



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월13일

(11) 등록번호 10-1929088

(24) 등록일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 290/04 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)

C08F 255/10 (2006.01) C08F 265/10 (2006.01)

C08F 269/00 (2006.01) C08F 8/14 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7032840

(22) 출원일자(국제) 2013년03월25일

심사청구일자 2018년02월26일

(85) 번역문제출일자 2014년11월24일

(65) 공개번호 10-2015-0003367

(43) 공개일자 2015년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/033637

(87) 국제공개번호 WO 2013/162804

국제공개일자 2013년10월31일

(30) 우선권주장

61/639,485 2012년04월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP10139813 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 반응성 관능기를 갖는 그라프팅된 텔레케릴릭 폴리이소부틸렌, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 경화성 조성물

(57) 요 약

폴리이소부틸렌이 아니면서 1개 이상의 텔레케릴릭 반응성 관능기를 포함하는 유기 백본에 1개 이상의 팬던트 폴리이소부틸렌 모이어티가 그라프팅된 구조를 갖는 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 개시한다. 또한 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체의 제조 방법 및 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함하는 경화성 조성물이 개시된다.

(72) 발명자

메사나, 앤드류, 디.

미국 06111 코네티컷주 뉴잉턴 캔들워크 드라이브
120

자코빈, 안토니, 에프.

미국 06450 코네티컷주 메리デン 메이플라워 레인
202

(56) 선행기술조사문헌

JP2000178535 A

KR1019980033364 A

US04533723 A

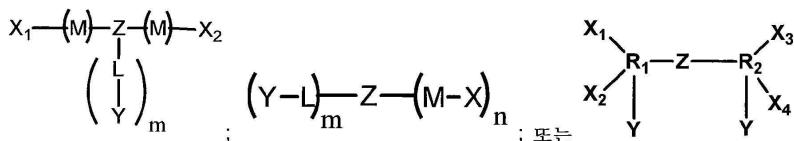
WO2011062851 A1

명세서

청구범위

청구항 1

1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤테로원자 또는 그의 임의의 조합을 포함하되 폴리이소부틸렌은 아닌 유기 백본 Z; 백본 말단의 1개 이상의 반응성 관능기; 및 유기 백본 Z 또는 유기 세그먼트 R₁ 및 R₂로부터의 펜던트인 2개 이상의 폴리이소부틸렌 기 Y를 포함하며, 하기 화학식 중 하나에 의해 나타내어지는 것인, 반응성 관능화되고 PIB 그라프팅된 중합체.



상기 식에서, 유기 백본 Z는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 50개의 원자를 갖는 선형 사슬 구조를 갖고;

각각의 M은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 20개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택되고;

X, X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 H, 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이아미드 및 N-비닐아미드로부터 선택된 반응성 관능기이되, 임의의 화학식의 X, X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 중 적어도 하나는 반응성 관능기이어야 하고;

Y는 폴리이소부틸렌 기이고;

L은 하나의 폴리이소부틸렌 기를 Z 유기 백본의 한 원자 또는 M 부분의 한 원자에 연결시키고, 각각의 L은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 30개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택되고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 30개의 원자를 갖는 유기 세그먼트로부터 선택되고;

m은 2 내지 10의 정수이고;

n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

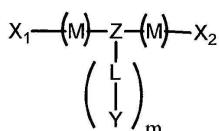
제1항에 있어서, 1,000 내지 30,000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 실온에서 액체 형태인 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 화학식에 의해 나타내어지는 중합체.



상기 식에서, 유기 백본 Z는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 50개의 원자를 갖는 선형

사슬 구조를 갖고;

각각의 M은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 20개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택되고;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 H, 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이미드 및 N-비닐아미드로부터 선택된 반응성 관능기이되, X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 반응성 관능기이어야 하고;

Y는 폴리이소부틸렌 기이고;

L은 하나의 폴리이소부틸렌 기를 Z 유기 백본의 한 원자 또는 M 부분의 한 원자에 연결시키고, 각각의 L은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 30개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택되고;

m은 2 내지 10의 정수이다.

청구항 5

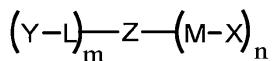
제4항에 있어서, X₁ 및 X₂ 둘 다가 독립적으로 선택된 반응성 관능기를 포함하는 것인 중합체.

청구항 6

제4항에 있어서, X₁ 및 X₂ 각각이 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 독립적으로 선택된 반응성 관능기인 중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 화학식에 의해 나타내어지는 중합체.



상기 식에서, 유기 백본 Z는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 50개의 원자를 갖는 선형 사슬 구조를 갖고;

각각의 M은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 20개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택되고;

각각의 X는 독립적으로 H, 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이미드 및 N-비닐아미드로부터 선택된 반응성 관능기이되, 적어도 하나의 X는 반응성 관능기이어야 하고;

L은 폴리이소부틸렌 기 Y를 Z 유기 백본의 한 원자에 연결시키고, 각각의 L은 독립적으로 공유 결합, 또는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 30개의 원자를 갖는 구조로부터 선택되고;

m은 2 내지 10의 정수이고;

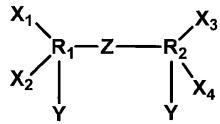
n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서, L이 공유 결합, C₁₋₅ 알킬, 헤테로원자, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 이미드, 시클릭 이미드, 케톤, 카르복실, 우레탄, 카르보네이트, 우레아 및 그의 조합으로부터 선택된 것인 중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 하기 화학식에 의해 나타내어지는 중합체.



상기 식에서, 유기 백본 Z는 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 50개의 원자를 갖는 선형 사슬 구조를 갖고;

X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 H, 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이아미드 및 N-비닐아미드로부터 선택된 반응성 관능기이되, 임의의 화학식의 X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 중 적어도 하나는 반응성 관능기이어야 하고;

각각의 Y는 폴리이소부틸렌 기이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C, H, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 30개의 원자를 갖는 유기 세그먼트로부터 선택된다.

청구항 10

제9항에 있어서, X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 모두가 독립적으로 선택된 반응성 관능기를 포함하는 것인 중합체.

청구항 11

제9항에 있어서, X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 모두가 독립적으로 선택된 아크릴레이트 반응성 관능기 또는 메타크릴레이트 반응성 관능기를 포함하는 것인 중합체.

청구항 12

제9항에 있어서, R₁ 및 R₂가 동일한 것인 중합체.

청구항 13

제1항의 중합체를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 경화-유도 성분 및 공-반응성(co-reactant) 성분을 추가로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 15

제13항의 경화성 조성물의 경화된 반응 생성물.

청구항 16

폴리이소부틸렌숙신산 무수물을 제공하고;

적어도 디아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 아크릴아미드, 아미노 알콜, 알릴 치환된 단량체 및 비닐 에테르로부터 선택된 화합물을 제공하고;

임의로, 용매, 루이스 산 및 루이스 염기 중 하나 이상을 제공하고;

폴리이소부틸렌숙신산 무수물을 적어도 디아크릴레이트, 모노메타크릴레이트, 아크릴아미드, 아미노 알콜 및 알릴 치환된 단량체로부터 선택된 화합물과 반응시키는 것

을 포함하는, 제1항의 반응성 관능화되고 PIB 그라프팅된 중합체의 제조 방법.

청구항 17

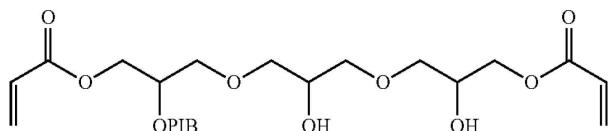
제1항에 있어서, Z가 1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤테로원자 또는 그의 임의의 조합을 포함하고; Z가 분지화된, 펜던트 지방족 기, 펜던트 방향족 기 및 펜던트 헤�테로원자 중 하나 이상을 포함할 수 있는 것인 중합체.

청구항 18

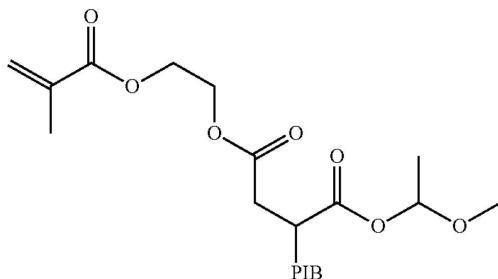
제1항에 있어서, L을 포함하며, Y가 폴리이소부틸렌 기로 이루어지고, L이 공유 결합, C₁₋₅ 알킬, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 이미드, 시클릭 이미드, 케톤, 카르복실, 우레탄, 카르보네이트, 우레아 및 그의 조합으로부터 선택된 것인 중합체.

청구항 19

하기 구조로부터 선택된, 반응성 관능화되고 PIB 그라프팅된 중합체.

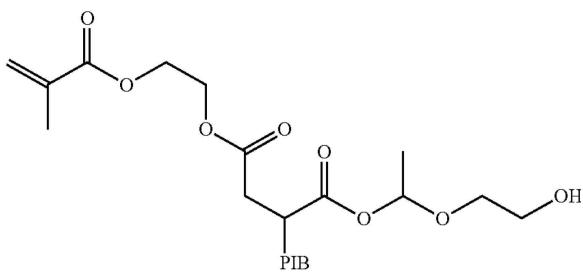


PIB 아크릴레이트 4,



PIB 아크릴레이트 12

및



PIB 아크릴레이트 13

청구항 20

제1항에 있어서, R₁ 및 R₂를 포함하며, Y가 폴리이소부틸렌 기로 이루어지고, R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 1개 이상의 C₁₋₃₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, N, O 또는 S 원자로부터 선택된 1개 이상의 헤�테로원자, 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 중합체.

청구항 21

제1항에 있어서, Z 유기 백분이 1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤�테로원자 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Z가 분지화된, 펜던트 지방족 기, 펜던트 방향족 기 및 펜던트 헤�테로원자 중 하나 이상을 포함할 수 있고;

M이 공유 결합, 헤�테로원자, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, 아미드, 우레탄, 우레아, C₃₋₆ 시클로지방족, C₆₋₁₀ 시클로아

릴, 폴리에테르 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, M이 그 구조 내에 1개 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분, 1개 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분, 카르보닐, 아미드, 알킬, C₃₋₆ 시클로알킬, C₆₋₁₀ 시클로아릴로부터 선택된 1개 이상의 치환기, 1개 이상의 N, O 또는 S 원자, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있고;

Y가 폴리이소부틸렌 기로 이루어지고;

L이 공유 결합, C₁₋₅ 알킬, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 이미드, 시클릭 이미드, 케톤, 카르복실, 우레тан, 카르보네이트, 우레아 및 그의 조합으로부터 선택되고;

R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 1개 이상의 C₁₋₃₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, N, O 또는 S 원자로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자, 또는 그의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시내용은 일반적으로, 유기 백본에 그라프팅된 1개 이상의 펜던트 폴리이소부틸렌 모이어티의 구조를 갖는 올리고머 및 중합체에 관한 것으로서, 여기서 백본은 1개 이상의 반응성 관능기를 포함한다.

배경 기술

[0002]

반응성 관능기를 갖는 텔레케릭 폴리이소부틸렌 (PIB)을 제조하는 종래의 방법은 저온 양이온 중합과 뒤이은 중합후(postpolymerization) 관능화를 포함한다. 예를 들어, 알릴 말단의 텔레케릭 폴리이소부틸렌은 양이온 중합과 뒤이은 알릴트리메틸 실란을 사용한 말단캡핑에 의해 제조된다. 다관능성 아크릴레이트를 포함하는 텔레케릭 폴리이소부틸렌은 통상적으로 아크릴로일 클로라이드 또는 아크릴산과 상응하는 다관능성 히드록시 말단 폴리이소부틸렌의 에스테르화 반응에 의해 제조된다. 이러한 방법은 하나 또는 두 말단에서 관능화된 선형 폴리이소부틸렌 백본, 예를 들어 X-폴리이소부틸렌 백본-X (여기서, X는 반응성 관능기, 예컨대 아크릴레이트, 비닐 에테르 또는 알릴 모이어티임)을 제공한다. 방법에 사용되는 관능화의 유형 및 단계의 수는 그러한 반응성 폴리이소부틸렌 물질을 고가로 만든다.

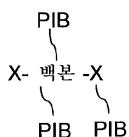
발명의 내용

[0003]

<개요>

[0004]

본 개시내용은 1개 이상의 중합가능한 반응성 관능기를 포함하는 백본에 그라프팅된 1개 이상의 펜던트 폴리이소부틸렌 모이어티의 그라프팅된 구조를 갖는 관능화 올리고머 및 중합체를 제공한다. 편의상, 개시된 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 올리고머 및 중합체는 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체로 지칭될 것이다. 이러한 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 개략적으로 하기 구조를 갖는 것으로 시각화될 수 있다.



[0005]

여기서, 백본은 폴리이소부틸렌이 아니며; X는 백본 말단의 반응성 관능기, 예컨대 (메트)아크릴레이트, 비닐 에테르, 알릴 또는 말레이미드 모이어티이고; PIB는 백본에 그라프팅된 폴리이소부틸렌 모이어티이다. 일부 바람직한 실시양태에서 반응성 관능기는 (메트)아크릴레이트이다. 본원에 사용된 바와 같이 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.

[0007]

개시된 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 공지된 폴리이소부틸렌 올리고머 및 중합체와 구조적으로 다르고 신규하고 상이한 특성을 갖는 신규하고 상이한 경화된 네트워크를 제공한다. 개시된 중합체의 경화된 생성물은 잠재적인 이점, 예컨대 우수한 가스 및 수분 차단 특성 및 낮은 표면 에너지 기재에 대한 개선된 접착성을 갖는다.

[0008]

본 개시내용은 또한 일관능성 또는 다관능성 (메트)아크릴레이트, 비닐 에테르, 알릴 에테르 등에 존재하는 히드록실 또는 아미노 기를 관능화하도록 원료로서 용이하게 입수가능한 폴리이소부틸렌숙신산 무수물을 사용하여

개시된 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 제조하는데 유용한 방법을 제공한다. 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체 말단 생성물에서의 관능기는 히드록시 또는 아미노 관능화 (메트)아크릴레이트, 비닐 에테르, 또는 알릴 에테르 출발 물질에 존재하는 관능기에 의해 결정된다.

[0009] 본 개시내용은 또한 개시된 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함하는 경화성 조성물을 제공한다. 경화성 조성물의 경화된 생성물은 접착제 또는 실란트로서 사용하기에 유리한 특성을 갖는다.

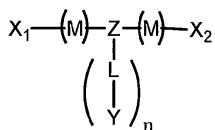
[0010] 개시된 화합물은 임의의 및 모든 이성질체 및 입체이성질체를 포함한다. 일반적으로, 달리 분명히 명시되지 않는 한 개시된 물질 및 방법은 본원에 개시된 임의의 적절한 성분, 모이어티 또는 단계로 이루어지거나, 본질적으로 이루어지거나, 포함하도록 교대로 배합될 수 있다. 개시된 물질 및 방법은 선행 기술의 조성물에 사용되었거나 본 개시내용의 기능 및/또는 목적의 달성을 달리 필요하지 않은 임의의 성분, 물질, 구성성분, 보조제, 모이어티, 종 및 단계가 없거나 실질적으로 없도록, 추가로, 또는 대안적으로, 배합될 수 있다.

[0011] 단어 "약"이 본원에서 사용된 경우, 약이 수식하는 양 또는 조건은 개시내용의 기능 및/또는 목적이 실현되는 한 명시된 양을 넘어 약간 달라질 수 있음을 나타낸다. 숙련자는 임의의 분야의 정도를 완전히 탐구할 시간이 거의 없음을 알고 개시된 결과가 적어도 어느 정도는, 개시된 한계의 하나 이상을 넘어 확대될 수 있음을 예상한다. 나중에, 본 개시내용의 이점을 가지고 본원에 개시된 개념 및 실시양태를 이해하면, 당업자는, 독창적인 노력 없이, 개시된 한계를 넘어 탐구할 수 있고, 실시양태가 임의의 예상 밖의 특징이 없는 것으로 밝혀진 경우, 그러한 실시양태는 본원에 사용된 바와 같은 용어 약의 의미 내에 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] <상세한 설명>

[0013] 한 실시양태는 하기 화학식에 의해 나타내어지는, 말단 반응성 관능기를 포함하는 백본에 그라프팅된 폴리이소부틸렌을 갖는 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 기술한다.



[0014]

[0015] Z는 1 내지 약 50개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자, 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 일반적으로 선형인 사슬 구조를 갖는 유기 백본이다. Z 구조는 1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤테로원자 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. Z 구조는 분지화, 웨던트 지방족 기, 웨던트 방향족 기 및 웨던트 헤�테로원자 중 하나 이상을 포함할 수 있다. Z는 폴리이소부틸렌이 아닐 것이다.

[0016] 각각의 M은 X_1 및 X_2 중 하나를 Z 유기 백본의 한 원자에 연결시킨다. 각각의 M은 독립적으로 공유 결합 또는 1 내지 약 20개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택된다. 전형적인 M 구조는 공유 결합, 헤테로원자, C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴, 아미드, 우레탄, 우레아, C_{3-6} 시클로지방족, C_{6-10} 시클로아릴 및 폴리에테르를 포함한다. M은 그 구조 내에 하나 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분; 하나 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분; 카르보닐, 아미드, 알킬, C_{3-6} 시클로알킬, C_{6-10} 시클로아릴로부터 선택된 1개 이상의 치환기; 1개 이상의 헤�테로원자, 예컨대 N, O 또는 S 원자; 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0017] X_1 및 X_2 는 독립적으로 H 또는 반응성 관능기로부터 선택되며, X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 반응성 관능기어야 한다. 예시적인 반응성 관능기로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이아미드 및 N-비닐아미드를 포함한다. 바람직하게는, X_1 및 X_2 둘 다 독립적으로 선택된 반응성 관능기를 포함한다. 더 바람직하게는, X_1 및 X_2 둘 다 독립적으로 선택된 아크릴레이트 반응성 관능기 또는 메타크릴레이트 반응성 관능기를 포함한다.

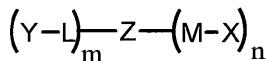
[0018] Y는 폴리이소부틸렌 기이다.

[0019] L은 폴리이소부틸렌 기를 Z 유기 백본의 한 원자 또는 M 부분의 한 원자에 연결시킨다. 폴리이소부틸렌 기는 L 연결기 상의 말단 위치에 있어야 하는 것은 아니다. L은 공유 결합 또는 1 내지 약 30개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자 및 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택된다. L은 그 구조 내에 하나 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분, 하나 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분, 1개 이상의 헤

테로원자, 예컨대 N, O 또는 S 원자, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예시적인 L 구조는 C₁₋₅ 알킬, 헤테로원자, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 이미드, 시클릭 이미드, 케톤, 카르복실, 우레탄, 카르보네이트, 우레아 및 그의 조합을 포함한다. L이 공유 결합인 경우 폴리이소부틸렌 기는 Z 유기 백본 원자에 직접 결합된다. 다수의 L 연결기가 있는 경우 각각 독립적으로 선택되고 다른 L 연결기와 상이하거나 동일할 수 있다.

[0020] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0021] 한 실시양태는 하기 화학식에 의해 나타내어지는, 말단 반응성 관능기를 포함하는 백본에 그라프팅된 폴리이소부틸렌을 갖는 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 기술한다.



[0022] [0023] Z는 1 내지 약 50개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자 및 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 일반적으로 선형인 사슬 구조를 갖는 유기 백본이다. Z 구조는 1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤테로원자 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. Z 구조는 분지화, 펜던트 지방족 기, 펜던트 방향족 기 및 펜던트 헤테로원자 중 1개 이상을 포함할 수 있다. Z는 폴리이소부틸렌이 아닐 것이다.

[0024] 각각의 M은 하나의 X를 Z 유기 백본의 한 원자에 연결시킨다. 각각의 M은 독립적으로 공유 결합 또는 1 내지 약 20개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 유기 구조로부터 선택된다. 전형적인 M 구조는 공유 결합, 헤테로원자, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, 아미드, 우레탄, 우레아, C₃₋₆ 시클로지방족, C₆₋₁₀ 시클로아릴 및 폴리에테르를 포함한다. M은 그 구조 내에 하나 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분; 하나 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분; 카르보닐, 아미드, 알킬, C₃₋₆ 시클로알킬, C₆₋₁₀ 시클로아릴로부터 선택된 1개 이상의 치환기; 1개 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, O 또는 S 원자; 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

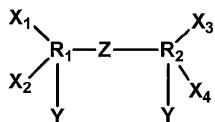
[0025] 각각의 X는 독립적으로 H 또는 반응성 관능기이되, 적어도 하나의 X는 반응성 관능기이어야 한다. 예시적인 반응성 관능기로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이아미드 및 N-비닐아미드를 포함한다. 바람직하게, X는 아크릴레이트 반응성 관능기 또는 메타크릴레이트 반응성 관능기이다. 더 바람직하게, 각각의 X는 독립적으로 선택된 아크릴레이트 반응성 관능기 또는 메타크릴레이트 반응성 관능기이다.

[0026] Y는 폴리이소부틸렌 기이다.

[0027] L은 폴리이소부틸렌 기 Y를 Z 유기 백본의 한 원자에 연결시킨다. 폴리이소부틸렌 기는 L 연결기 상의 말단 위치에 있어야 하는 것은 아니다. L은 공유 결합 또는 1 내지 약 30개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자 및 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 구조로부터 선택된다. L은 하나 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분, 하나 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분, 1개 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, O 또는 S 원자, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예시적인 L 부분은 C₁₋₅ 알킬, 헤테로원자, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 이미드, 시클릭 이미드, 케톤, 카르복실, 우레탄, 카르보네이트, 우레아 및 그의 조합을 포함한다. L이 공유 결합인 경우 폴리이소부틸렌 기는 Z 유기 백본에 직접 결합된다. 다수의 L 연결기가 있는 경우 각각 독립적으로 선택되고 다른 L 연결기와 상이하거나 동일할 수 있다.

[0028] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0029] 한 실시양태는 하기 화학식에 의해 나타내어지는, 말단 반응성 관능기를 포함하는 백본에 그라프팅된 텔레케릭 폴리이소부틸렌을 갖는 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 기술한다.



[0030] [0031] Z는 1 내지 약 50개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자 및 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자의 일반적으로 선형인 사슬 구조를 갖는 유기 백본이다. Z는 포화 또는 불포화일 수 있다. Z 구조는 1개 이상의 지방족 기, 1개 이상의 방향족 기, 1개 이상의 헤테로원자 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. Z 구조는

분지화, 펜던트 지방족 기, 펜던트 방향족 기 및 펜던트 헤테로원자 중 1개 이상을 포함할 수 있다. Z는 폴리이소부틸렌이 아닐 것이다.

[0032] X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 H 또는 반응성 관능기로부터 선택되되, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 중 적어도 하나는 반응성 관능기이어야 한다. 예시적인 반응성 관능기로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴, 스티렌, 비닐 에테르, 말레이이미드 및 N-비닐아미드를 포함한다. 바람직하게는, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 모두 독립적으로 선택된 반응성 관능기를 포함한다. 더 바람직하게는, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 모두 독립적으로 선택된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 반응성 관능기를 포함한다.

[0033] 각각의 Y는 폴리이소부틸렌 기이다.

[0034] R_1 및 R_2 는 반응성 관능기 X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 및 PIB 기 Y를 백본 Z에 연결시키는 세그먼트이다. R_1 및 R_2 는 1 내지 약 30개의 원자, 유리하게는 1 내지 약 20개의 원자 및 더 유리하게는 1 내지 약 10개의 원자를 갖는 각각 독립적으로 선택된 유기 구조이다. R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 그 구조 내에 하나 이상의 선형, 분지형 또는 시클릭 부분, 하나 이상의 포화, 불포화 또는 방향족 부분, 1개 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, O 또는 S 원자, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 전형적인 R_1 및 R_2 부분은 헤테로원자, C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴을 포함한다.

[0035] 임의의 개시된 실시양태의 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 접착제 또는 실란트로서 사용하기에 적합한 열 또는 광 경화성 조성물의 일부분으로서 사용될 수 있다.

[0036] 임의의 개시된 실시양태의 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 약 30000의 최대 분자량 및 약 10,000 이하의 바람직한 분자량, 및 1000 내지 10,000의 더 바람직한 분자량을 갖는다. 달리 명시되지 않는 한 모든 분자량은 중량 평균 기준 (M_w)에 근거한다.

[0037] 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 액체, 페이스트 또는 고체일 수 있다. 고체인 경우, 텔레케릭 중합체는 필름과 같은 편리한 형태로 형성될 수 있다. 바람직하게, 텔레케릭 중합체는 점성 액체 또는 페이스트이다. 액체 또는 페이스트 텔레케릭 중합체의 점도는 브룩필드(Brookfield) 점도계 (모델 DV-11) 또는 ARES-M 유동계에 의해 측정된 10,000 cPs 내지 약 5,000,000 cPs의 범위에 있을 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이 액체는 실온 (약 70°F)에서 중력 하에 흐를 것이고; 페이스트는 실온에서 중력 하에 흐를 수도 있고 또는 흐르지 않을 수도 있지만 펌핑될 수 있고; 고체는 실온에서 중력 하에 흐르지 않을 것이고 실온에서 펌핑될 수 없다.

[0038] 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체의 합성

[0039] 폴리이소부틸렌 그라프팅된 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드의 합성

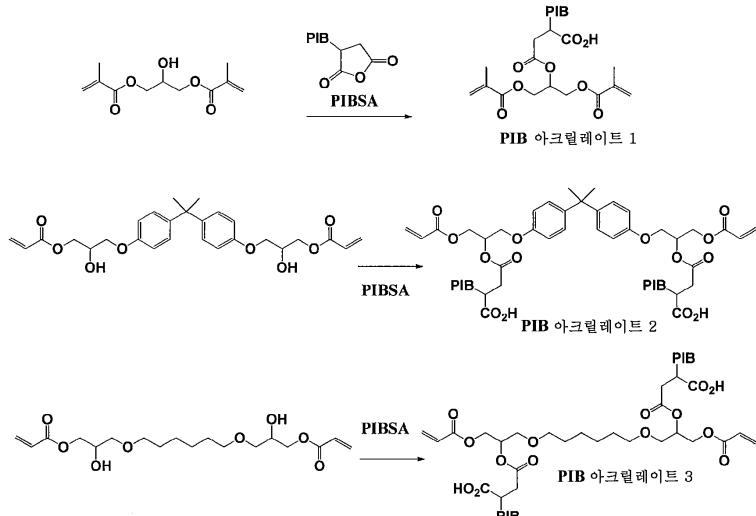
[0040] 폴리이소부틸렌 그라프팅된 다관능성 (메트)아크릴레이트 중합체의 합성에 관한 한 방법은 임의로 용매 및 촉매량의 염기 또는 루이스 산의 존재 하의 상업적으로 입수가능한 폴리이소부틸렌숙신산 무수물 (PIBSA)과 히드록실, 아미노 또는 티올 기 함유 디아크릴레이트의 반응을 포함한다. 더 낮은 분자량 (약 2300 미만의 Mn)의, PIBSA는巴斯프(BASF) 및 텍사스 페트로케미칼스 그룹(Texas Petrochemicals group)과 같은 공급처로부터 상업적으로 입수 가능하다. 더 높은 분자량 (약 2300 M_w)의 PIBSA의 제조에 관한 합성 절차는 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4169836을 참조하며, 그 내용은 그 전체가 포함된다.

[0041] 이러한 접근법을 사용하여 일부 폴리이소부틸렌 그라프팅된 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 PIB 아크릴레이트 1; PIB 아크릴레이트 2; 및 PIB 아크릴레이트 3은 도 1에 나타낸 바와 같이 상응하는 모노히드록시 또는 디히드록시 디아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 제조되었다.

[0042] 상응하는 히드록시아크릴레이트 출발 물질은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 상업적으로 입수 가능하다. 반응은 더 높은 온도에서 무용매로 수행할 수 있고 또는 임의로 용매, 예컨대 THF, 디클로로메탄, 1,2-디클로로메탄 및 지방족 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 헥산 및 톨루엔을 사용할 수 있다. 반응을 촉진하도록 촉매로서 루이스 염기 및 루이스 산을 임의로 사용할 수 있다. 루이스 염기의 일부 예로는 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, DMAP를 포함한다. 루이스 산 촉매의 일부 예로는 아연 파클로레이트, 비스무트 트리플레이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄 술포네이트를 포함하며, 모두 시그마-알드리치로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0043]

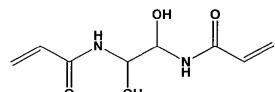
도 1: PIB 그라프팅된 다관능성 아크릴레이트의 합성



[0044]

[0045]

유사하게, 상응하는 PIB 그라프팅된 아크릴아미드는 하기 나타낸 상업적으로 입수가능한 (시그마-알드리치) 디히드록시 비스아크릴아미드를 PIBSA와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.



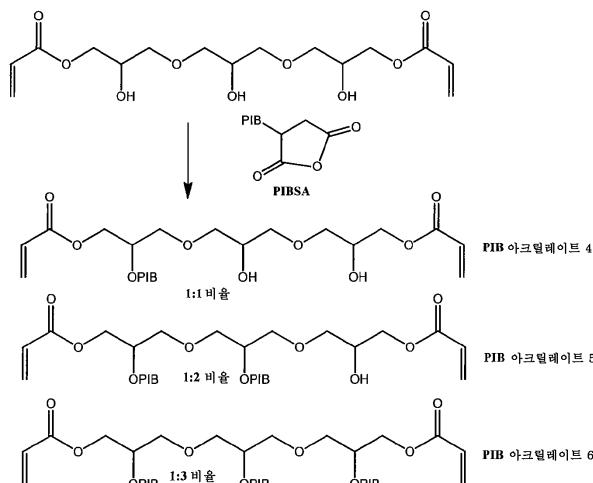
[0046]

[0047]

백본에 다수의 히드록실 기를 갖는 디아크릴레이트를 사용하여, 디아크릴레이트 대 PIBSA의 비율을 도 2에 나타낸 바와 같이 디아크릴레이트 백본에 그라프팅된 1개, 2개 또는 3개의 PIB 유닛을 얻도록 변경할 수 있었다. 따라서, PIB 아크릴레이트 4, 5 및 6은 상업적으로 입수가능한 (시그마-알드리치) 트리히드록시 디아크릴레이트를 적절한 화학량론적 양의 PIBSA와 반응시킴으로써 얻었다. 트리히드록시 디아크릴레이트 화합물 상의 다수의 폴리이소부틸렌 유닛의 그라프팅을 확인하기 위해 분석 기법으로서 GPC를 사용했다. 저온 양이온 중합 동안 폴리이소부틸렌 분자량이 조절되는 종래의 방법과 달리, 이 방법은 그라프팅 방법 동안 PIB 그라프팅된 아크릴레이트 중합체의 분자량을 조절하는 기회를 제공한다. PIB의 이 조절되는 그라프팅은 또한 낮은 표면 에너지 접착력을 유리하게 개선하도록 중합체의 PIB 하중을 조절하는 기회를 제공한다.

[0048]

도 2: 폴리이소부틸렌 그라프팅된 디아크릴레이트의 합성



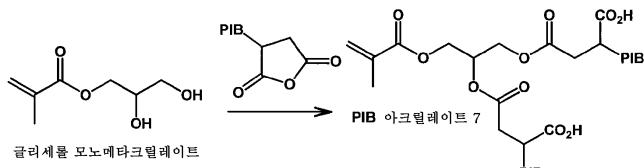
[0049]

[0050]

유사한 조절되는 그라프팅은 또한 도 3에 나타낸 바와 같이 디히드록시 모노메타크릴레이트에서 수행할 수 있었다. 이 방법을 사용하여 PIB 아크릴레이트 7은 PIBSA를 글리세롤 모노메타크릴레이트 위에 그라프팅함으로써 합성되었다.

[0051]

도 3: 글리세롤 모노메타크릴레이트 상으로의 PIBSA의 조절되는 그라프팅



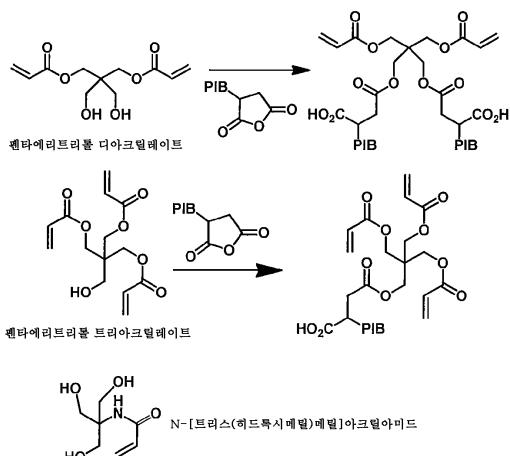
[0052]

[0053]

일부 폴리이소부틸렌 유닛이 백본을 따라 상이한 지점에서 아크릴레이트 백본에 연결된 도 1, 2 및 3에 나타낸 PIB 디아크릴레이트와 달리, 다수의 폴리이소부틸렌 유닛은 또한 백본에 단일 지점에서 연결될 수 있었다. 일부 예는, 상업적으로 입수가능한 (시그마-알드리치) 폴리히드록시 아크릴레이트 및 아크릴아미드 출발 물질과 PIBSA의 반응에 의해 수득가능한, 도 4에 나타낸 것을 포함한다.

[0054]

도 4: 백본의 단일 지점에서 백본에 연결된 PIB 그라프팅된 아크릴레이트/아크릴아미드의 합성



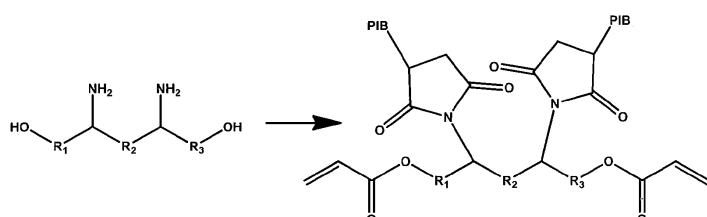
[0055]

[0056]

도 1, 2, 3 및 4에서 상기 서술한 모든 합성에서 카르복실산 기는 그라프팅 방법 동안 각 폴리이소부틸렌 기에 대하여 생성된다. 일부 열 및 광 경화성 조성물, 특히 에폭시 아크릴레이트를 포함하는 조성물에서, 에폭시 관능기를 따라 유리 카르복실산 기를 갖는 것은 바람직하지 않다. 그러한 경화성 조성물에 있어서, 카르복실산 무함유 그라프팅 방법은 도 5에서 개략적으로 나타낸 바와 같이 아미노 알콜에서 출발하여 개발되었다. 이는, 아크릴산으로 에스테르화되어 PIB 그라프팅된 아크릴레이트를 얻을 수 있는, 중간체 이미드 알콜을 생성하는 PIBSA와 아미노 알콜의 이미드화를 포함한다.

[0057]

도 5: 아미노 알콜로부터의 PIB 아크릴레이트

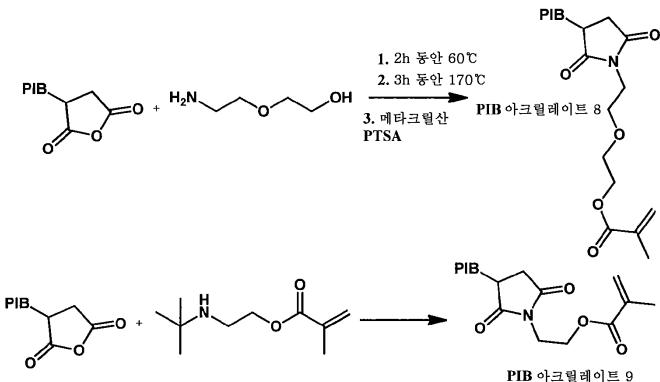


[0058]

[0059]

도 6과 관련하여, 상업적으로 입수가능한 아미노 알콜은 PIBSA와 반응시키고 후속적으로 이미드화하여 중간체 이미도알콜을 생성하였다. 이미도알콜은 피셔(Fischer) 에스테르화 조건 하에 메타크릴산으로 에스테르화되어 PIB 아크릴레이트 8을 생성하였다. 반대로, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 아민을 함유하는 메타크릴레이트는 후속적 고리화에 의해 PIB 아크릴레이트 9를 제공할 PIBSA의 무수물의 개환 반응에 사용될 수 있다.

[0060] 도 6: 카르복실산 무함유 PIB 그라프팅된 메타크릴레이트의 합성



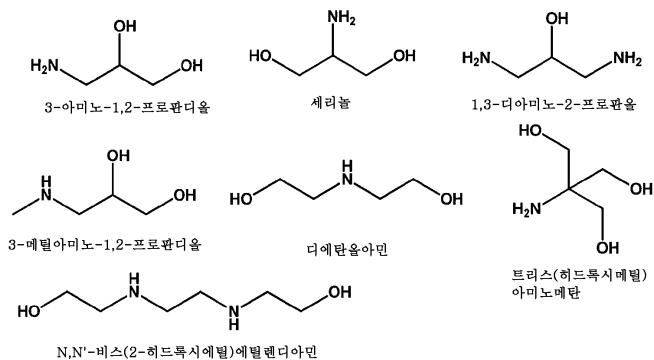
[0061]

[0062]

전술한 그라프팅 및 에스테르화 순서에서 사용될 수 있는 아미노 알콜의 일부 예는 도 7에 나타나 있다. 이들에는, 3-아미노-1,2-프로판디올, 세리놀, 1,3-디아미노-2-프로판올 및 트리스(히드록시메틸)아미노메탄을 포함하나, 이들로 제한되지 않고, 이들 모두 시그마-알드리치로부터 상업적으로 입수 가능하다. 2차 아미노 알콜을 사용하여 상응하는 아미드 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 제공할 수 있다. 2차 아미노 알콜의 일부 예로는, 도 7에 나타낸 3-메틸아미노-1,2-프로판디올, 디에탄올아민 및 N,N'-비스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0063]

도 7: 그라프팅 및 아크릴산 또는 메타크릴산을 사용한 후속적 에스테르화에 사용될 수 있는 아미노 알콜의 예

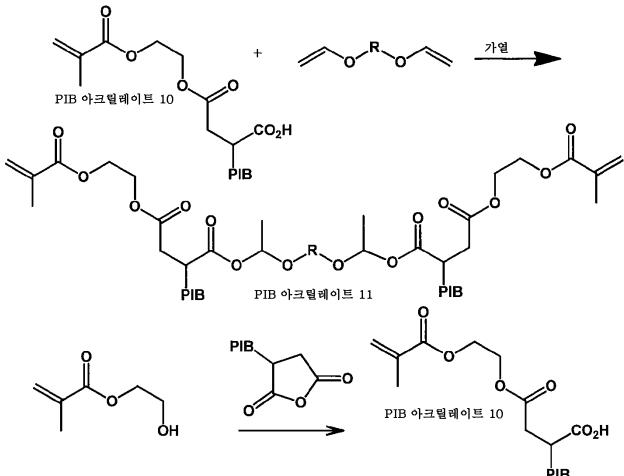


[0064]

그라프팅된 구조의 PIB 아크릴레이트를 수득하는 또 다른 접근법은 도 8에 개략적으로 제시되어 있다. 이 접근법에서, 히드록시에틸 메타크릴레이트와 PIBSA의 반응에 의해 수득될 수 있는, PIB 아크릴레이트 10은, 다관능성 비닐 에테르와 반응하여 카르복실산-비닐 에테르 부가 반응에 의해 PIB 아크릴레이트 11을 제공할 수 있다. PIB 아크릴레이트 11은 디아크릴레이트 백본을 따라 PIB의 그라프팅된 구조를 갖는다.

[0066]

도 8: 카르복실산-비닐 에테르 부가 반응에 의한 PIB 그라프팅된 아크릴레이트



[0067]

[0068]

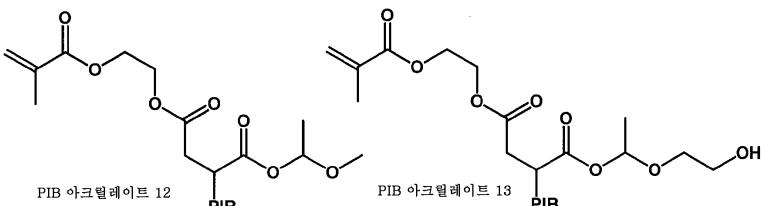
PIB 아크릴레이트 10은 다관능성 비닐 에테르와 반응하여 카르복실산-비닐 에테르 부가 반응에 의해 PIB 아크릴레이트 중합체를 제공할 수 있다. 이 PIB 아크릴레이트 중합체는 디아크릴레이트 백본을 따라 PIB의 그라프팅된 구조를 갖는다.

[0069]

PIB 아크릴레이트 10 및 2개의 비닐 에테르 (에틸 비닐 에테르 및 2-히드록시에틸 비닐 에테르)를 반응시켜 열 및 마이크로파 두 조건 하에 카르복실산-비닐 에테르 참가 반응에 의해 PIB 아크릴레이트 12 및 13 (도 9)을 얻었다. 이 방법은 다른 비닐 에테르, 예컨대 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 비닐 에테르 에틸 메타크릴레이트로 확대되어, 상응하는 PIB 그라프팅된 디아크릴레이트를 얻었다. 이 부가 반응에 사용될 수 있는 비닐 에테르의 추가 예로는 벡토머(VECTOMER) 시리즈에 속하는 비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄을 디비닐 에테르, 비스[4-(비닐옥시)부틸](4-메틸-1,3-페닐렌)비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸](메틸렌디-4,1-페닐렌)비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]1,6-헥산디일비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]이소프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시부틸)]숙시네이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]테레프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시메틸)시클로헥실메틸]글루타레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르 및 트리스[4-(비닐옥시)부틸]트리멜리테이트를 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0070]

도 9: 비닐 에테르-카르복실산 부가 반응에 의해 제조된 PIB 아크릴레이트 12 및 13



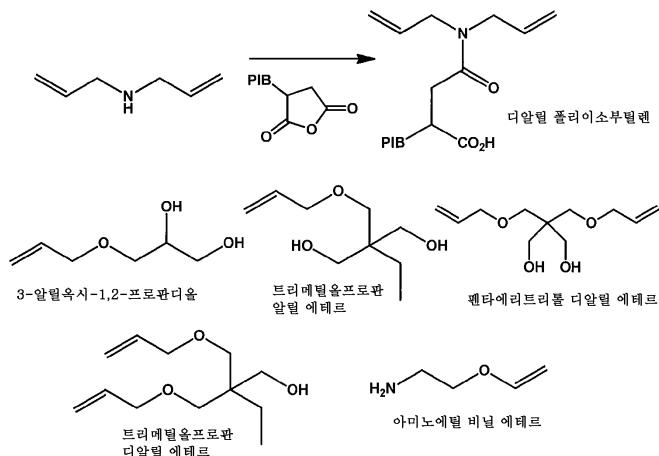
[0071]

[0072]

폴리이소부틸렌 그라프팅된 알릴 아미드, 알릴 에테르 및 비닐 에테르를 수득하는 접근법은 PIBSA와 적절히 치환된 출발 물질의 반응을 포함한다. 예를 들어 도 10에 나타낸 디알릴 그라프팅된 폴리이소부틸렌은 PIBSA와 상업적으로 입수 가능한 디알릴 아민 (시그마-알드리치)의 반응에 의해 제조되었다. PIBSA와의 유사한 그라프팅에 사용될 수 있는 알릴 기재의 다른 예는, 3-알릴옥시-1,2-프로판디올, 트리메틸올프로판 알릴 에테르, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 아미노에틸 비닐 에테르 (이들 모두 시그마-알드리치로부터 상업적으로 입수 가능함)를 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0073]

도 10: 알릴 치환된 단량체로의 PIBSA의 그라프팅



[0074]

반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함하는 경화성 조성물

[0076]

개시된 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체는 접착제 또는 실란트로서 사용하기에 적합한 열 또는 광 경화성 조성물의 기재로서 사용될 수 있다.

[0077]

바람직하게, 조성물은 중합체의 자유 라디칼 경화 메커니즘을 개시할 수 있는 경화-유도 성분을 포함한다. 한 실시양태에서 개시 성분은 광개시제이다. 경화성 조성물이 전체적으로 전자기 방사선, 예컨대 화학 방사선에 노출된 경우 광개시제는 경화 과정의 속도를 높인다. 유용한 화학 방사선은 자외선, 가시광선, 및 그의 조합을 포함한다. 바람직하게, 액체 가스켓-형성 물질을 경화하는데 사용된 화학 방사선은 약 200 nm 내지 약 1,000 nm의 파장을 갖는다. 유용한 UV는 UVA (약 320 nm 내지 약 410 nm), UVB (약 290 nm 내지 약 320 nm), UVC (약 220 nm 내지 약 290 nm) 및 그의 조합을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 유용한 가시광선은, 청색 광, 녹색 광, 및 그의 조합을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 이러한 유용한 가시광선은 약 450 nm 내지 약 550 nm의 파장을 갖는다.

[0078]

본원에서 사용하기 적합한 광개시제의 예는, "이르가큐어(IRGACURE)" 및 "다로커(DAROCUR)" 상표명 하에 시바스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상업적으로 입수 가능한 광개시제, 구체적으로 "이르가큐어" 184 (1-히드록시시클로헥실 폐닐 케톤), 907 (2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온), 369 (2-벤질-2-N,N-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논), 500 (1-히드록시 시클로헥실 폐닐 케톤 및 벤조페논의 조합), 651 (2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논), 1700 (비스(2,6-디메톡시벤조일-2,4,4-트리메틸 펜틸) 포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 조합), 및 819 [비스(2,4,6-트리메틸 벤조일) 폐닐 포스핀 옥시드], 및 "다로커" 1173 (2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-온) 및 4265 (2,4,6-트리메틸벤조일디페닐-포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 조합); 및 가시광 (청색) 광개시제, d1-캄포르퀴논 및 "이르가큐어" 784DC를 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 물론, 이들 물질의 조합 또한 본원에서 사용될 수 있다.

[0079]

본원에서 유용한 다른 광개시제는 알킬 피루베이트, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸 피루베이트, 및 아릴 피루베이트, 예컨대 폐닐, 벤질, 및 적절히 치환된 그의 유도체를 포함한다. 본원에서 사용하기에 특히 매우-적합한 광개시제는 자외선 광개시제, 예컨대 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논 (예를 들어, "이르가큐어" 651), 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판 (예를 들어, "다로커" 1173), 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일) 폐닐 포스핀 옥시드 (예를 들어, "이르가큐어" 819), 및 자외선/가시광선 광개시제 비스(2,6-디메톡시벤조일-2,4,4-트리메틸 펜틸) 포스핀 옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 조합 (예를 들어, "이르가큐어" 1700), 뿐만 아니라 가시광선 광개시제 비스 (n^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스[2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐]티타늄 (예를 들어, "이르가큐어" 784DC)을 포함한다.

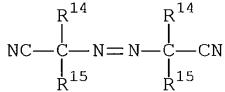
[0080]

라디칼 경화-유도 성분은 또한 열-경화 개시제 (즉, 원하는 승온 조건, 예를 들어, 약 90°C 내지 약 150°C (약 194°F 내지 약 302°F)에서 자유 라디칼을 생성하는 구성성분 또는 구성성분의 조합)일 수 있다. 적합한 개시제는, 적절한 승온 조건 하에 분해되어 열-경화성 조성물의 중합의 개시에 효과적인 퍼옥시 자유 라디칼을 형성하는, 퍼옥시 물질, 예를 들어, 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 및 퍼에스테르를 포함할 수 있다. 퍼옥시 물질은 조

성분의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량%와 비슷한 농도로 라디칼 경화-유도 성분에 사용될 수 있다.

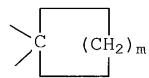
[0081] 또 다른 유용한 부류의 열-경화 개시제는 열에 의해 분해된 경우 자유 라디칼을 생성하는 아조니트릴 화합물을 포함한다. 열이 경화성 조성물에 적용되어 생성된 자유 라디칼이 경화성 조성물의 중합을 개시한다.

[0082] 예를 들어, 아조니트릴은 하기 화학식의 화합물일 수 있다.

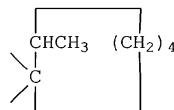


[0083]

[0084] 상기 식에서, 각각의 R^{14} 는 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, 이소-부틸 또는 n-펜틸 라디칼로부터 선택되고, 각각의 R^{15} 는 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, 시클로프로필, 카르복시-n-프로필, 이소-부틸, 시클로부틸, n-펜틸, 네오-펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 벤질, p-클로로벤질, 또는 p-니트로벤질 라디칼로부터 선택되거나, 또는 R^{14} 및 R^{15} 는, 이들이 부착된 탄소 원자와 함께, 화학식



(여기서, m 은 3 내지 9의 정수임)의 라디칼, 또는



의 라디칼을 나타낸다.

[0085]

상기 화학식의 화합물은 미국 특허 번호 4,416,921에 더 상세히 서술되어 있고, 그 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0086]

전술한 화학식의 아조니트릴 개시제는 용이하게 상업적으로 입수가능하며, 예를 들어, 바조 52 (R^{14} 는 메틸이고, R^{15} 는 이소부틸임), 바조 64 (R^{14} 는 메틸이고, R^{15} 는 메틸임), 및 바조 67 (R^{14} 는 메틸이고, R^{15} 는 에틸임) (이러한 모든 R^{14} 및 R^{15} 구성요소는 전술한 아조니트릴 일반식과 관련하여 확인됨)을 비롯한, 상표명 바조(VAZO) 하에 델라웨어주, 월밍턴 소재, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니, 임크(E. I. DuPont de Nemours and Company, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 개시제가 있다. 바람직한 아조니트릴 개시제는 2,2'-아조비스(이소-부티로니트릴) 또는 AIBN이다.

[0087]

아조니트릴은 조성물의 약 500 내지 약 10,000 중량 백분율 (ppm), 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000 중량 ppm과 비슷한 농도로 경화-유도 성분에 사용될 수 있다..

[0088]

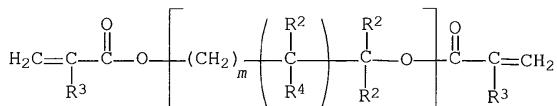
경화성 조성물은 경화성 공-반응성(co-reactant) 성분을 포함할 수 있다. 한 유용한 부류의 경화성 공-반응성 성분은 다관능성 알콜, 폴리아민, 폴리티올, 및 그의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다. 다른 유용한 경화성 공-반응성 성분은 말단, 1급 및 2급 아민 기를 함유하는 폴리아민 또는 다가 알콜을 반응시킴으로써 수득된 것, 예를 들어, 알칸, 시클로알칸, 알켄 및 시클로알켄 폴리올, 예컨대 글리세롤, 에틸렌글리콜, 비스페놀-A, 4,4'-디히드록시-페닐디메틸메탄-치환된 비스페놀-A 등을 포함한다. 유용한 알콜은, 비제한적으로, 3-7개의 에틸렌 옥시드 반복 단위 및 말단 히드록시 기를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 에테르; 폴리에테르 알콜; 폴리에스테르 알콜; 뿐만 아니라 폴리부타디엔 기체 알콜을 포함한다. 한 유용한 알콜은 1,4-부탄디올이다. 추가의 유용한 알콜은, 비제한적으로, 피마자유, 글리세린, 폴리에틸렌 글리콜, 에테르디올, 에틸렌글리콜, 카프릴락톤 폴리올 및 그의 조합을 포함한다.

[0089]

또 다른 유용한 부류의 경화성 공-반응성 성분은, 아크릴레이트, 예를 들어 다관능성 및 일관능성 (메트)아크릴레이트 에스테르이다. (메트)아크릴레이트 에스테르는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르 둘 다를 포함한다. 일부 유용한 (메트)아크릴산 에스테르는 일반 구조식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}^1$ (여기서, R은 H, CH_3 , C_2H_5 또는 할로겐, 예컨대 Cl 이고, R^1 은 C_{1-16} 모노- 또는 비시클로알킬, 헤테로사이클에 최대 2개의 산소 원자를 갖는 3 내지 8-원 헤테로시클릭 라디칼, H, 알킬, 히드록시알킬 또는 아미노알킬 (여기서, 알킬 부분은 C_{1-8} 직쇄형 또는 분지형 탄소 원자 사슬임)임)을 갖는다.

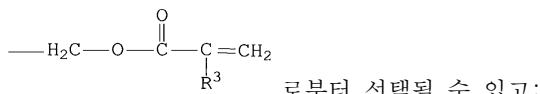
[0090] 일부 예시적인 일관능성 중합가능한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르포릴 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-아미노프로필 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 상응하는 아크릴레이트를 포함한다. 일부 예시적인 다관능성 단량체는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함한다.

[0091] 일부 유용한 아크릴레이트는 하기 구조식에 속하는 것을 포함한다.



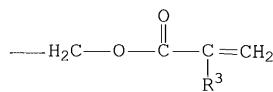
[0092]

[0093] 상기 식에서, R^2 는 수소, 1 내지 약 4개의 탄소 원자의 알킬, 1 내지 약 4개의 탄소 원자의 히드록시알킬 또는



로부터 선택될 수 있고;

[0094] R^3 은 수소, 할로겐, 및 1 내지 약 4개의 탄소 원자의 알킬 및 C_{1-8} 모노- 또는 비시클로알킬, 고리에 최대 2개의 산소 원자를 갖는 3 내지 8원 헤테로시클릭 라디칼로부터 선택될 수 있고;



[0095]

R^4 는 수소, 히드록시 및

로부터 선택될 수 있고;

[0096] m 은 적어도 1과 같은 정수, 예를 들어, 1 내지 약 8 또는 그 초과, 예를 들어 1 내지 약 4이고;

[0097] n 은 적어도 1과 같은 정수, 예를 들어, 1 내지 약 20 또는 그 초과이고;

[0098] v 는 0 또는 1이다.

[0099] 일부 유용한 아크릴레이트는 하기 일반 구조식에 속하는 것을 비롯한 우레탄 아크릴레이트이다.

[0100] $(\text{CH}_2=\text{CR}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^6 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{R}^7$

[0101] 상기 식에서, R^5 는 H, CH_3 , C_2H_5 또는 할로겐, 예컨대 Cl 이고; R^6 은 (i) C_{1-8} 히드록시알킬렌 또는 아미노알킬렌, (ii) 임의로 C_{1-3} 알킬, C_{1-3} 알킬아미노 또는 디- C_{1-3} 알킬아미노 기에 의해 치환된 C_{1-6} 알킬아미노- C_{1-8} 알킬렌, 히드록시페닐렌, 아미노페닐렌, 히드록시나프탈렌 또는 아미노-나프탈렌이고; R^7 은 임의로 1-4개의 할로겐 원자 또는 1-3개의 아미노 또는 모노- 또는 디- C_{1-3} 알킬아미노 또는 C_{1-3} 알콕시 기에 의해 치환된 C_{2-20} 알킬렌, 알케닐렌 또는 시클로알킬렌, C_{6-40} 아릴렌, 알카릴렌, 아르알카릴렌, 알킬옥시알킬렌 또는 아릴옥시아릴렌이다. 다른 유용한 우레탄 아크릴레이트는 하기 일반 구조식에 속하는 것을 포함한다.

[0102] $(\text{CH}_2=\text{CR}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}^6 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}^7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}-)_n\text{R}^8$

[0103] 상기 식에서, R^5 , R^6 , 및 R^7 은 상기에서 주어진 바와 같고; R^8 은 적어도 n개의 1급 또는 2급 아미노 또는 히드록시 기를 각각 갖는 폴리아민 또는 다가 알콜의 비관능성 잔기이고; X는 O 또는 NR^9 (여기서, R^9 는 H 또는 C_{1-7} 알킬 기임)이고; n은 2 내지 20의 정수이다.

[0104] 다른 유용한 아크릴레이트는 비스페놀 A의 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트 에스테르의 부류로부터 선택될 수 있다. 에톡실화 비스페놀-A-디메타크릴레이트 ("EBIPMA")가 특히 유용하다.

[0105] 다른 유용한 아크릴레이트는 다음의 물질: 디-, 트리-, 및 테트라-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디(펜타메틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(클로로아크릴레이트), 디글리세롤 디아크릴레이트,

디글리세롤 테트라메타크릴레이트, 테트라메틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 및 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트가 예가 되나 이들로 제한되지 않는 것을 포함한다.

[0106] 아크릴레이트 공-반응성 성분은 순수한 상태로 존재할 필요는 없지만, 억제제 또는 안정화제, 예컨대 다가페놀, 퀴논 등이 포함되는 상용 등급을 포함할 수 있다. 이들 물질은 아크릴레이트 공-반응성 성분의 조기 중합을 방지하는 자유 라디칼 억제제로서 작용한다. 상기 기재된 것 또는 불포화 탄화수소 및 불포화 에스테르를 비롯한, 불포화 단량체와 같은 추가의 첨가제로부터의 1종 이상의 단량체의 사용에 의해 경화된 조성물에 대해 변경된 특징을 얻는 것 또한 본 개시내용의 범위 내이다.

[0107] 경화성 조성물은 조성물의 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함한다. 바람직하게, 경화성 조성물은 조성물의 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함한다.

[0108] 경화성 조성물은 임의로 조성물의 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 하나 이상의 공-반응성 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게, 경화성 조성물은 조성물의 약 50 중량% 내지 약 90 중량%의 공-반응성 성분을 포함한다.

[0109] 경화성 조성물은 임의로 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 하나 이상의 경화-유도 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게, 경화성 조성물은 임의로 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 하나 이상의 경화-유도 성분을 포함할 수 있다.

[0110] 경화성 조성물은 임의로 조성물의 약 0 중량% 내지 약 90 중량%, 더 통상적으로는 10 중량% 내지 30 중량%의 충전제, 예컨대 흠큘드 실리카; 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 레올로지 조절제; 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 접착 촉진제; 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 형광 제제 또는 안료; 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 실란트 기술에 공지된 다른 첨가제, 예컨대 목적하는 관능성 특징을 생성하는 항산화제, 중첩제, 가소제, 안료, 염료, 희석제 및 용매를, 이들이 중합하고 밀봉을 제공하는 경화성 조성물의 능력을 크게 방해하지 않는다면 포함할 수 있다. 소정의 경우에 충전제 및 레올로지 조절제는 동일할 수 있다.

[0111] 조성물은 경화된 중합체의 굴절률을 개선하는 성분 (수지 포함) 또는 충전제를 포함할 수 있다. 예로는 전이금속 아크릴레이트, 예컨대 지르코늄 아크릴레이트; 황을 함유하는 화합물 및 방향족 기를 함유하는 화합물을 포함한다. 이러한 굴절률 개선 성분은 태양 패널 캡슐화와 같은 소정의 용도에서 조성물을 사용하는데 유리하다.

[0112] 하기 실시예는 개시내용을 더 쉽게 이해할 수 있도록 설명의 목적을 위해 포함되고 달리 구체적으로 나타내지 않는 한 어떠한 방식으로도 개시내용의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체의 합성

PIB 아크릴레이트 1의 합성

[0115] 기계식 교반기 및 환류 응축기를 구비한 2L 4구 플라스크에 2300 분자량 PIBSA (952g, 405mmol), 글리세롤 디메타크릴레이트 (92.5g, 405mmol), 트리에틸아민 (0.82g, 8.1mmol) 및 MeHQ (본원에서 사용된 바와 같이 MeHQ는 메틸히드로퀴논임) (2.09g, 2000ppm)의 혼합물을 담았다. 기계식 교반기를 사용하여 내용물을 서서히 혼합했다. 일단 구성성분의 충분한 혼합이 달성되면, 오일조를 사용하여 약 110°C에서 약 3 시간 동안 혼합물을 교반하면서 가열했다 (반응 온도 약 104-105°C). 무수물 밴드의 IR 사라짐에 의해 전환율을 모니터했다.

[0116] 동일한 절차를 1000 분자량 PIBSA를 사용하여 PIB 디아크릴레이트의 합성에 적용했다.

PIB 아크릴레이트 2의 합성

[0118] 기계식 교반기 및 환류 응축기를 구비한 2L 4구 플라스크에 950 분자량 PIBSA (498g, 488mmol), 비스페놀 A-글리세롤레이트 디아크릴레이트 (118g, 244mmol), 트리에틸아민 (1.1g, 10.87mmol) 및 MeHQ (924mg, 1500ppm)의 혼합물을 담았다. 기계식 교반기를 사용하여 내용물을 서서히 혼합했다. 일단 구성성분의 충분한 혼합이 달성되면, 오일조를 사용하여 약 100°C에서 약 4 h 동안 그리고 110°C에서 약 45분 동안 혼합물을 교반하면서 가열했다 (반응 온도 약 104-105°C). 무수물 밴드의 IR 사라짐에 의해 전환율을 모니터했다.

[0119] 동일한 절차를 1000 Mw PIBSA를 기재로 하는 PIB 디아크릴레이트의 합성에 사용했다. 2300 Mw PIBSA 또한 이 합성에 사용될 수 있었던 것으로 여겨진다.

PIB 아크릴레이트 3의 합성

- [0121] 기계식 교반기 및 환류 응축기를 구비한 2L 4구 플라스크에 950 분자량 PIBSA (511g, 500mmol), 1,6-헥산디일비스[옥시(2-히드록시-3,1-프로판디일)] 비스아크릴레이트 (94g, 250mmol), 트리에틸아민 (1.13g, 11.12mmol) 및 MeHQ (906mg, 1500ppm)의 혼합물을 담았다. 기계식 교반기를 사용하여 내용물을 서서히 혼합했다. 일단 구성 성분의 충분한 혼합이 달성되면, 오일조를 사용하여 약 100°C에서 약 4 h 동안 그리고 110°C에서 약 45분 동안 혼합물을 교반하면서 가열했다 (반응 온도 약 104-105°C). 무수물 밴드의 IR 사라짐에 의해 전환율을 모니터했다.
- [0122] 동일한 절차를 1000 Mw PIBSA를 기재로 하는 PIB 디아크릴레이트의 합성에 사용했다. 2300 Mw PIBSA 또한 이 합성에 사용될 수 있었던 것으로 여겨진다.
- [0123] **PIB 아크릴레이트 4 합성에 관한 절차**
- [0124] 1000 분자량 PIBSA (100.0 g), 부틸화하드록실 톨루엔 (BHT, 0.27 g), 및 글리세롤-1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트 (34.84 g)를 바나나형 블레이드가 있는 스테인레스강 교반기, 온도계, 응축기 및 오일조를 구비한 250 mL 등근 바닥 4구 플라스크에서 칭량했다. 혼합물을 교반하면서 6-12 시간 동안 110°C로 가열했다. 무수물 피크의 사라짐에 대해 FT IR에 의해 반응을 모니터했다. 일단 무수물 피크가 사라지면, 플라스크 내용물을 실온으로 냉각하고 GPC에 의해 분자량을 분석했다.
- [0125] **PIB 아크릴레이트 5 합성에 관한 절차**
- [0126] 1000 분자량 PIBSA (100.0 g), 부틸 히드록실 톤루엔 (BHT) 0.23 g, 및 글리세롤-1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트 (17.42 g)를 바나나형 블레이드가 있는 스테인레스강 교반기, 온도계, 응축기 및 오일조를 구비한 250 mL 등근 바닥 4구 플라스크에서 칭량했다. 혼합물을 교반하면서 6-12 시간 동안 110°C로 가열했다. 무수물 피크의 사라짐에 대해 FTIR에 의해 반응을 모니터했다. 일단 무수물 피크가 사라지면, 플라스크 내용물을 실온으로 냉각하고 GPC에 의해 분자량을 분석했다.
- [0127] **PIB 아크릴레이트 6 합성에 관한 절차**
- [0128] 1000 분자량 PIBSA (100 g), 부틸화하드록실 톤루엔 (BHT) 0.22 g, 및 글리세롤-1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트 (11.61 g)를 바나나형 블레이드가 있는 스테인레스강 교반기, 온도계, 응축기 및 오일조를 구비한 250 mL 등근 바닥 4구 플라스크에서 칭량했다. 혼합물을 교반하면서 6-12 시간 동안 110°C로 가열했다. 무수물 피크의 사라짐에 대해 FTIR에 의해 반응을 모니터했다. 일단 무수물 피크가 사라지면, 플라스크 내용물을 실온으로 냉각하고 GPC에 의해 분자량을 분석했다.
- [0129] **디알릴 폴리이소부틸렌 합성에 관한 절차**
- [0130] 기계식 교반기를 구비한 500mL 4구 플라스크에 시클로헥산 (200mL) 중 2300 분자량 PIBSA (237g, 101mmol)를 담았다. 모든 PIBSA가 시클로헥산에 용해될 때까지 혼합물을 교반했다. 디알릴아민을 약 30분의 시간에 걸쳐 적가했다. 생성된 혼합물을 RT에서 2h 동안 교반했다. IR은 무수물 기에 대한 IR 밴드의 완전한 사라짐을 보여주었다. 용매는 회전농축기를 사용하여 증발시켰고 잔류 용매는 쿠겔로어(Kugelrohr) 증류 장치에서 제거했다. 이는 디알릴 폴리이소부틸렌을 제공했다.
- [0131] **PIB 아크릴레이트 7의 합성에 관한 절차**
- [0132] 기계식 교반기를 구비한 2L 4구 플라스크에, 2300 분자량 PIBSA (635g, 270mmol) 및 글리세롤 모노메타크릴레이트 (21.6g, 135mmol)를 담았다. 트리에틸아민 (0.66g, 65mmol)을 첨가하기 전에 혼합물을 15 분 동안 천천히 교반했다. 메틸히드로퀴논 (325mg, 500ppm)을 첨가하고 혼합물을 110°C에서 3h 동안 가열했다. IR은 무수물 밴드의 거의 완전한 사라짐을 보여주었다. 혼합물을 유리 용기로 옮기고 RT로 냉각하도록 두었다.
- [0133] 1000 분자량 PIBSA를 사용하여 상응하는 PIB 아크릴레이트 7을 제조하는데 동일한 절차를 이용했다.
- [0134] **PIB 아크릴레이트 8의 합성에 관한 절차**
- [0135] 기계식 교반기 및 온도계를 구비한 4구 1L 플라스크에 2300 분자량 PIBSA (424g, 184mmol)를 담았다. 2-(2-아미노에톡시)에탄올 (19.38g, 184mmol)을 약 30 분의 시간 동안 적가하기 전에 플라스크를 약 60°C로 가열했다. 혼합물을 동일한 온도에서 약 1h 동안 교반했고 그 때에 IR은 1645cm^{-1} 근방에서 아미드에 대한 새로운 밴드의 나타남을 보여주었다. 조 온도를 약 170°C로 올렸다. 반응 온도가 약 140°C에 도달하는 동안, 질소 기체를 혼합물을 통해 버블링하여 생성되는 물을 없앴다. 버블링은 약 2h 동안 같은 온도에서 계속되었다. 이 시점에서

IR은 아미드 피크의 사라짐 및 약 1780cm^{-1} 에서 나타난 이미드에 대한 새로운 피크를 보여주었다. 반응을 이 시점에 중단하고 물질을 메타크릴산을 사용한 에스테르화를 위해 사용하였다.

[0136] 기계식 교반기 및 딘-스탁(Dean-Stark) 장치를 구비한 4구 2L 플라스크에 톨루엔 (600mL) 중 상기 수득된 이미드 알콜 (400g, 163mmol)을 담았다. 메타크릴산 (70g, 813mmol), PTSA (3.1g, 16.2mmol) 및 MeHQ (0.68g, 1000ppm)를 첨가하고 혼합물을 물의 공비 중류로 10h 동안 환류시켰다. 실온 (RT)으로 냉각시킨 후, 헵탄 (1 L)을 첨가하고 유기 층을 포화 NaHCO_3 수용액 및 염수로 여러 번 세척했다. 무수 MgSO_4 를 통해 건조시킨 후, 용매를 회전농축기에서 증발시켰다. 마지막 미량의 용매는 쿠겔로어 중류 장치에서 제거했다. 이는 카르복실산 무함유 PIB 아크릴레이트 8을 점성의 갈색 액체 (380g, 92%)로서 제공했다.

PIB 아크릴레이트 10의 합성에 관한 절차

[0138] 기계식 교반기 및 온도계를 구비한 4구 500mL 플라스크에 시클로헥산 중 200 ppm의 MeHQ의 존재하의 2300 분자량 PIBSA (147g, 62.6mmol), HEMA (8.55g, 65.7mmol)의 혼합물 (80% 고체)을 담았다. 혼합물을 105°C (반응 온도 $95\text{--}96^\circ\text{C}$)에서 약 2h 동안 촉매량의 트리에틸아민의 존재하에 가열했다 (교반 속도 250rpm). 반응은, 무수 물 카르보닐 피크의 거의 사라짐의 나타내는, IR에 의해 모니터했다. 약 1h의 반응 시간 후 추가 5%의 HEMA를 첨가하고 반응을 1h 동안 더 교반했다. IR이 카르보닐 강도의 변화를 나타내지 않았으므로 반응은 이 시점에 중단되었다. 용매는 회전농축기 (80°C 에서 1h)를 사용하여 스트립핑되었고 잔류 용매는 쿠겔로어 중류 장치 (65°C 에서 30 min)에 의해 제거되었다. PIB 아크릴레이트 10은 정량적인 수율로 수득되었다. 그러나, 일부 물질은 용기로 옮기는 동안 손실되었다.

PIB 아크릴레이트 12의 합성에 관한 절차

[0140] 오버헤드 교반부, 물 응축기, 열-제어부 및 외부 가열부를 구비한 1L 유리 수지 캐틀에 PIB 아크릴레이트 10 (220 g), MEHQ (100 ppm) (0.022 g) 및 시클로헥산 (100 mL)을 첨가했다. 혼합물을 30°C 로 가온시키고, 그에 의해 에틸 비닐 에테르 (11.6 g, 160.9 mmol)를 첨가했다. 일정한 중량에 도달할 때까지 진공 속 50°C 그리고 $\sim 1 \text{ Torr}$ 에서 농축시키기 전에 전체 혼합물을 밤새 30°C 에서 18 h 동안 교반했다. 수득률 92 %.

PIB 아크릴레이트 13의 합성에 관한 절차

[0142] 오버헤드 교반부, 물 응축기, 열-제어부 및 외부 가열부를 구비한 1L 유리 수지 캐틀에 PIB 아크릴레이트 10 (220 g), MEHQ (100 ppm) (0.022 g) 및 시클로헥산 (100 mL)을 첨가했다. 혼합물을 30°C 로 가온시키고, 그에 의해 에틸렌 글리콜 비닐 에테르 (14.2 g, 160.9 mmol)를 첨가했다. 일정한 중량에 도달할 때까지 진공 속 50°C 그리고 $\sim 1 \text{ Torr}$ 에서 농축시키기 전에 전체 혼합물을 밤새 30°C 에서 18 h 동안 교반했다. 수득률 84.3 %.

PIB 아크릴레이트 12의 마이크로파 제조

[0144] 자석 교반부를 구비한 35 mL 유리 마이크로파 반응기튜브에 PIB 아크릴레이트 10 (10.0 g) 및 시클로헥산 (10.0 mL)을 첨가했다. 혼합물을 50°C 로 예열하고, 그에 의해 비닐 에테르, 예컨대 에틸 비닐 에테르 (EVE) (5 g, 69.3 mmol)를 첨가했다. 전체 혼합물을 미리-교반하고, 밀봉하고 이어서 마이크로파 반응기에서 132°C 에서 10 분 동안 반응시켰다. 일정한 중량에 도달할 때까지 진공 속 50°C 그리고 $\sim 1 \text{ Torr}$ 에서 농축시키기 전에 내용물을 0.2 μm PTFE 마이크로-여과기를 통해 가압 여과했다.

[0145] 다른 PIB 아크릴레이트는 상기 방법의 PIB 아크릴레이트 10 및 에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 1,4-부탄디올 디비닐 에테르 및 비닐 에테르 에틸 (메트)아크릴레이트를 반응시킴으로써 제조되었다.

반응성 관능화, PIB 그라프팅된 중합체를 포함하는 광 경화성 조성물

[0147] 상기 서술된 PIB 디아크릴레이트 I를 포함하는 경화성 조성물을 하기에 나타낸다. 조성물은 개개의 성분을 편리한 순서로 첨가하고 성분을 용해시키고 배합물을 균일하게 만들도록 혼합함으로써 제조되었다.

성분	증량%
우레탄 디아크릴레이트 올리고머 ¹	25
PIB 디아크릴레이트 I	35
IBOA ²	25
방향족 모노아크릴레이트 올리고머 ³	15
액체 UV 광개시제 블렌드 ⁴ LTM	2
합계	102

[0148]

1 사르토머 유에스에이 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)에서 시판되는 CN9014.

[0150]

2 일부 공급처에서 시판되는 이소보르닐 아크릴레이트.

[0151]

3 사르토머 유에스에이 엘엘씨에서 시판되는 CN131B.

[0152]

4 란 유에스에이 코포레이션(Rahn USA Corp)에서 시판되는 제노큐어(GENOCURE) LTM.

[0153]

다음의 특성을 갖는 경화성 조성물을 시험했다.

파라미터	결과
점도 (콘-투-플레이트 ; 15s-1)	4.6-4.7 Pa.s
90°- 박리 (PET-PET), 1J/cm ² UVA 경화	4.0-4.5 N/cm
일관능성 PIB	(1.5 N/cm)
모콘(Mocon) (g.mil/100in ² . 일)	12.0

[0154]

상업적으로 입수 가능한 모콘 기기를 사용하여 수증기 투과도를 측정했다. 세부사항은 <http://www.mocon.com/permeation.php>에서 입수 가능하다.

[0156]

점도는 상업적으로 입수 가능한 ARES-M 유동계를 사용하여 측정되었다.

[0157]

박리 접착성은 인스트론(Instron) 3300 기기 및 다음의 ASTM D3330 / D3330M을 사용하여 측정되었다.

[0158]

조성물은 실란트로서의 적용에 적합한 점도 및 흐름과 같은 물성을 갖는다. 조성물의 경화된 생성물은, 예를 들어 전자 표시 용도에서 배리어 실란트로서 사용하기에 유리한 특성을 갖는다.

[0159]

바람직한 실시양태가 설명의 목적을 위해 서술되었지만, 상기 설명은 본원의 개시내용을 제한하는 것으로 여겨서는 안 된다. 따라서, 당업자는 본 개시내용의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 다양한 변경, 개작 및 대안을 고려할 수 있다.