'의 적어도 2개의 반복 단위를 포함하는 공중합체 재료의 제조 방법을 제공한다:

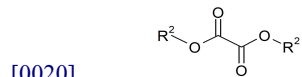
[0015] [화학식 I']



[0017] (여기서, R^1 , Y, G, R^3 , n, p, 및 q는 상기와 같이 정의됨).

[0018] 본 방법은 (a) 화학식 II의 옥살레이트 에스테르를 용매에 첨가하는 단계:

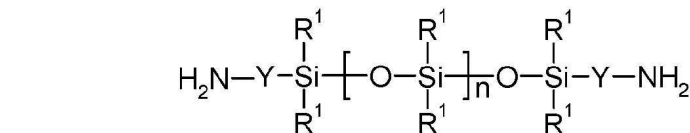
[0019] [화학식 II]



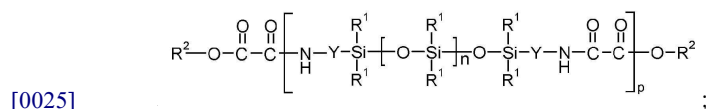
[0021] (여기서, 각각의 R^2 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 알키옥시카르보닐로 치환된

아릴, 또는 N을 통해 결합된 $\text{R}^4-\text{C}(=\text{N})-\text{R}^4$ 이고, 여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나 R^4 는 함께 고리를 형성함); (b) 본질적으로 옥살레이트 에스테르가 잔류하지 않을 때까지 화학식 III의 폴리아이오르가노실록산 다이아민을 반응시켜 화학식 IV의 반응 생성물을 형성하는 단계:

[0022] [화학식 III]

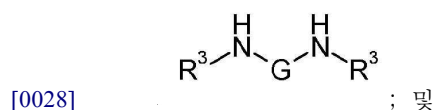


[0024] [화학식 IV]

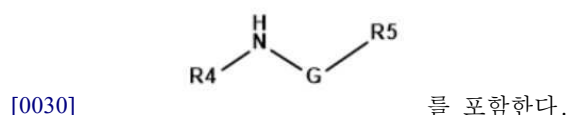


[0026] (c) 화학식 V의 하나 이상의 다이아민을 화학식 IV의 반응 생성물에 첨가하여 화학식 I'의 반복 단위를 형성하는 단계를 포함한다:

[0027] [화학식 V]



[0029] (d) 중합을 중단하기에 충분한 양으로 화학식 VI의 하나 이상의 캡핑제를 첨가하는 단계:



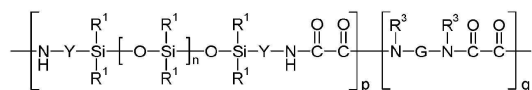
[0031] 미국 특허 제7,501,184호(Leir 등), 제8,764,881호, 제7,981,985호 및 제8,124,713호(Hays 등)에 개시된 방법들과 같은 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 공중합체를 제조하는 이전에 공지된 방법은 고비용의 과량의 옥살레이트를 필요로 할 수 있거나, 소정 단계에서 재결정을 요구할 수 있거나, 장착 및 다른 접착 응용에 바람직하지 않은 리올로지 특성을 초래할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법은 감압 접착제에 사용하기에 그리고 물품을 장착하는 데 특히 적합한 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있으며, 이때 공중합체를 생성하는 데 더 적은 단계 및 원료 양이 필요하다.

[0032] 본 발명은 상술된 실리콘 공중합체를 포함하는 접착제 조성물을 추가로 제공한다. 본 발명의 접착제 조성물은 실리콘 폴리옥사미드 공중합체 또는 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체, 점착부여 수지, 및 선택적으로 충전제를 포함할 수 있다. 접착제 조성물은 감압 및 열 활성화 중 적어도 하나일 수 있으며, 이들 용어는 하기에 정의된 바와 같다. 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 실리콘 폴리옥사미드 또는 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체, 실리케이트 점착부여 수지, 및 선택적으로 무기 입자 충전제 중 적어도 하나를 포함한다. 접착제 조성물은 연신-이형 또는 박리-이형일 수 있으며 손상이 없을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 적어도 2개의 화학식 I의 반복 단위를 포함한다:

[0034] [화학식 I]



[0035]

[0036] 이러한 화학식에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 의 다이아민에서 2개의 $-\text{NHR}^3$ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며; 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3 은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로 사이클릭 기를 형성하고(예컨대, $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 은 피페라진 등임); 각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이고, p의 평균은 1.3 이상이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, q의 평균은 1.05 이하이다.

[0037] 화학식 I에서 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 아이소-부틸이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. R^1 에 적합한 할로알킬 기는 종종 상응하는 알킬 기의 수소 원자 중 일부만이 할로젠으로 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).

[0038] 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 일부 반복 단위에서, R^1 기의 적어도 40%, 바람직하게는 적어도 50%는 메틸이다. 예를 들어, R^1 기의 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 98%, 또는 적

어도 99%가 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.

[0039] 화학식 I에서, 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌 기는 전형적으로 최대 10개의 탄소 원자, 최대 8개의 탄소 원자, 최대 6개의 탄소 원자 또는 최대 4개의 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.

[0040] 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 같은 잔기 단위이다. G가 결합일 때, 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드이다. 일부 실시 형태에서, G는 결합이고 각각의 R^3 은 수소이다.

[0041] G가 잔기 단위일 때, 공중합체는 실리콘 폴리옥사미드이다. 다이아민은 1차 또는 2차 아미노 기를 가질 수 있다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬(예를 들어, 1 내지 10개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬)이거나, R^3 은 G와 함께 그리고 이들 모두가 부착되어 있는 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성한다(예를 들어, $R^3HN-G-NHR^3$ 은 피페라진임). 대부분의 실시 형태에서, R^3 은 수소 또는 알킬이다. 많은 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.

[0042] 일부 실시 형태에서, G는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 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 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 명세서에 사용되는 바와 같이, "이들의 조합"은 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌 및 아르알킬렌으로부터 선택되는 2개 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.

[0043] 화학식 I에서 각각의 하첨자 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이다. 예를 들어, 하첨자 n은 최대 275, 최대 250, 최대 200, 최대 100, 최대 80, 최대 60, 최대 40, 최대 20, 또는 최대 10의 정수일 수 있다. n 값은 종종 1 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상 또는 40 이상이다. 예를 들어, 하첨자 n은 40 내지 300, 1 내지 300, 1 내지 200, 1 내지 100, 1 내지 80, 1 내지 40, 또는 1 내지 20의 범위일 수 있다.

[0044] 각각의 하첨자 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이다. 예를 들어, p의 값은 종종 최대 9, 최대 8, 최대 7, 최대 6, 최대 5, 최대 4, 최대 3, 또는 최대 2의 정수이다. p 값은 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4의 범위일 수 있다. p의 평균은 1.3 이상이다.

[0045] 연질 세그먼트(p)는 수 평균 분자량의 다중-모달 분포에서 화학식 I의 공중합체에 존재하는 경향이 있다.

[0046] 각각의 아래 첨자 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, 실질적으로 모든 q는 1이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 하첨자 q는 1의 정수이다. q의 평균은 1.05 이하이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 평균이 1.05 이하인 q는 경질 세그먼트에서 가교결합의 수를 제한하며, 이는 본 발명의 공중합체를 겔화점 미만으로 유지시킨다. 접착제 조성물에서 이러한 공중합체의 사용은 표적 피착물에 대한 개선된 박리 접착력 및 향상된 전단

강도 중 적어도 하나를 가져올 수 있다.

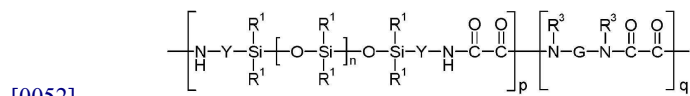
[0047] q를 평균 1.05 이하로 유지하는 것을 실패하면 경질 세그먼트의 너무 많은 런(즉, 여기서 q는 2 이상임)을 야기하여, 과도하게 강성이고 덜 바람직한, 소정 응용을 위한 접착제 조성물을 생성할 수 있다. 이러한 조성물은 불충분하게 접착성일 수 있고/있거나 표면에 충분히 습윤되지 않을 수 있다. q의 평균이 1.05 초과인 것을 특징으로 하는 접착제 조성물이 아래에서 더 자세히 설명되는 장착 응용에 특히 바람직하지 않을 수 있다.

[0048] q 및 p의 값은 화학식 I'의 공중합체의 생성에서 하기 화학식 IV의 전구체를 제조하는 데 사용되는 성분들의 비에 의해 제어될 수 있다. 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민 중의 아미노 기의 충분한 몰량(예를 들어, 화학식 II의 옥살레이트 에스테르 화합물과의 몰비를 적어도 0.56:1로 달성하는 데 필요한 양)은, 화학식 I'의 공중합체로 전달될 때 q가 1인 (즉, q의 평균이 1.05 이하가 되도록 하는) 화합물의 상당히 다수를 생성하는 화학식 IV의 전구체의 형성에 유리한 경향이 있다. 또한, 실리콘 아민 대 옥살레이트 에스테르의 적어도 0.56:1의 몰비(즉, 화학량론적 비)는 p가 1.3 이상인 것을 보장하는 데 도움이 될 수 있다.

[0049] 화학식 I의 공중합체에서 전체 아민 대 옥살레이트 에스테르의 몰비는 전형적으로 약 0.96:1.04이다. 하기에 더 상세히 기재된, 화학식 VI의 아민계 말단기로 캡핑된 실시 형태의 경우, 전체 아민 대 옥살레이트 에스테르의 몰비는 전형적으로 약 1.07:1이다. 전체 아민을 1.04 초과로 증가시키는 것은 중합을 중단하고 원하는 말단기 구조의 추가를 보장하는 경향이 있다. 공중합체 재료의 골격을 따른 카르보닐아미노 기 모두 또는 거의 모두는 옥살릴아미노 기(즉, -(CO)-(CO)-NH- 기)의 일부이다. 즉, 공중합체 재료의 골격을 따른 임의의 카르보닐기는 다른 카르보닐 기에 결합되며, 옥살릴 기의 일부이다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 공중합체는 복수의 아민옥살릴아미노 기를 갖는다.

[0050] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체(및 다른 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체)는 본 발명의 방법에 따라 제조될 수 있다. 하기의 방법을 사용하여 적어도 2개의 화학식 I'의 반복 단위를 포함하는 공중합체 재료를 제조할 수 있다:

[0051] [화학식 I']

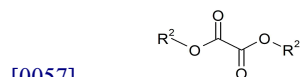


[0053] (여기서, 각각의 R^1 은 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 또는 할로로 치환된 아릴이고; 각각의 Y는 독립적으로 알킬렌, 아르알킬렌, 또는 이들의 조합이고; 각각의 G는 독립적으로 결합, 또는 화학식 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 의 다이아민에서 2개의 $-\text{NHR}^3$ 기를 뺀 것과 동일한 2가 잔기이며; 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 알킬이거나, 또는 R^3 은 G와 함께 그리고 이들 둘 모두가 부착된 질소와 함께 헤테로사이클릭 기를 형성하고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 300의 정수이고; 각각의 p는 독립적으로 1 내지 25의 정수이고, p의 평균은 1.3 이상이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, q의 평균은 1.05 이하임).

[0054] R^1 , Y, G, 및 R^3 의 적합한 예는 화학식 I에 관해 상술한 바와 동일하다.

[0055] 본 발명의 방법의 제1 단계는 화학식 II의 옥살레이트 에스테르를 용매에 첨가하는 단계를 포함한다:

[0056] [화학식 II]



[0058] (여기서, 각각의 R^2 는 독립적으로 알킬, 할로알킬, 아릴, 또는 알킬, 알콕시, 할로, 알콕시카르보닐로 치환된 아릴, 또는 N을 통해 결합된 R^4 R^4 이고, 여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이거나 R^4 는 함께 고리를 형성함).

[0059] 화학식 II의 옥살레이트 중 2개의 R^2 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 방법에서, 2개의 R^2 기는 상이하며, 하기 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민과의 상이한 반응성을 갖는다.

[0060] R^2 에 적합한 알킬 및 할로알킬 기는 종종 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는다. 3차 알킬 (예를 들어, tert-부틸) 및 할로알킬 기가 사용될 수 있지만, 인접한 옥시 기에 직접적으로 부착된 (즉, 결합된) 1차 또는 2차 탄소 원자가 종종 존재한다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-부틸, 및 아이소-부틸이 포함된다. 예시적인 할로알킬 기에는 클로로알킬 기 및 플루오로알킬 기가 포함되며, 여기서 상응하는 알킬 기 상의 수소 원자들 중 일부는 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 동일 수 있다. R^2 에 적합한 아릴 기는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 것들, 예컨대 페닐을 포함한다. 아릴 기는 비치환되거나, 알킬 (예를 들어, 탄소 원자 1 내지 4 개를 갖는 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 또는 n-프로필), 알콕시 (예를 들어, 탄소 원자 1 내지 4 개를 갖는 알콕시, 예를 들어 메톡시, 에톡시 또는 프로톡시), 할로 (예를 들어, 클로로, 브로모, 또는 플루오로), 또는 알콕시카르보닐 (예를 들어, 탄소 원자 2 내지 5 개의 알콕시카르보닐, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 또는 프로톡시카르보닐)로 치환될 수 있다.

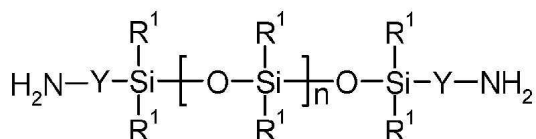
[0061] 화학식 II의 옥살레이트는, 예를 들어, 화학식 R^2 -OH의 알코올과 옥살릴 다이클로라이드와의 반응에 의해 제조될 수 있다. 화학식 II의 구매가능한 옥살레이트(예를 들어, 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 그리고 코네티컷주 브리스톨 소재의 VWR 인터내셔널(VWR International)로부터)은 다이메틸 옥살레이트, 다이에틸 옥살레이트, 다이-n-부틸 옥살레이트, 다이-tert-부틸 옥살레이트, 비스(페닐)옥살레이트, 비스(펜타플루오로페닐) 옥살레이트, 1-(2,6-다이플루오로페닐)-2-(2,3,4,5,6-펜타클로로페닐) 옥살레이트, 및 비스(2,4,6-트라이클로로페닐) 옥살레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0062] 특히 유용한 화학식 II의 옥살레이트 에스테르는, 예를 들어, 페놀, 메틸 에틸 케톤 옥심, 아세톤 옥심, 및 트라이플루오로에탄올의 옥살레이트 에스테르를 포함하고; 후자의 옥살레이트 에스테르가 현재는 특히 바람직하다.

[0063] 적합한 용매는, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란, 메틸 tert-부틸 에테르, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 다이클로로메탄, 클로로포름 등, 또는 원하는 반응을 방해하지 않는 임의의 용매를 포함한다.

[0064] 옥살레이트 에스테르를 용매에 첨가하는 동안 또는 첨가한 후, 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 첨가하여 옥살레이트 에스테르와 반응시킨다.

[0065] [화학식 III]



[0066]

[0067] 화학식 II의 옥살레이트 에스테르 대 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 몰비는 적어도 1:0.56이 되게 제어한다. 적어도 1:0.56의 몰비는, 전형적인 관찰 하에서, 화학식 II의 옥살레이트 에스테르가 반응에서 완전히 소모되는 것을 보장할 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "완전히 소모된" 및 이의 변형은, 예를 들어, 기체 크로마토그래피에 의해 검출된 바와 같이, 초기에 용매에 첨가된 옥살레이트 에스테르의 5% 이하가 반응에 이용가능하게 남는다는 것을 의미한다. 즉, 초기에 용매에 첨가된 옥살레이트 에스테르의 적어도 95%, 적어도 96%, 적어도 97%, 적어도 98%, 적어도 99%, 또는 적어도 99.5%가 반응 동안 전환된다. 이론에 의해 구해지고자 함이 없이, 화학식 II의 옥살레이트 에스테르의 완전한 소모는 경질 세그먼트의 "런"의 생성을 위해 이용가능한 결합 부위를 제한함으로써 화학식 I에서 q를 가능한 한 1에 가깝게 유지하는 데 도움이 된다(즉, 여기서 q는 2임).

[0068] 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 임의의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 적합한 분자량, 예를 들어 1,000 내지 20,000 g/mol 범위의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 현재 바람직한 일부 실시 형태에서, 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 약 1,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖고, 현재 바람직한 다른 실시 형태에서, 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 약 10,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는다. 본 발명자들은 20,000 g/mol 미만의 수 평균

분자량을 갖는 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민으로 시작하는 경우는, 예를 들어 25,000 g/mol 이상의 수 평균 분자량으로 시작하는 경우에 비해, 본 발명의 공중합체에서 비교적 더 큰 총 수의 경질 세그먼트를 허용한다는 것을 발견하였다. 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 전형적으로 약 23,000 g/mol 초과 수 평균 분자량을 갖는 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민으로 시작하는 경우와 같이, 공중합체에서 경질 세그먼트의 불충분한 수는 이러한 접착제의 전단 유지 강도 및 다른 성능 특성을 감소시키는 경향이 있다. 또한, 생성된 조성물은 많은 바람직한 배킹(backing) 및 다른 기재 상에 코팅하기 어렵다. 적합한 폴리다이오르가노실록산 다이아민 및 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 제조 방법은, 예를 들어 미국 특허 제3,890,269호(Martin), 미국 특허 제4,661,577호(Jo Lane 등), 미국 특허 제5,026,890호(Webb 등), 미국 특허 제5,276,122호(Aoki 등), 미국 특허 제5,214,119호(Leir 등), 미국 특허 제5,461,134호(Leir 등), 미국 특허 제5,512,650호(Leir 등), 및 미국 특허 제6,355,759호(Sherman 등)에 기재되어 있다. 일부 폴리다이오르가노실록산 다이아민은, 예를 들어, 미국 켈셀베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트 인크.(Gelest Inc.)로부터 구매가능하다.

[0069] 분자량이 5,000 g/mol 초과인 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 미국 특허 제5,214,119호(Leir 등), 미국 특허 제5,461,134호(Leir 등), 및 미국 특허 제5,512,650호(Leir 등)에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 기재된 방법들 중 하나는 반응 조건 하에서 그리고 불활성 분위기 하에서 하기의 것들을 배합하는 단계를 포함한다: (a) 하기 화학식의 아민 작용성 말단 차단제(end blocker):

[0070]

[0071] (여기서, Y 및 R¹은 화학식 I'에 대하여 정의된 것과 동일함); (b) 아민 작용성 말단 차단제와 반응하여 분자량이 2,000 g/mol 미만인 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 형성하기에 충분한 사이클릭 실록산; 및 (c) 하기 화학식의 무수 아미노알킬 실란올레이트 촉매:

[0072]

[0073] (여기서, Y 및 R¹은 화학식 I'에서 정의된 것과 동일하고 M⁺는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 세슘 이온, 루비듐 이온, 또는 테트라메틸암모늄 이온임). 반응은 실질적으로 모든 아민 작용성 말단 차단제가 소모될 때까지 계속되며, 이어서 추가의 사이클릭 실록산을 첨가하여 분자량을 증가시킨다. 추가의 사이클릭 실록산은 종종 천천히 첨가된다(예를 들어, 적가된다). 반응 온도는 종종 80℃ 내지 90℃ 범위에서 행해지며, 반응 시간은 5 내지 7 시간이다. 생성된 폴리다이오르가노실록산 다이아민은 고순도(예를 들어, 2 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 0.05 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만의 실라놀 불순물)일 수 있다. 아민 말단 작용성 차단제 대 사이클릭 실록산의 비의 변경을 이용하여 화학식 III의 생성된 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 분자량을 달라지게 할 수 있다.

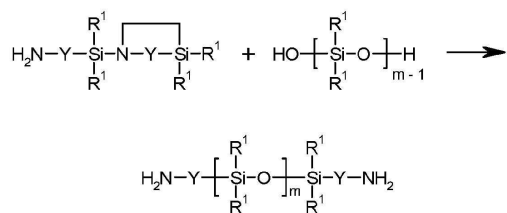
[0074] 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 다른 제조 방법은, 반응 조건 하에서 그리고 불활성 대기 하에서, (a) 하기 화학식의 아민 작용성 말단 차단제:

[0075]

[0076] (여기서, R¹ 및 Y는 화학식 I'에 대해 정의된 것과 동일하고 하첨자 x는 1 내지 150의 정수임); (b) 아민 작용성 말단 차단제의 평균 분자량을 초과하는 평균 분자량을 갖는 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 얻기에 충분한 사이클릭 실록산; 및 (c) 수산화세슘, 세슘 실란올레이트, 루비듐 실란올레이트, 세슘 폴리실록사놀레이트, 루비듐 폴리실록사놀레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 촉매를 배합하는 단계를 포함한다. 반응은 실질적으로 모든 아민 작용성 말단 차단제가 소모될 때까지 계속된다. 이러한 방법은 미국 특허 제6,355,759 B1호(Sherman 등)에 추가로 기재되어 있다. 이러한 절차는 임의의 분자량의 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 제

조하는 데 사용될 수 있다.

[0077] 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 또 다른 제조 방법은 미국 특허 제6,531,620 B2호(Brader 등)에 기재되어 있다. 이 방법에서, 사이클릭 실라잔은 하기 반응에 나타난 바와 같이 하이드록시 말단 기를 갖는 실록산 재료와 반응한다.



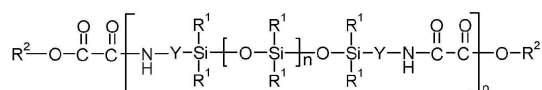
[0078]

[0079] 기 R^1 및 Y는 화학식 I'에 대하여 기재된 바와 동일하다. 하첨자 m은 1 초과와 정수이다.

[0080] 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 예에는 폴리다이메틸실록산 다이아민, 폴리다이페닐실록산 다이아민, 폴리트라이플루오로프로필메틸실록산 다이아민, 폴리페닐메틸실록산 다이아민, 폴리다이에틸실록산 다이아민, 폴리다이비닐실록산 다이아민, 폴리비닐메틸실록산 다이아민, 폴리(5-헥세닐)메틸실록산 다이아민, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0081] 옥살레이트 에스테르 및 폴리다이오르가노실록산 다이아민의 혼합물을, 예를 들어 기체 크로마토그래피로 측정되는 바와 같이 본질적으로 폴리다이오르가노실록산 다이아민 또는 옥살레이트 에스테르가 잔류하지 않을 때까지 반응시킨다. 생성된 반응 생성물, 전구체 화학식 IV가 형성된다:

[0082] [화학식 IV]

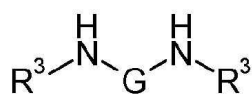


[0083]

[0084] 생성되는 반응 혼합물은 일부 에스테르-캡핑된 폴리다이오르가노실록산 다이아민을 포함하며, 여기서 p는 사용된 옥살레이트 에스테르의 양 및 사용된 용매의 성질에 따라 달라진다. 반응 혼합물은 전형적으로, 예를 들어, 기체 크로마토그래피에 의해 결정된 바와 같이, 단지 미량(즉, 초기 양의 5% 미만)의 미반응된 화학식 II의 옥살레이트 에스테르를 함유한다.

[0085] 그 다음에, 하나 이상의 화학식 V의 다이아민을 화학식 IV의 반응 생성물에 첨가하여 화학식 I'의 반복 단위를 형성시킨다:

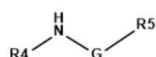
[0086] [화학식 V]



[0087]

[0088] 다이아민은 전형적으로 잔류하는 에스테르 기를 거의 모두 소모시키는 데 필요한 양으로 첨가된다. 이러한 반응이 전형적으로 촉매의 존재 하에 수행되지만, 반응은 또한 촉매의 부재 하에 수행될 수 있다. 적합한 촉매는 양성자성 산 촉매, 예컨대 아세트산을 포함한다. 이 단계에서 모든 잔류하는 에스테르 기를 소모시키는 것은 일부 구현예의 경우에, 특히 화학식 V의 다이아민이 에틸렌다이아민(EDA)인 경우에 충분할 수 있다. 그러나, 화학식 V의 다이아민과 상이한 화학식 VI의 아민계 작용제로 캡핑하는 경우, 일부 잔류하는 에스테르 기는 캡핑제가 화학식 I'의 공중합체 상에 말단기로서 첨가되는 데 필요하다. 다음으로, 화학식 VI의 하나 이상의 아민계 캡핑제가 전구체 화학식 IV와 화학식 V의 다이아민의 반응에 첨가된다:

[0089] [화학식 VI]



[0090]

- [0091] 아민계 캡핑제의 첨가는 또한 양성자성 산 촉매의 부재의 존재 하에 일어날 수 있다.
- [0092] 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산 다이아민 대 화학식 V의 다이아민(들)과 화학식 VI의 아민계 캡핑제의 몰비(즉, 아민 몰비)는 종종 약 1:0.8 이하이다. 아민 몰비는 화학식 I'의 공중합체에서 전체 아민 대 에스테르의 몰비가 약 1.0:1.0 초과(즉, 0.99:1 내지 1.07:1.0)이도록 선택된다. 첨가된 화학식 V의 다이아민(들)의 양은 화학식 I'의 공중합체에서 전체 아민 대 에스테르의 몰비가 약 1.0:1.0 미만(즉, 0.95:1 내지 0.99:1.0)이도록 선택된다. 아민 몰비의 변화를 이용하여, 예를 들어, 경질 세그먼트 "런"의 수 및 전체 분자량을 변경시킬 수 있으며, 이는 생성된 공중합체의 리올로지에 영향을 줄 수 있다. 추가적으로, 어떠한 반응물질(reactant)이 몰 과량으로 존재하는지에 따라, 상기 몰비의 변동을 사용하여 옥살릴아미노 함유 말단 기 또는 아미노 말단 기를 제공할 수 있다.
- [0093] 이 단계에서 첨가되는 아민계 캡핑제의 양은 화학식 I'의 공중합체의 중합이 중단되고 잔류하는 에스테르 기 모두가 대체되도록 선택된다. 중합은 화학식 I'의 공중합체에서 총 아민 대 에스테르의 몰비가 약 1.04:1.0 초과인 경우에 중단되는 경향이 있다. 기능적으로, 첨가되는 캡핑제의 양은 이전 단계에서 첨가된 화학식 V의 다이아민의 양에 의존한다. 예를 들어, 다이아민의 첨가가 아민:에스테르 비를 0.97:1.0으로 가져오면, 캡핑제는 비를 1.07:1.0까지는 아니더라도, 적어도 1.04:1로 변경하기에 충분한 양으로 첨가될 것이다.
- [0094] 화학식 V의 다이아민은 간혹 유기 다이아민으로 분류된다. 유기 다이아민은, 예를 들어, 알킬렌 다이아민, 헤테로알킬렌 다이아민, 아릴렌 다이아민, 아르알킬렌 다이아민, 또는 알킬렌-아르알킬렌 다이아민으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 다이아민은 2개의 아미노 기만을 가지므로, 생성된 폴리다이오르가노실록산 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 반응 생성물과 반응하지 않는 3차 아민이 존재할 수 있다. 추가로, 다이아민은 소정 실시 형태에서 어떠한 카르보닐아미노 기가 없을 수 있는데; 즉, 다이아민은 아마이드가 아니다.
- [0095] 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/mol인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 D-400(즉, 평균 분자량이 400 g/mol인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 D-2000(즉, 평균 분자량이 2,000 g/mol인 폴리옥시프로필렌 다이아민), 제파민 HK-511(즉, 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 기 둘 모두를 포함하며, 평균 분자량이 220 g/mol인 폴리에테르다이아민), 제파민 ED-2003(즉, 평균 분자량이 2,000 g/mol인, 폴리프로필렌 옥사이드 캡핑된(capped) 폴리에틸렌 글리콜), 및 제파민 EDR-148(즉, 트라이에틸렌글리콜 다이아민)로 구매가능한 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0096] 예시적인 알킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌임)은 에틸렌 다이아민, 프로필렌 다이아민, 부틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸헥타메틸렌 1,5-다이아민(즉, 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 다이텍(DYTEK) A로 구매가능), 1,3-펜탄 다이아민(듀폰으로부터 상표명 다이텍 EP로 구매가능), 1,4-사이클로헥산 다이아민, 1,2-사이클로헥산 다이아민(듀폰으로부터 상표명 DHC-99로 구매가능), 4,4'-비스(아미노사이클로헥실)메탄, 및 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0097] 예시적인 아릴렌 다이아민(즉, G는 페닐렌과 같은 아릴렌임)은 m-페닐렌 다이아민, o-페닐렌 다이아민, 및 p-페닐렌 다이아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 아르알킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌-페닐과 같은 아르알킬렌임)은 4-아미노메틸-페닐아민, 3-아미노메틸-페닐아민, 및 2-아미노메틸-페닐아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 알킬렌-아르알킬렌 다이아민(즉, G는 알킬렌-페닐렌-알킬렌과 같은 알킬렌-아르알킬렌임)은 4-아미노메틸-벤질아민, 3-아미노메틸-벤질아민, 및 2-아미노메틸-벤질아민을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0098] 예시적인 하이드라진(즉, G는 결합임)은 하이드라진 및 N,N'-다이아미노피페라진을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0099] 일부 바람직한 실시 형태에서, 화학식 V의 다이아민은, 1,2-다이아미노에탄, 1,3-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, 1,5-다이아미노펜탄, 2-메틸-1,5-펜탄다이아민, 1,6-다이아미노헥산, 및 m-자일릴렌다이아민으로 구성된 군으로부터 선택된다. 현재 바람직한 구현예에서, 화학식 V의 다이아민은 1,2 다이아미노에탄이다.
- [0100] 화학식 VI의 아민계 캡핑제에서, R⁴는 수소 또는 메틸; 할로알킬, 아르알킬, 알케닐, 아릴, 또는 알킬, 알콕시 또는 할로로 치환된 아릴이고; G는 알킬 (CH₂)_n, 알킬-아릴 (CH₂-Ar-CH₂), 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클, 또

는 카르보사이클이고; R^5 는 (알킬 사슬 또는 아릴 기의 일부로서) 수소, 아릴, 헤테로아릴, 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 아마이드, 카르바메이트, 또는 우레아이다. 화학식 VI의 예시적인 적합한 아민계 캡핑제는 프로필아민, n-부틸아민, tert-부틸아민, 아닐린, 2-(아미노메틸)피리딘, 4-아미노피리딘, 벤질아민, N-아세틸에틸렌다이아민, 및 tert-부틸 N-(2-아미노에틸)카르바메이트(즉, Boc-에틸렌다이아민)을 포함한다. 현재 바람직한 구현예에서, 아민계 캡핑제는 N-아세틸에틸렌다이아민, 및 tert-부틸 N-(2-아미노에틸)카르바메이트이다.

[0101] 임의의 적합한 반응기(예를 들어, 교반기가 장착된 유리 용기 또는 표준 케틀) 또는 공정을 사용하여 본 발명의 방법에 따른 공중합체 재료를 제조할 수 있다. 반응은 배치식(batch) 공정, 반배치식(semi-batch) 공정 또는 연속 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 반응 생성물이 용융된 상태로 있고, 반응기로부터 배출되기에 충분히 낮은 점도를 갖는다면, 예시적인 배치 공정을 브라벤더(Brabender) 믹서와 같은 기계적 교반기를 갖춘 반응 용기에서 수행할 수 있다. 예시적인 반배치 공정을 연속적으로 교반되는 튜브, 탱크, 또는 유동층에서 수행할 수 있다. 예시적인 연속 공정을 단축 또는 이축 압출기, 예를 들어 와이핑된(wiped) 표면 역회전 또는 동회전 이축 압출기에서 수행할 수 있다.

[0102] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 선형의 블록 공중합체(즉, 이는 경질 블록 및 연질 블록을 포함함)이고, 탄성중합체성일 수 있다. 실리콘 폴리옥사미드 및 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체는 공중합체의 중량을 기준으로 적어도 93 중량%의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트(즉, 연질 세그먼트)를 포함하도록 제형화될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 실리콘 폴리옥사미드 공중합체는 공중합체의 중량을 기준으로 적어도 94 중량%, 적어도 95 중량%, 적어도 96 중량%, 적어도 97 중량%, 적어도 98 중량%, 적어도 99 중량%, 또는 적어도 99.2 중량%의 폴리다이오르가노실록산 세그먼트(즉, 연질 세그먼트)를 포함하도록 제형화될 수 있다. 폴리다이오르가노실록산 세그먼트에서 다이오르가노실록산의 중량%는 비교적 낮은 분자량의 화학식 III의 폴리다이오르가노실록산을 사용함으로써 제어될 수 있다.

[0103] 본 발명의 공중합체는 또한 개선된 열 안정성을 갖는 경향이 있다. 본 발명의 공중합체 중 일부는, 예를 들어, 약 220°C 이하, 약 260°C 이하, 또는 심지어 약 300°C 이하에서 유동하지 않는다. 본 발명의 목적상, 공중합체가 유동하는 온도는 ARES 평행판 유량계(미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 TA 인스트루먼트(TA Instruments)로부터 입수가 가능함)에서 공중합체가 2 mm의 두께로 압축되도록 공중합체가 충분히 연질인 온도로서 정의된다.

[0104] 본 발명의 공중합체는 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 인간의 눈에 투명한 재료를 지칭한다. 광학적으로 투명한 공중합체 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 결정될 수 있다.

[0105] 또한, 공중합체는 낮은 굴절률을 가질 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "굴절률"은 재료(예를 들어, 공중합체 재료)의 절대 굴절률을 지칭하며, 관심 재료에서의 전자기 방사의 속도에 대한 자유 공간에서의 전자기 방사의 속도의 비이다. 전자기 방사선은 백색광이다. 굴절률은, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피셔 인스트루먼트(Fisher Instruments)로부터 구매가능한 아베(Abbe) 굴절계를 사용하여 측정된다. 굴절률의 측정치는 사용되는 특정 굴절계에 따라 어느 정도는 달라질 수 있다. 공중합체 재료는 대개 굴절률이 1.41 내지 1.50의 범위이다.

[0106] 본 발명의 공중합체는 용매로부터 캐스팅되거나 필름으로서 캐스팅 및 중합되거나, 다양한 형상으로 성형 또는 엠보싱되거나, 필름으로 압출될 수 있다. 공중합체 재료의 고온 안정성은 이들이 필름 형성의 압출 방법에 매우 적합하게 한다. 필름은 광학적으로 투명할 수 있다. 폴리다이오르가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체를 함유하는 다층 필름은, 예를 들어, 미국 특허 번호 제7,820,297호(Benson 등)에 기재되어 있다.

[0107] 본 발명의 공중합체는 다양한 물품에 유용하다. 물품은, 예를 들어, 본 발명의 공중합체 및 하나 이상의 임의의 기재를 함유하는 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 공중합체는 제1 기재에 인접한 층에 있거나, 제1 기재와 제2 기재 사이에 위치될 수 있다. 즉, 물품은 하기 순서로 배열될 수 있다: 제1 기재, 본 발명의 공중합체를 함유하는 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.

[0108] 본 발명의 공중합체는 또한, 저접착력 백사이즈 코팅으로서 유용하다.

[0109] 실리콘 폴리옥사미드 공중합체를 특징으로 하는 접착제 조성물

- [0110] 본 발명의 실리콘 폴리옥사미드 공중합체는 점착부여제를 함유하는 감압 접착제 및 열 활성화 접착제와 같은 접착제 조성물로 제형화될 수 있다. 이러한 접착제 조성물은, 예를 들어, 미국 특허 제7,371,464호(Sherman 등) 및 미국 특허 제8,691,391호(Sherman 등)에 추가로 기재되어 있다. 본 발명의 공중합체는 연신-이형 조성물 및 박리-이형 조성물 둘 모두로 제형화될 수 있다. 연신-이형성 접착제를 특징으로 하는 실시 형태에서, 물품은 그것을 35° 미만의 각도로 연신함으로써 기재 또는 표면으로부터 제거될 수 있다. 박리-이형성(즉, 박리가능) 접착제를 특징으로 하는 실시 형태에서, 물품은 그것을 35° 이상의 각도로 연신함으로써 기재 또는 표면으로부터 제거될 수 있는 단일 또는 다층 구조물이다. 일부 실시 형태에서, 이형성 접착제는 연신-이형 메커니즘과 박리-이형 메커니즘의 조합에 의해 제거될 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명의 공중합체는 핫멜트 접착제로서 사용될 수 있다. 전형적으로, 핫멜트 접착제는 점착부여제를 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 표면의 적용 동안, 핫멜트 접착제는 바람직하게는 충분히 유동성이어서, 표면이 거칠더라도 표면을 완전히 습윤시켜 공극이 전혀 남지 않게 한다. 이러한 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.
- [0112] 점착부여제, 가소제 및 기타 특성 개질제는 본 발명의 공중합체를 포함하는 접착제 조성물로 제형화될 수 있다. 바람직한 임의의 첨가제는 고온 용융 가공성이 아니다. 즉, 이들은 본 발명의 공중합체가 용융 및 유동하는 온도에서 용융 및 유동하지 않는다.
- [0113] 중합체성 재료에 유용한 점착부여 재료 또는 가소제는 바람직하게는 분자 수준에서 혼화성이며, 예를 들어, 탄성중합체성 재료 또는 열가소성 탄성중합체성 재료의 임의의 또는 모든 중합체 세그먼트에 가용성이다. 본 발명에 적합한 점착부여제의 예는 실리콘 유체, 액체 고무, 탄화수소 수지, 로진, 천연 수지, 예를 들어, 이랑체 화되거나 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 다이트리테일 프탈레이트와 같은 긴 지방족 측쇄를 가진 소정의 프탈레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0114] 다른 적합한 점착부여제에는 실리케이트 점착부여 수지가 포함된다. 적합한 실리케이트 점착부여 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 이들의 조합으로 구성된 그러한 수지를 포함한다. 전형적이고 예시적인 실리케이트 수지에는 MQ 실리케이트 점착부여 수지, MQD 실리케이트 점착부여 수지 및 MQT 실리케이트 점착부여 수지가 포함된다. 이들 실리케이트 점착부여 수지는 일반적으로 수 평균 분자량이 100 내지 50,000 범위 또는 500 내지 15,000 범위이며, 일반적으로 메틸 R 기를 갖는다.
- [0115] MQ 실리케이트 점착부여 수지는 $R_3SiO_{1/2}$ 단위("M" 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위("Q" 단위)를 갖는 공중합체 수지이며, 여기서 M 단위는 Q 단위에 결합되고, 이들 각각은 적어도 하나의 다른 Q 단위에 결합된다. $SiO_{4/2}$ 단위("Q" 단위)들 중 일부는 하이드록실 라디칼에 결합되어 $HOSiO_{3/2}$ 단위("TOH" 단위)를 생성하고, 그에 의해 실리케이트 점착부여 수지의 규소-결합된 하이드록실 함량이 설명되며, 일부는 다른 $SiO_{4/2}$ 단위에만 결합된다.
- [0116] 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 등), 제3,627,851호(Brady), 제3,772,247호(Flannigan) 및 제5,248,739호(Schmidt 등)에 기재되어 있다. 다른 예가 미국 특허 제5,082,706호(Tangney)에 개시되어 있다. 전술된 수지는 일반적으로 용매 중에서 제조된다. 건조 또는 무용매 M 실리콘 점착부여 수지는 미국 특허 제5,319,040호(Wengrovius 등), 제5,302,685호(Tsumura 등) 및 제4,935,484호(Wolfgruber 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0117] 소정의 MQ 실리케이트 점착부여 수지는 미국 특허 제3,627,851호(Brady), 및 제3,772,247호(Flannigan)에 따라 개질된, 미국 특허 제2,676,182호(Daudt 등)에 기재된 실리카 하이드로졸 캡핑 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 변형된 방법은 종종 규산나트륨 용액의 농도, 및/또는 규산나트륨 중 규소 대 나트륨의 비, 및/또는 다우

트 등에 의해 개시된 것보다 일반적으로 더 작은 값들로 중화 규산나트륨 용액을 캡핑하기 전의 시간을 제한하는 것을 포함한다. 중화된 실리카 하이드로졸은 종종 2-프로판올과 같은 알코올로 안정화되며, 중화된 후 가능한 빨리 $R_3SiO_{1/2}$ 실록산 단위로 캡핑된다. MQ 수지 상의 규소 결합된 하이드록실 기(즉, 실라놀)의 수준은 실리케이트 점착부여 수지의 중량을 기준으로 1.5 중량% 이하, 1.2 중량% 이하, 1.0 중량% 이하 또는 0.8 중량% 이하로 감소될 수 있다. 이는, 예를 들어 헥사메틸다이실라잔을 실리케이트 점착부여 수지와 반응시킴으로써 달성될 수 있다. 이러한 반응은, 예를 들어 트라이플루오로아세트산에 의해 촉매될 수 있다. 대안적으로, 트라이메틸클로로실란 또는 트라이메틸실릴아세트아미드를 실리케이트 점착부여 수지와 반응시킬 수 있으며, 이 경우 촉매는 필요하지 않다.

[0118] MQD 실리콘 점착부여 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 점착부여 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.

[0119] MQT 실리케이트 점착부여 수지는 미국 특허 제5,110,890호(Butler) 및 일본 특허 공개 HE 2-36234호에 교시된 바와 같이, $R_3SiO_{1/2}$ 단위, $SiO_{4/2}$ 단위 및 $RSiO_{3/2}$ 단위("T" 단위)를 갖는 삼원공중합체이다.

[0120] 적합한 실리케이트 점착부여 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 점착부여 수지의 예에는 상표명 SR-545 및 SR-1000으로 입수가능한 것이 포함되며, 이들 둘 모두는 뉴욕주 알바니 소재의 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 구매가능하다. 그러한 수지는 일반적으로 유기 용매 중의 것으로 공급되며, 제공받은 그대로 본 발명의 점착제의 제형에 사용될 수 있다. 2가지 이상의 실리케이트 수지의 블렌드가 점착제 조성물에 포함될 수 있다.

[0121] 감압 점착제 또는 열 활성화 점착제 어느 것이든 실리콘 폴리옥사미드 및/또는 실리콘 폴리옥사미드-하이드라지드 공중합체 및 실리케이트 점착부여 수지를 무기 입자 또는 기타 충전제와 배합함으로써 제형화될 수 있다. 점착제 조성물 내에 포함되는 무기 입자는 생성되는 점착제의 성능을 향상시키는 경향이 있다. 더 상세하게는, 무기 입자는 감압 점착제의 응집 강도를 증가시키는 경향이 있고 고무질 평탄역 모듈러스를 증가시키는 경향이 있다. 무기 입자는 감압 점착제 조성물 전체에 걸쳐 균일하게 또는 불균일하게 분포될 수 있다. 무기 입자는 임의의 적합한 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 세라믹 재료, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 무기 입자는 종종 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카 등으로부터 선택되지만 이로 한정되지 않는다.

[0122] 다수의 실시 형태에서, 무기 입자는 건식 실리카 입자이다. 적합한 건식(fumed) 실리카는, 예를 들어 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)(독일 에센 소재)로부터 상표명 AEROSIL(예를 들어, AEROSIL R972, R974, R976, R300, R380, R130, R150, R200, R202, R805, 및 R812)로 또는 카보트(Cabot)(미국 조지아주 알파레타 소재)로부터 상표명 CABOSIL(예를 들어, CABOSIL TS-720, TS-610, TS-530, 및 TS-500)로 구매가능하다. 건식 실리카는 임의의 적합한 표면적을 가질 수 있다. 예를 들어, 표면적은 1 내지 $500 \text{ m}^2/\text{그램}$ 의 범위, 10 내지 $400 \text{ m}^2/\text{그램}$ 의 범위, 또는 100 내지 $400 \text{ m}^2/\text{그램}$ 의 범위일 수 있다. 건식 실리카는 임의의 적합한 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 응용에서, 건식 실리카는 평균 1차 입자 크기가 30 마이크로미터 미만, 15 마이크로미터 미만, 10 마이크로미터 미만, 5 마이크로미터 미만, 및 1 마이크로미터 미만이다. 나노규모 건식 실리카가 소정 구현 형태에서 사용될 수 있지만, 평균 1차 입자 크기가 200 나노미터 미만인 건식 실리카의 사용은 기재 손상을 초래할 수 있다. 소수성 건식 실리카 또는 친수성 건식 실리카 어느 것이든 사용될 수 있지만, 소수성 건식 실리카가 종종 사용되는데, 그 이유는 그러한 입자가 다양한 조성물 내에 전형적으로 포함되는 유기 용매 중에 더 우수하게 분산되는 경향이 있기 때문이다.

[0123] 다른 실시 형태에서, 무기 입자는 에어로겔, 예컨대 실리카 에어로겔 입자(예를 들어, 파쇄된 에어로겔 또는 에어로겔 분말)이다. 실리카 에어로겔 입자는 종종 나노미터 범위(예를 들어, 100 나노미터 미만 또는 50 나노미터 미만)의 기공을 가지며, 표면적이 적어도 $500 \text{ m}^2/\text{그램}$ 이다. 예시적인 에어로겔 실리카 입자는 평균 입자 크기가 20 마이크로미터 미만 또는 10 마이크로미터 미만일 수 있다. 실리카 에어로겔 입자의 크기는 광의 파장보다 크지만, 입자는 종종 반투명하고, 광학적으로 투명한 것으로 간주되지 않을 수 있더라도 비교적 투명한 점착제 층을 형성하는 데 사용될 수 있다. 반투명 등급 및 불투명 등급의 예시적인 실리카 에어로겔 입자는 카보트(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재)로부터 상표명 나노겔(NANO GEL)로 구매가능하다.

- [0124] 무기 입자가 실리콘 중합체 또는 접착제 조성물 중에서의 분산을 용이하게 하도록 표면 개질될 수 있지만, 무기 입자는 종종 표면 개질되지 않는다. 무기 입자는 집괴화되거나 집괴화되지 않을 수 있고 응집되거나 응집되지 않을 수 있다. 무기 입자는 임의의 원하는 입자 크기 또는 입자 형상을 가질 수 있다. 광학적으로 투명한 접착 물질이 요구되는 경우, 무기 입자는 종종 평균 입자 크기가 1000 나노미터 미만이 되도록 선택된다. 예를 들어, 평균 입자 크기는 종종 500 나노미터 미만, 200 나노미터 미만, 100 나노미터 미만, 또는 50 나노미터 미만이다. 광학적으로 투명한 필요가 없는 접착 물품을 제조하기 위해서는, 더 큰 무기 입자가 사용될 수 있다. 예를 들어, 무기 입자는 평균 입자 크기가 최대 5 마이크로미터, 최대 10 마이크로미터, 최대 20 마이크로미터, 최대 50 마이크로미터, 또는 최대 100 마이크로미터일 수 있다.
- [0125] 접착제 조성물은 추가로 다른 첨가제를 선택적으로 포함하여 원하는 특성들을 제공할 수 있다. 예를 들어, 염료 및 안료가 착색제로서 첨가될 수 있고; 접착제를 전기 및/또는 열 전도성 또는 정전기 방지성으로 만들기 위해 전기 및/또는 열 전도성 화합물이 첨가될 수 있고; 산화방지제 및 항미생물제가 첨가될 수 있고; 접착제를 자외선 열화에 대해 안정화시키고 소정 자외선 파장이 물품을 통과하는 것을 차단하기 위해 자외광 안정제 및 흡수제, 예를 들어 장애 아민 광 안정제(HALS)가 첨가될 수 있다. 다른 첨가제에는 접착 촉진제, 추가 충전제(예를 들어, 탄소 섬유, 카본 블랙, 유리 비드, 유리 및 세라믹 버블, 유리 섬유, 광물 섬유, 점토 입자, 유기 섬유, 예컨대 나일론, 금속 입자, 또는 비팽창 중합체 미소구체), 접착성 향상제(tack enhancer), 발포제(blowing agent), 탄화수소 가소제 및 난연제가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0126] 본 발명의 공중합체는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 20 중량% 이상 및 80 중량% 이하의 양, 또는 그 범위 내에 임의의 양으로 존재한다. 소정 구현 형태에서, 공중합체는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상 및 75 중량% 이하의 농도로 존재하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0127] 점착부여제는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 적어도 10 중량%, 일부 실시 형태에서는 적어도 30 중량%, 일부 실시 형태에서는 적어도 40 중량%, 일부 실시 형태에서는 적어도 50 중량%로 조성물에 첨가된다. 점착부여제는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 70 중량% 이하, 65 중량% 이하 그리고 일부 실시 형태에서는 60 중량% 이하로 조성물에 존재한다. 본 발명의 장착 응용에 사용되는 전형적인 점착제 조성물에서, 점착부여제는 약 60 중량% 이하 및 40 중량% 이상으로 조성물에 존재한다. 이론에 의해 구애되지 않고자 함이 없이, 약 60 중량%를 초과하는 점착부여제의 수준은, 소정 조건에서, 점착부여제가 공중합체에 유리한 조성물의 연속상(continuous phase)을 나타낸다는 것을 의미할 수 있다. 연속상을 형성하는 점착부여제를 갖는 접착제 조성물은 불량한 점착성, 불량한 접착력, 불량한 전단 보유 강도, 및 불충분한 무손상 제거 중 적어도 하나를 나타내는 경향이 있다.
- [0128] 전형적으로, 무기 입자는, 충전제로서 사용될 때, 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 수준으로, 또는 그 범위 내의 임의의 양으로 첨가될 것이다. 현재 바람직한 구현 형태에서, 무기 입자는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 15 중량%, 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 12 중량%의 수준으로 첨가된다.
- [0129] 접착 물질
- [0130] 접착 물질은 전형적으로 기재, 및 기재의 적어도 한쪽 표면에 인접한 접착제 층을 포함한다. 본 발명의 다른 접착 물질에는 배킹(backing) 또는 기재가 없을 수 있다. 무배킹 접착 구조물은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2016/0068722호(Schmitz-Stapela 등)에 기재되어 있다. 접착제 층은 본 명세서에 기재된 공중합체를 포함하는 접착제 조성물을 포함한다. 기재는 단층의 물질을 포함할 수 있거나, 2가지 이상의 물질의 조합일 수 있다.
- [0131] 필름, 시트, 막, 필터, 부직 또는 직조 섬유, 중공 또는 중실(solid) 비드, 병, 플레이트, 튜브, 로드, 파이프, 또는 웨이퍼를 포함하지만 이로 한정되지 않는 기재는 임의의 유용한 형태를 가질 수 있다. 기재는 다공성 또는 비다공성, 강성 또는 가요성, 투명 또는 불투명, 비착색 또는 착색, 및 반사 또는 비반사 기재일 수 있다. 기재는 편평하거나 비교적 편평한 표면을 가질 수 있거나, 텍스처, 예를 들어 웰(well), 만입부(indentation), 채널 또는 융기부(bump) 등을 가질 수 있다. 기재는 단층 또는 다층의 물질을 가질 수 있다. 적합한 기재 재료는, 예를 들어 중합체 재료, 유리, 세라믹, 사파이어, 금속, 금속 산화물, 수화된 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0132] 적합한 중합체 기재 재료는 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌, 예컨대 2축 배향 폴리에틸렌 또는 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 예컨대 2축 배향 폴리프로필렌), 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트,

폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 레이온, 폴리이미드, 폴리우레탄, 페놀성 물질(phenolic), 폴리아민, 아미노-에폭시 수지, 폴리에스테르, 실리콘, 셀룰로스 기반 중합체, 다당, 나일론, 네오프렌 고무 또는 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 중합체 재료는 폼(foam), 직조 섬유, 부직 섬유, 또는 필름이다.

[0133] 적합한 유리 및 세라믹 기재 재료는, 예를 들어 규소, 알루미늄, 납, 붕소, 인, 지르코늄, 마그네슘, 칼슘, 비소, 갈륨, 티타늄, 구리 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 유리는 전형적으로 다양한 유형의 실리케이트 함유 재료를 포함한다.

[0134] 일부 기재는 이형 라이너이다. 접착제 층은 이형 라이너에 적용되고, 이어서 다른 기재, 예를 들어 배킹 필름 또는 폼 기재에 전사될 수 있다. 적합한 이형 라이너는 전형적으로 중합체, 예를 들어 폴리에스테르 또는 폴리올레핀 또는 코팅지를 포함한다. 일부 접착 물품은 2개의 이형 라이너 사이에 위치한 접착제 층을 함유하는 전사 테이프이다. 예시적인 이형 라이너는 미국 특허 제5,082,706호(탕니)에 개시된 그리고 미국 일리노이주 베드포드 파크 소재의 로파렉스, 인크.(Loparex, Inc.)로부터 구매가능한 것과 같은 플루오로실리콘으로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 상기 라이너는 접착제에 부여되어 접착제 층의 표면 상에 미세구조체를 형성하는 미세구조체를 그의 표면 상에 가질 수 있다. 상기 라이너는 미세 구조화된 표면을 갖는 접착제 층을 제공하기 위하여 제거될 수 있다.

[0135] 일부 실시 형태에서, 접착 물품은 접착제 층이 폼 또는 필름과 같은 기재의 단일한 주 표면 상에 있는 단면 접착 테이프이다. 다른 실시 형태에서, 접착 물품은 접착제 층이 폼 또는 필름과 같은 기재의 2개의 주 표면 상에 있는 양면 접착 테이프이다. 양면 접착 테이프의 2개의 접착제 층은 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 하나의 접착제는 감압 접착제일 수 있으며, 다른 하나는 열 활성화 접착제일 수 있고, 여기서, 접착제들 중 적어도 하나는 본 명세서에 기재된 공중합체를 기반으로 한다. 각각의 노출된 접착제 층은 다른 기재에 적용될 수 있다.

[0136] 접착 물품은 추가의 층, 예컨대 프라이머(primer), 배리어 코팅(barrier coating), 금속 및/또는 반사 층, 타이층(tie layer), 및 이들의 조합을 함유할 수 있다. 추가의 층은 기재와 접착제 층 사이에, 접착제 층의 반대편에 있는 기재에 인접하게, 또는 기재의 반대편에 있는 접착제 층에 인접하게 위치될 수 있다.

[0137] 일부 실시 형태에서, 접착 물품은 분리가능 커넥터(separable connector)를 추가로 포함할 수 있다. 일부 예시적인 분리가능 커넥터가, 예를 들어, 미국 특허 제6,572,945호; 제7,781,056호; 제6,403,206호; 및 제6,972,141호에 기재되어 있다.

[0138] 본 발명의 일부 접착 물품은 탁월한 전단 강도를 갖는다. 본 발명의 일부 실시 형태는 하기 정적 전단 시험 방법에 따라 수정된 바와 같이 ASTM D3654-82에 따라 측정될 때 1800분 초과인 전단 강도를 갖는다. 본 발명의 일부 실시 형태는 수정된 ASTM D3654-82에 따라 측정될 때 전단 강도가 10,000분 초과이다. 본 발명의 일부 실시 형태는 수정된 ASTM D3654-82에 따라 측정될 때 전단 강도가 50,000분 초과이다.

[0139] 본 발명의 일부 접착 물품은 욕실 또는 열대성 장소와 같은 습한 또는 습식 환경에서 우수한 전단 강도를 나타낸다. 일부 접착 물품은 하기 CTH 정적 전단 시험 방법에 따라 수정된 바와 같이 ASTM D3654-82에 따라 측정될 때 10,000분 초과인 전단 강도를 갖는다. 일부 접착 물품은 ASTM D3654-82에 따라 측정될 때 20,000분 초과인 전단 강도를 갖는다.

[0140] 본 발명의 접착 물품에 사용될 수 있는 일부 접착제는 $\tan \delta$ 피크 값의 동적 기계 분석에 의해 결정될 때 유리전이 온도가 약 -125°C 내지 15°C 이다. 본 발명의 접착 물품에 사용될 수 있는 일부 접착제는 동적 기계 분석에 의해 결정될 때 25°C 에서의 저장 모듈러스가 약 400,000 Pa 이하, 또는 300,000 Pa 이하이다.

[0141] 일부 실시 형태에서, 다층 캐리어의 제1 주 표면 또는 제2 주 표면 중 적어도 한쪽 표면 상의 접착제의 두께는 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 1 mm이다.

[0142] 본 발명의 일부 접착 물품은 파단 신율이 적어도 하나의 방향으로 50% 초과이다. 본 발명의 일부 접착 물품은 파단 신율이 적어도 하나의 방향으로 약 50% 내지 약 1200%이다.

[0143] 본 발명의 일부 접착 물품은 35° 이하의 각도로 피착물로부터 제거되기 전에 접착 물품이 파열되지 않도록 충분히 높은 파단 인장 강도를 갖는다.

[0144] 본 발명의 일부 접착 물품은 접착 물품을 더 용이하게 제거하기 위해 더 낮은 박리력(예를 들어, 약 25 oz/in

내지 약 50 oz/in의 힘)을 갖는다. 본 발명의 일부 접착 물품은 우발적인 분리 없이 사용자에게 의한 접착 물품의 취급을 가능하게 하도록 더 높은 박리력(예를 들어, 약 50 oz/in 내지 약 100 oz/in의 힘)을 가질 수 있다. 본 발명의 일부 실시 형태는 약 20 oz/in 내지 90 oz/in의 박리력을 갖는다. 본 발명의 일부 실시 형태는 약 30 oz/in 내지 70 oz/in의 박리력을 갖는다.

[0145] 본 발명의 일부 접착 물품은 통상의 플루오로실리콘 이형 라이너에 대한 감소된 접착력을 나타내어, 접착제 층을 라이너로부터 제거하기 위해 더 작은 박리력이 필요하게 된다.

[0146] 본 발명의 일부 접착 물품은 35° 이상의 각도로 피착물로부터 제거되기 전에 접착 물품이 파열되지 않도록 충분히 높은 파단 인장 강도를 갖는다.

[0147] 본 발명의 일부 접착 물품은 손상 없이 기재, 벽 또는 표면(일반적으로 피착물)으로부터 제거될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "손상 없이" 및 "무손상" 등은 페인트, 코팅, 수지, 커버링(covering), 또는 하부의 기재에 가시적인 손상을 초래함이 없이 그리고/또는 잔류물을 남김이 없이 접착 물품이 기재로부터 분리될 수 있음을 의미한다. 기재에 대한 가시적인 손상은 예를 들어 기재의 임의의 층에 대한 스크래칭, 인열, 탈층, 파손, 부서짐, 변형, 부풀음(blistering), 기포발생(bubbling) 등의 형태일 수 있다. 가시적인 손상은 또한 변색, 약화, 광택 변화, 탁도(haze) 변화, 또는 기재의 외양의 다른 변화일 수 있다.

[0148] 접착 물품의 제조 방법은 전형적으로 기재를 제공하는 단계, 및 접착제 조성물을 기재의 적어도 한쪽 표면에 적용하는 단계를 포함한다. 접착제 조성물은, 예를 들어 용액 코팅, 용액 분무, 고온 용융 코팅, 압출, 공압출, 라미네이션 및 패턴 코팅과 같은 광범위한 공정에 의해 기재에 적용될 수 있다. 접착제 조성물은 종종 0.02 그램/154.8 cm² 내지 2.4 그램/154.8 cm²의 코팅 중량으로 기재의 표면에 접착제 층으로서 적용된다.

[0149] 본 발명의 접착 물품은 경화 단계, 가교결합 단계, 다이 절단(die cutting) 단계, 접착 물품을 가열하여 팽창시키는 단계, 예를 들어 현장 발포(foam-in-place) 단계 등과 같은 후가공 단계들에 노출될 수도 있다.

[0150] 본 발명의 접착제 조성물을 특징으로 하는 접착 물품은 다양한 방식으로 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착 물품은 피착물에 적용되거나, 부착되거나, 또는 그 내부로 밀어 넣어진다. 이러한 방식으로, 접착 물품은 피착물과 접촉한다. 이형 라이너가 존재하는 경우에, 접착 물품을 피착물에 적용하거나, 부착하거나, 또는 그 내부로 밀어 넣어지기 전에 이형 라이너를 제거한다. 일부 실시 형태에서, 접착 물품을 피착물에 적용하거나, 부착하거나, 또는 그 내부로 밀어 넣어지기 전에 피착물의 적어도 일부분을 알코올로 닦는다.

[0151] 접착 물품은 욕실에서 발견되는 것과 같은 습윤 또는 고습 환경에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 이는 변기(예를 들어, 변기 탱크), 욕조, 싱크대, 및 벽에 접착될 수 있다. 접착 물품은 샤워룸, 락커룸, 한증실, 풀(pool), 온수 욕조, 및 부엌(예를 들어, 부엌 싱크대, 식기세척기 및 물튀김 방지판 영역, 냉장고 및 냉각기)에서 사용될 수 있다. 접착 물품은 또한 실외 응용 및 냉장고를 비롯한 저온 응용에서 사용될 수 있다. 유용한 실외 응용은 창, 문 및 차량과 같은 실외 표면에 사인지(signage)와 같은 물품을 접합시키는 것을 포함한다.

[0152] 접착 물품(즉, 접착 테이프 또는 단일 물품 내의 것들)은, 예를 들어 테이프, 스트립, 시트(예를 들어, 천공 시트), 라벨, 롤, 웹, 디스크, 및 키트(예를 들어, 장착하기 위한 물체 및 물체를 장착하기 위해 사용되는 접착 테이프)를 포함하는 임의의 유용한 형태로 제공될 수 있다. 마찬가지로, 다수의 접착 물품은, 예를 들어, 테이프, 스트립, 시트(예를 들어, 천공 시트), 라벨, 롤, 웹, 디스크, 키트, 스택, 태블릿(tablet) 및 이들의 조합을 비롯한 임의의 적합한 형태로, 예를 들어, 디스펜서, 백, 상자, 및 판지 상자를 비롯한 임의의 적합한 패키지 내에 또한 제공될 수 있다.

[0153] 피착물로부터 접착 물품을 제거하기 위하여, 접착 물품의 적어도 일부분을 피착물로부터 박리하거나 신장시킨다. 일부 실시 형태에서, 연신 각도는 35° 이하이다. 탭이 존재하는 실시 형태에서, 사용자는 탭을 잡고 탭을 사용하여 피착물로부터 접착 물품을 이형시키거나 제거할 수 있다.

[0154] 접착 물품은 페인팅된 건식벽, 회반죽, 콘크리트, 유리, 세라믹, 섬유유리, 금속 또는 플라스틱과 같은 표면에 다양한 품목과 물체를 장착시키기 위해 사용될 수 있다. 장착될 수 있는 품목에는 벽걸이, 서류꽂이, 홀더, 바구니, 용기, 미끄럼 방지 매트, 장식물(예를 들어, 명절 장식물), 달력, 포스터, 디스펜서, 와이어 클립, 차체 사이드 몰딩, 운반 손잡이, 사인지 응용, 예를 들어 도로 표지, 차량 마킹, 교통 마킹, 및 반사 시트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0155] 접착 물품은 미끄럼방지 매트 또는 피로방지 매트와 같은 품목 및 재료를 바닥 표면 또는 욕조 또는 샤워룸의 바닥에 장착하거나, 또는 조각 러그(area rug)와 같은 품목을 바닥에 고정하기 위하여 사용될 수 있다. 접착

물품은 추후 분리를 위하여 두 개 이상의 용기(예를 들어, 상자)를 접착하는 것과 같은 것을 비롯하여 다양한 결합 및 조립 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은, 예를 들어 물체 아래에 배치하기 위한 완충 재료, 방음 시트 재료, 진동 감쇄, 및 이들의 조합과 같은 다양한 완충 및 흡음 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은 용기 밀폐(예를 들어, 상자 밀폐, 음식 용기를 위한 밀폐, 및 음료 용기를 위한 밀폐), 기저귀 밀폐, 및 수술 드레이프 밀폐를 포함하는 다양한 밀폐 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은 다양한 단일 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은 액체, 증기(예를 들어, 수분), 및 먼지용 개스킷에서와 같은 다양한 밀봉 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은 제거가능한 라벨(예를 들어, 용기 상의 메모, 가격표, 및 식별 라벨)과 같은 다양한 라벨, 및 사이니지에 사용될 수 있다. 접착 물품은 다양한 의학적 응용(예를 들어, 붕대, 상처 케어, 및 병원 환경에서와 같은 의학적 장치 라벨링)에 사용될 수 있다. 접착 물품은 한 물체(예를 들어, 꽃병 또는 다른 깨지기 쉬운 물체)를 다른 물체(예를 들어, 테이블 또는 책상)에 고정하는 것과 같은 다양한 고정 응용에 사용될 수 있다. 접착 물품은 잠금 메커니즘의 하나 이상의 구성요소를 기재에 고정하는 것과 같은 다양한 고정 응용에 사용될 수 있다(예를 들어, 아동 보호용 잠금 장치가 캐비닛 또는 식기장에 접착될 수 있다). 접착 물품은 다양한 개봉 표시 응용(예를 들어, 개봉 표시 물품)에 사용될 수 있다. 접착 물품은 또한 (예를 들어, 샌딩을 위한) 연마 물품, 샌딩 및 연마 응용을 위한 물품(예를 들어, 버핑 패드(buffing pad), 디스크 패드, 핸드 패드, 및 연마 패드), 도로 마킹 물품, 카펫(예를 들어, 카펫용 배킹), 및 전자 장치(예를 들어, 휴대폰 또는 PDA(개인 휴대 정보 단말기)에서 원치 않는 움직임을 방지하기 위하여 하우징 내에 배터리를 고정함)를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 다른 구조물에 포함될 수 있다.

[0156] 상기의 내용은 실현가능한 설명을 이용할 수 있는 발명자에 의해 예측되는 실시예의 관점에서 본 발명을 설명하였지만, 그럼에도 불구하고 현재 예측되지 않는 본 발명의 비현실적인 변형도 그 등가물을 나타낼 수 있다.

[0157] 실시예

[0158] 이러한 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급되거나 문맥으로부터 이의 없이 명백하지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.

[0159] 재료

[0160] 달리 언급되지 않는 한, 용매는 미국 뉴저지주 김스타운 소재의 EMD 케미칼즈(EMD Chemicals)로부터 입수하였다.

약어	설명 및 공급처
PDMS 다이아민	대략 10,000 g/mol(10k) 내지 15,000 g/mol(15k)의 수평균 분자량을 가진, 하기 화학식의 폴리다이메틸실록산 다이아민을 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 미국 특허 제 5,214,119 호에 따라 제조하였다.
BTfEO	비스(2,2,2-트라이플루오로에틸)옥살레이트를 미국 특허 제 8,765,881 호에 따라 제조하였다.
EtOAc	에틸 아세테이트는 허니웰(Honeywell)(미국 뉴저지주 모리스빌 소재)로부터 입수하였고 사용 전에 4Å 분자체 상에서 건조시켰다.
AcOH	알파 에이사(Alfa Aesar)(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 아세트산.
EDA	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 에틸렌 다이아민.
알릴	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 알릴아민.
부틸	티씨아이 아메리카(TCI America)(미국 오레곤주 포트랜드 소재)부터 입수한 부틸 아민
Me ₂ -eth	오크우드 케미칼(미국 사우스 캐롤라이나주 에스틸 소재)로부터 입수한 N,N-다이메틸에틸렌다이아민.
Me ₂ -prop	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 N,N-다이메틸-1,3-프로판다이아민.
Me-eth	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 N-메틸에틸렌다이아민.
Me-prop	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 N-메틸-1,3-프로판다이아민.
morph	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 모르폴린.
Ac-eth	티씨아이 아메리카(미국 오레곤주 포트랜드 소재)부터 입수한 N-아세틸에틸렌다이아민.
벤질	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 벤질아민.
Boc-eth	오크우드 케미칼(미국 사우스 캐롤라이나주 에스틸 소재)로부터 입수한 tert-부틸 N-(2-아미노에틸)카르바메이트.
NH ₂ CH ₂ pyr	알파 에이사(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수한 3-(아미노에틸)피리딘.
MQ 수지	모네티브 SR54S, 모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 LLC(미국 뉴욕주 워터포드 소재)
IPA	브이더블유알 인터내셔널 LLC(VWR International LLC)(미국 펜실베이니아주 래드너 소재)로부터 입수한 아이소프로판올

[0161]

[0162]

시험 방법

[0163]

PDMS 다이아민의 아민 당량(AEW: Amine Equivalent Weight)을 결정하기 위한 적정 방법

[0164]

표준화 HCL(0.1N)을 사용하여 브로모페놀 블루 종말점에 대해 적정함으로써 테트라하이드로푸란(THF) 중에 PDMS 다이아민의 아민 당량(AEW)을 결정하였다.

[0165]

고유 점도(IV)

[0166]

고유 점도 측정은 27℃에서, 크기 50 모세관 점도계(Part #9721-A00)를 사용하여 라우다-브링크먼(Lauda-Brinkman)(미국 뉴저지주 델란 소재) 또는 캐논 인스트루먼트 컴퍼니(Cannon Instrument Company)(미국 펜실베이니아주 스테이트 칼리지)로부터 입수한 LAUDA PVS 1 점도 시스템에서 또는 캐논 인스트루먼트 컴퍼니(미국 펜실베이니아주 스테이트 칼리지)로부터 입수한 크기 0B 점도계 튜브를 갖는 자동화된 미니 PV-HX 단일-조 희석 용액 중합체 점도계(PV-HX Single-Bath Dilute Solution Polymer Viscometer) (Part #12.0548)에서 수행하였다. 모든 중합체 샘플을 0.2 그램/데시리터의 농도로 EtOAc 용액으로서 분석하고, IV 측정은 데시리터/그램(dL/g) 단위로 기록하였다.

[0167]

기체 크로마토그래피 (GC)

[0168]

애질런트(Agilent)(미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재)로부터 입수한 HP-1 컬럼(30 m x 0.250 mm, 1.0 마이크로미터)을 사용하여 HP-6890 시리즈 기기에서 기체 크로마토그래피 분석을 수행하였다. 샘플은 에틸 아세테이트 중의 30 중량% 중합체 용액으로서 희석되지 않은 채 주입하였다.

[0169]

%고형물의 측정

[0170]

중합체 용액 1그램을 칭량하여 알루미늄 통 내에 넣은 다음 150℃ 오븐 내에서 1시간 동안 건조시킴으로써 고형물 함량(%고형물)을 측정하였다. 모든 샘플을 3회 측정하였고 기록한 값은 평균이다.

[0171]

시험 피착물

- [0172] 건식벽 패널(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 메츠거 빌딩 머티리얼즈 컴퍼니(Metzger Building Materials Company)로부터 입수됨)을 베르 프리미엄 플러스 울트라®(Behr PREMIUM PLUS ULTRA®) 프라이머 앤드 페인트 투 인 원 플랫 이집티언 나일(Primer and Paint 2 in 1 Flat Egyptian Nile, FEN)(미국 캘리포니아주 산타 아나 소재의 베르 프로세스 코포레이션(Behr Process Corporation)으로부터 입수됨), 셔윈-윌리엄스 듀레이션®(Sherwin-Williams DURATION®), 인테리어 아크릴 라텍스 벤 본 화이트 페인트(Interior Acrylic Latex Ben Bone White Paint) SWBB(미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 셔윈-윌리엄스 컴퍼니(Sherwin-Williams Company)로부터 입수됨) 또는 발스파르 리저브 슈페리어 블루 위드 사틴 쉐인(Valspar Reserve Superior Blue with Satin Sheen)(BO)(로우스(Lowes)로부터 구매)으로 페인팅하였다.
- [0173] 페인팅을 위한 절차: 페인트의 제1 코트를 페인트 롤러를 사용하여 패널에 적용한 후, 주위 조건에서 24시간 동안 공기 건조시켰다. 페인트의 제2 코트를 적용하고, 24시간 동안 주위 조건에서 건조시켰다. 패널을 7일 동안 50℃로 설정된 강제식 공기 오븐 내에 넣어 두었다. 이어서, 사용할 때까지 패널을 주위 조건에서 저장하였다.
- [0174] 2 in x 2 in(5.1 cm x 5.1 cm)로 측정된 유리 및 페인팅된 건식벽의 패널을 전단 강도 시험에 사용하였다. 6 in x 12 in(15.2 cm x 30.5 cm)로 측정된 유리 및 페인팅된 건식벽의 패널을 72°F/75 RH%에서의 박리 접착력 및 패키지 웨이트 클레임 시험에 사용하였다.
- [0175] 정적 전단 시험 방법
- [0176] 명칭이 "감압 테이프의 유지력(Holding Power of Pressure-Sensitive Tapes)"인 ASTM D3654-82의 방법에 따라 하기와 같이 변경시켜 정적 전단을 결정하였다. 존재하는 경우, 이형 라이너(들)를 시험 샘플로부터 제거하였다. 치수가 0.5 in x 0.5 in(1.91 cm x 1.91 cm)인 시험 샘플을, 15 lb.(6.8 kg) 핸드 헬드 롤러를 12 in/min(30.48 cm/min)의 속도로 샘플 길이에 걸쳐 2회 통과시켜 72°F(22℃) 및 50% 상대 습도(CTH)에서 접착 조성물을 통해 시험 기체에 접착시켰다. 치수가 0.75 in x 4 in (1.91 cm x 10.16 cm)인 금속 증기 코팅된 폴리에스테르 필름을 부하를 부착하기 위한 목적으로 접착 시험 샘플의 일 면에 접합시켰다.
- [0177] 시험 샘플을 1시간 동안 22℃ 및 50% 상대 습도에서 시험 기체 상에 휴지시켰고; 그 후, 2.2 lb.(1 kg) 추를 금속 증기 코팅된 폴리에스테르 필름에 인가하였다. 고습도 실험의 경우, 샘플을 써머트론(Thermotron) 습도 챔버에서 90° F/90%RH(32.2℃/90%RH)로 1시간 동안 시험 기체 상에서 휴지시키고, 시험 지속기간 동안 동일한 환경에서 시험하였다. 파괴까지의 시간을 분 단위로 기록하였고, 표준의, 섹션 10.1의 절차 A 및 C에 따라 계산된 평균값을 모든 시험 샘플에 대하여 보고하였다. 3개의 샘플을 시험하고, 3개의 샘플의 파괴까지의 평균 시간 및 각각의 샘플의 파괴 모드를 기록하였다. 3개의 샘플 중 적어도 하나가 시험이 종료되는 시간에 파괴되지 않을 때 값을 초과 부호(즉, >)로 기록하였다.
- [0178] 패키지 웨이트 클레임(Package Weight Claim) 시험(PWC)
- [0179] 다층 복합 테이프 샘플을 사용하여 패키지 웨이트 클레임 시험을 수행하였다. 시험은 중간 크기 커맨드(COMMAND) 유틸리티 후크(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능한, 타입 17001ES)를 사용하여 수행하였다. 시험 샘플을 5/8 in x 2 in(1.6 cm x 5.1 cm) 스트립으로 절단하였다. 시험 샘플의 제1 접착제 면을 먼저 기체(즉, 페인팅된 건식벽, 타일 또는 유리)에 손으로 적용한 다음, 15 lb.(6.8 kg) 핸드 헬드 롤러를 샘플의 길이에 걸쳐 12 in/min(30.48 cm/min)의 속도로 2회 통과시킴으로써 기체에 접착시켰다. 다음 단계에서, 커맨드 유틸리티 후크의 백플레이트 또는 장착 베이스를 시험 샘플의 반대편 제1 접착제 면에 적용하였다. 마지막으로, 후크를 백플레이트에 부착하였다. 샘플을 수직 위치로 장착하고, 주위 조건(연중 시간에 따라 69° F 내지 72° F(21℃ 내지 22℃) 및 10 내지 40% 상대 습도)에서 60분 동안 시험 기체 상에 휴지시킨 후 시험 샘플에 부하(31b 중량)를 부착하였다. 파괴할 때까지 또는 30일이 경과할 때까지 샘플을 매달았다. 후크 물품이 시험 기체로부터 완전히 떨어진 것을 관찰하였을 때를 파괴로 나타내었다(접착제는 더 이상 시험 기체 표면에 접착되지 않음). 표에서의 패키지 웨이트 클레임 데이터는 웨이트 보유력(Weight Holding Power)(일)으로 제공된다. 데이터는 3회 시험의 평균이다.
- [0180] 일부 패키지 웨이트 시험은 72°F/75% RH 조건에서 FEN, BB 또는 BO 페인팅된 건식벽 상에서 중간 크기 커맨드 유틸리티 후크(스트립 크기: 5/8" x 2", 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능함)를 사용하여 수행하였다.
- [0181] 또한, 일부 패키지 웨이트 시험은 수온이 105°F 내지 120°F(41℃ 내지 49℃)인 연속 H₂O 분무를 사용하여 95% RH의 샤워 스프레이 챔버 내에서 수행하였다. 중간 크기 커맨드 유틸리티 후크(스트립 크기: 5/8" x 2", 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능함)를 이 시험에 사용하였다. 샘플을 백색의 글레이징된 세라믹 벽 타일(White

Glazed Ceramic Wall Tile)(미국 텍사스주 캐롤턴 소재의 인터세라믹(Interceramic))에 접착시켰으며, 샘플 상의 하중은 3 lb였다.

[0182] 라이너 박리 이형 시험

[0183] 샘플을 CTH 조건에서 시험하였다.

[0184] 이지 면(Easy side):

[0185] 라이너 상의 접착 전사 테이프의 2.54 cm 폭 및 대략 20 cm 길이의 샘플을 시편 면도날 커터를 사용하여 절단하였다. 하기에 기재된 바와 같이 제조된 적어도 4개의 전사 접착 테이프를 각각의 스트립 상의 접착제 면이 그 다음 스트립의 라이너 면과 접촉하게 되도록 서로 포개어 놓았다. 적어도 2개의 스트립의 적층체를, 쓰리엠 양면 코팅지 테이프(3M Double Coated Paper Tape) 410M(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함)을 사용하여 박리 접착 시험기(미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스, 인크.(IMASS, Inc.)로부터 입수한 아이매스 SP-2100 시험기)의 압반 표면 상으로 길이 방향으로 적용하였다. 상부 스트립을, 예를 들어 60 in/min(152.4 cm/min)으로 180도의 각도로 바로 아래에 있는 라이너로부터 박리하였다. 바로 아래에 있는 상대물로부터 3개의 스트립을 박리하는 데 필요한 평균 힘을 이지 면 라이너 이형력으로서 기록하였다(단위 g/in).

[0186] 타이트 면(Tight side):

[0187] 라이너 상의 접착 전사 테이프의 2.54 cm 폭 및 대략 20 cm 길이의 샘플을 시편 면도날 커터를 사용하여 절단하였다. 절단된 샘플을, 쓰리엠 양면 코팅지 테이프 410M(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능함)을 사용하여 박리 접착 시험기(미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스, 인크.로부터 입수한 아이매스 SP-2100 시험기)의 압반 표면 상으로 길이 방향으로 적용하였다. 이형 라이너를, 예를 들어 12 in/min(30.5 cm/min)으로 180도의 각도로 접착제로부터 박리하였다. 접착제로부터 3개의 라이너를 박리하는 데 필요한 평균 힘을 타이트 면 라이너 이형력으로서 기록하였다(단위 g/in).

[0188] 박리 접착력 시험

[0189] 하기의 방법에 의해 박리 접착력 시험을 수행하였다. 증기 코팅된 금속화된 PET를 먼저 전사 테이프에 적용하였다. 이어서, 2.54 cm 폭 및 대략 20 cm 길이의 다수의 스트립 샘플을 시편 면도날 커터를 사용하여 절단하였다. 라이너를 제거하고 이어서 4.5 lbs 롤러로 롤링한 후, PET 배킹을 갖는 적어도 3개의 전사 접착 테이프를 유리 피착물에 적용하였다. 접착된 샘플을 시험 전에 적어도 1 시간의 휴지 시간 동안 72°F(22°C) 및 50% RH(CTH) 조건에서 에이징(aging)하였고, 달리 언급되지 않는 한 결과 표에 명시하였다. 달리 명시되지 않는 한, 스트립을 크로스헤드 속도가 12 in/min(30.5 cm/min)인 박리 접착 시험기(미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스 인크.로부터 입수한 아이매스 SP-2100 시험기)를 사용하여 패넬로부터 박리하였다. 박리력을 측정하였으며, 가시적인 접착제 잔류물이 패넬 상에 남아 있는지를 보기 위해 패넬들을 관찰하였다. 표에서의 박리 데이터는 3회 시험의 평균을 나타낸다.

[0190] 접착 전사 테이프의 제조

[0191] 감압 접착제 조성물을, 플루오로알킬 실리콘 이형 표면을 갖는 종이 라이너 웹 상에 나이프 코팅하였다. 종이 라이너 웹 속도는 2.75 미터/분이었다. 코팅 후에, 웹을 3개의 온도 구역을 갖는 11 미터 길이(총 체류 시간 4분)의 오븐에 통과시켰다. 구역 1(2.75 미터)에서의 온도는 57°C였고; 구역 2(2.75 미터)에서의 온도는 80°C였고; 구역 3(약 5.5 미터)에서의 온도는 93°C였고; 건조된 접착제의 캘리퍼는 대략 2.5 내지 3.0 밀(mil) 두께였다. 이어서, 접착 전사 접착 테이프를 주위 조건에서 저장하였다.

[0192] 다층 복합 테이프의 제조

[0193] 전단 및 패키지 웨이트 클레임의 경우, 실시예 세트의 전사 접착제를 필름-폼(foam)-필름 복합체에 라미네이트 하고, 원하는 크기 및 기하학적 구조를 다이 절단하였다. 구체적으로는, 커맨드 스트립 제품(폼의 양쪽 면에 1.8 밀 폴리에틸렌 필름을 갖는 31 밀 6 lb 폼) 상에서 발견되는 것과 같은 복합 필름-폼-필름 구조물의 양쪽 면에 시험 접착제 조성물을 접착하였다. 필름-폼-필름 구조물의 양쪽 면을 접착제 라미네이션 전에 쓰리엠 어드히전 프로모터(3M Adhesion Promoter) 4298UV(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)로 미리 프라이밍하였다.

[0194] 접착제 코팅된 필름-폼-필름 복합체의 샘플을 전단 시험을 위해 0.5 in x 0.5 in(1.27 cm x 1.27 cm), 또는 패

키지 웨이트 클레임 시험을 위해 5/8 in x 2 in(1.59 cm x 5.08 cm)로 다이 절단하였다.

[0195] **실리콘 폴리옥사미드 공중합체 & 접착제 조성물**

[0196] 실시예 1

[0197] 15 k PDMS 다이아민을 사용한 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체의 제조 및 특성화

[0198] 기계적 교반기, 아르곤 유입구, 열전대 및 덩 튜브가 장착된 3 갤런 재킷형 스테인리스 강 반응기에 EtOAc(5137 g) 및 BTFEO(65.48 g)를 장입하였다. 반응기를 큰 오일 버블러를 통해 Ar 양압 하에 놓고 실온에서 교반하였다. 교반하면서, 15k PDMS 다이아민을 장입하였다(AEW = 7540 g/mol, 2199.66 g, 291.75 mmol의 -NH₂). 반응기를 밀봉하고 실온에서 1시간 동안 교반하였고, 이때 BTFEO의 완전한 소모를 기체 크로마토그래피로 확인하였다. 이어서, 재킷 온도를 30분 동안 70℃까지 증가시킨 다음, AcOH(0.257 g) 및 EDA(6.4986 g)를 첨가하였다. 반응기를 Ar 분위기 하에서 밀봉하고, 3일 동안 70℃의 재킷 온도로 유지하였으며, 이때 반응 혼합물의 상당한 점도 증가를 관찰하였다. 생성된 중합체의 샘플은 IV가 1.05 dL/g(EtOAc 중 0.2 g/dL, 27℃)인 것으로 결정하였다.

[0199] 실시예 2

[0200] 13 k PDMS 다이아민을 사용한 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체의 제조 및 특성화:

[0201] 기계적 교반기, 아르곤 유입구, 열전대 및 덩 튜브가 장착된 3 갤런 재킷형 스테인리스 강 반응기에 EtOAc(5135.12 g) 및 BTFEO(71.01 g)를 장입하였다. 반응기를 큰 오일 버블러를 통해 Ar 양압 하에 놓고 실온에서 교반하였다. 교반하면서, 13k PDMS 다이아민을 장입하였다(AEW = 6564 g/mol, 2200.30 g, 335.19 mmol의 -NH₂). 반응기를 밀봉하고 실온에서 1시간 동안 교반하였고, 이때 BTFEO의 완전한 소모를 기체 크로마토그래피로 확인하였다. 이어서, 재킷 온도를 30분 동안 70℃까지 증가시킨 다음, AcOH(0.2450 g) 및 EDA(6.5451 g)를 첨가하였다. 반응기를 Ar 분위기 하에서 밀봉하고, 3일 동안 70℃의 재킷 온도로 유지하였으며, 이때 반응 혼합물의 상당한 점도 증가를 관찰하였다. 생성된 중합체의 샘플은 IV가 0.97 dL/g(EtOAc 중 0.2 g/dL, 27℃)인 것으로 결정하였다.

[0202] 실시예 3 내지 실시예 14

[0203] EtOAc 용액 중의 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체의 캡핑:

[0204] 금속 캡이 있는 32 온스 병에 실시예 1 또는 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체(476.48 g)를 장입하였다. 이 병에, 최종 아민/에스테르 몰비가 1.02 이상이 되도록 EtOAc 또는 톨루엔 중의 용액으로서 캡핑 아민을 첨가하였다. 표 1에 따라 상이한 캡핑 아민으로 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체를 제조하였다. 병을 밀봉하고, 70℃에서 6시간 동안 라운더-O-미터(Launder-O-Meter)(미국 일리노이주 시카고 소재의 아틀라스 일렉트릭 디바이시스 컴퍼니(Atlas Electric Devices Co.)로부터 입수가 가능함)에 넣고, 이때 내용물을 주위 온도로 냉각시켰다. 반응은 투명한 무색 탄성중합체 용액을 제공하였다. 잔류 트라이플루오로에틸 옥살레이트 에스테르의 전체 소모를 CDC1₃에서 획득된 정성적 ¹⁹F NMR로 확인하였다.

[0205] 감압 접착제 제조: 실리콘 폴리옥사미드로부터의 제형

[0206] 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체를, 실시예 1 또는 실시예 2에 따라 제조하고 단리하였으며, 상기 캡핑 절차에 따라 캡핑하였으며, 표 1에 약술한 바와 같이 준비하였다. 탄성중합체/MQ 비가 50/50(w/w 건조 고형물)이도록 실리콘 폴리옥사미드 탄성중합체를 MQ 수지(모네티브 SR-545, 톨루엔 중 63%)와 조합하고, 전체 고형물 함량이 35%이고 용매 블렌드가 76:24 중량비의 EtOAc/IPA가 되도록 희석하였다. 비교를 위해, 비교예 C1을 캡핑 아민(에스테르 말단기) 없이 제조하였다. 전단, 패키지 웨이트 클레임, 라이너 이형 및 박리 접착 데이터를 상술된 시험 방법에 따라 획득하였다. 데이터는 표 2 내지 표 8에 요약되어 있다.

[0207] [표 1]

PSA 조성물

PSA 예	탄성중합제 예 (PDMS 다이아민 MW(명목) (g/mol))	캡핑 아민 (용매)	캡핑 후 최종 아민/에스테르 비 (mol/mol)	EtOac 에서의 IV (캡핑 후)	증량% MQ (w/w 건조 고형물)	최종 PSA 용액 중 % 고형물
3	1(15 k)	알릴 (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
4	2(13 k)	부틸 (톨루엔)	1.08	1.00	50%	35%
5	1(15 k)	Me2-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
6	1(15 k)	Me2-prop (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
7	2(13 k)	Me-eth (톨루엔)	1.07	1.03	50%	35%
8	2(13 k)	Me-prop (톨루엔)	1.07	1.01	50%	35%
9	2(13 k)	morph (톨루엔)	1.07	1.00	50%	35%
10	1(15 k)	Ac-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
11	1(15 k)	벤질 (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
12	1(15 k)	Boc-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
13	2(13 k)	EDA (톨루엔)	1.07	1.09	50%	35%
14	1 (15 k)	3-아미노메틸피크 (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
비교예 C1	2(13 k)	없음 (EtOAc)	0.97	1.06	50%	35%

[0208]

[0209] [표 2]

전단 (건식벽 상의 FEN, CTH)

실시예	EG	초기	4 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	>83 일*	n.d.	n.d.
4	부틸	>28 일	>22 일	>21 일
5	Me2-eth	>83 일*	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	>22 일	>22 일	n.d.
7	Me-eth	>20 일	>22 일	>15 일
8	Me-prop	>28 일	>22 일	>21 일
9	morph	>28 일	>22 일	>21 일
10	Ac-eth	>22 일	>22 일	n.d.
11	벤질	>80 일*	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>80 일*	n.d.	n.d.
13	EDA	>28 일	>22 일	>21 일
14	NH2CH2pyr	>80 일*	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	>28 일	>21 일	>21 일

*무작위로 선택하여, 일부 샘플을 더 오래 걸어두고 그의 성능을 주시하고 모니터링하였다

[0210]

[0211] [표 3]

전단 (유리, CTH)

실시예	EG	초기	4 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	>21 일	n.d.	n.d.
4	부틸	>24 일	>22 일	>19 일
5	Me2-eth	>25 일	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	>24 일	>22 일	n.d.
7	Me-eth	>24 일	>22 일	>19 일
8	Me-prop	>24 일	>22 일	>19 일
9	Morph	>24 일	>22 일	>19 일
10	Ac-eth	>24 일	>22 일	n.d.
11	벤질	>21 일	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>21 일	n.d.	n.d.
13	EDA	>24 일	>22 일	>19 일
14	NH2CH2pyr	>21 일	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	0.6 일	7 일	>19 일

[0212]

[0213] [표 4]

전단 (유리, 90°F/90RH%)

실시예	EG	초기	4 주, 120°F	6 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	부틸	>29 일	>19 일	n.d.	>19 일
5	Me2-eth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	15 일	>19 일	n.d.	>19 일
7	Me-eth	>29 일	>19 일	n.d.	>19 일
8	Me-prop	>29 일	>19 일	n.d.	>19 일
9	Morph	>29 일	>19 일	n.d.	>19 일
10	Ac-eth	>18 일	14 일	n.d.	>19 일
11	벤질	18.6 일	n.d.	>21 일	n.d.
12	Boc-eth	>21 일	n.d.	>21 일	n.d.
13	EDA	>29 일	>19 일	n.d.	>19 일
14	NH2CH2pyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	1 일	13 일	n.d.	9.6 일

[0214]

[0215] [표 5]

패키지 웨이트 클레임 (건식벽 상의 BO, 72°F/75%RH)
*무작위로 선택하여, 일부 샘플을 더 오래 걸어두고 그의 성능을 주시하고 모니터링하였다

실시예	EG	초기	2 주, 120°F	4 주, 120°F	6 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	>5 일		n.d.	n.d.	n.d.
4	부틸	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일
5	Me2-eth	>5 일		n.d.		n.d.
6	Me2-prop	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일
7	Me-eth	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	30 일
8	Me-prop	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	30 일
9	Morph	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일
10	Ac-eth	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일
11	벤질	>49 일*	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.
12	Boc-eth	>49 일*	>49 일*	n.d.	>32 일	n.d.
13	EDA	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일
14	NH2CH2pyr	>5 일		n.d.	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	>32 일	n.d.	>32 일	n.d.	>32 일

[0216]

[0217] [표 6]

패키지 웨이트 클레임 (샤워 스프레이 챔버)

실시예	EG	초기	2 주, 120°F	4 주, 120°F	6 주, 120°F
3	알릴	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	부틸	16	n.d.	>31 일	n.d.
5	Me2-eth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	>31 일	n.d.	>31 일	n.d.
7	Me-eth	24	n.d.	>31 일	n.d.
8	Me-prop	>31 일	n.d.	>31 일	n.d.
9	Morph	7 일	n.d.	22.6 일	n.d.
10	Ac-eth	>31 일	n.d.	>31 일	n.d.
11	벤질	>32 일	>32 일	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>32 일	>32 일	n.d.	n.d.
13	EDA	>31 일	n.d.	>31 일	n.d.
14	NH2CH2pyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	4 일	n.d.	14 일	n.d.

[0218]

[0219] [표 7]

라이너 이형

실시예	EG	2 주, 120°F	4 주, 120°F	6 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	24	n.d.	29	n.d.
4	부틸	n.d.	49	n.d.	85
5	Me2-eth	70	n.d.	100	n.d.
6	Me2-prop	n.d.	126	n.d.	168
7	Me-eth	n.d.	783	n.d.	829
8	Me-prop	n.d.	712	n.d.	904
9	morph	n.d.	112	n.d.	152
10	Ac-eth	n.d.	70	n.d.	114
11	벤질	32	n.d.	41	n.d.
12	Boc-eth	31	n.d.	47	n.d.
13	EDA	n.d.	270	n.d.	259
14	NH2CH2pyr	49	n.d.	66	n.d.
C1	에스테르	n.d.	n.d.	n.d.	24

[0220]

[0221] [표 8]

박리 접착력 - 라이너 면 (유리, CTH)

실시예	EG	초기 (1 시간 휴지)	4 주, 120°F	8 주, 120°F
3	알릴	60*	n.d.	n.d.
4	부틸	31	34	33
5	Me2-eth	60*	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	47	44	30
7	Me-eth	38	32	22
8	Me-prop	44	24	22
9	morph	41	30	29
10	Ac-eth	54	39	36
11	벤질	62*	n.d.	n.d.
1211	Boc-eth	62*	n.d.	n.d.
13	EDA	48	33	27
14	NH2CH2pyr	62*	n.d.	n.d.
비교예 C1	에스테르	26	34	

*이들 샘플에 대한 휴지 시간은 24 시간이었다

[0222]

[0223] 본 명세서에 인용된 간행물의 개시 내용들 전부는, 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 그 전체가 참고로 포함된다. 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명에 대한 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태들 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시예들 및 실시 형태들은 단지 예로서 제시되며, 이때 본 발명의 범주는 하기와 같이 본 명세서에 기재된 청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다.