(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월04일
(11) 등록번호 10-1468885
(24) 등록일자 2014년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 230/08 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C09J 143/04 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7006478
(22) 출원일자(국제) 2007년08월23일
심사청구일자 2012년08월22일
(85) 번역문제출일자 2009년03월27일
(65) 공개번호 10-2009-0053842
(43) 공개일자 2009년05월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/058770
(87) 국제공개번호 WO 2008/025718
국제공개일자 2008년03월06일
(30) 우선권주장
60/840,440 2006년08월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003226834 A*
JP2005146217 A*
JP2003002926 A
JP소화48102188 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
올넥스 벨지움 에스.에이.
벨기에 안데를레히트 스퀘어 마리 퀴리 11 (우:1070)
(72) 발명자
자오 밍
미국 매사추세츠주 01151 스프링필드 우스터 스트리트 730
팡 존
미국 코넥티컷주 06904 스탬포드 웨스트 메인 스트리트 1937
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 박범용

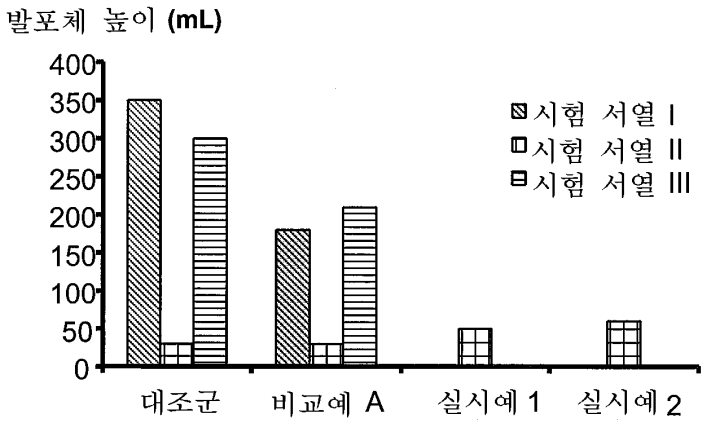
(54) 발명의 명칭 **중합체 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 1의 이관능성 및 일관능성 실리콘 및 실란 단량체로부터 제조되는 중합체에 관한 것이다. 당

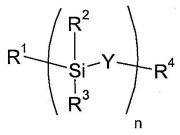
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



해 중합체 전구체는 유동 개질제, 소포제 및/또는 감압성 접착제의 제조에 사용될 수 있다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹이고;

R^1은 임의로 활성화된 불포화 잔기, 예를 들면, (메트)아크릴레이트 그룹, 예를 들면, 1-n-프로폭시(아크릴레이트) 또는 에테닐일 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹이고;

R^2 및 R^3은 각각 별도로, 및 각각의 임의의 반복 단위 내에서 독립적으로 임의로 치환된 하이드로카보, 하이드로카보(옥시), 하이드로실리코 및/또는 하이드로실리코(옥시) 그룹, 예를 들면, 메틸 또는 트리메틸실록시이고;

R^4는 독립적으로 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹(예를 들면, 상기 R^1), 임의로 치환된 하이드로카보 및/또는 하이드로실리코 그룹, 예를 들면, 트리메틸실릴 또는 에테닐이고;

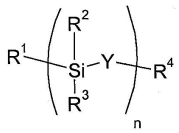
n은 약 0 내지 약 2000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100, 예를 들면, n은 1이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1a의 규소 함유 중합체 전구체 및 화학식 Z의 규소 비함유 단량체로부터 유도된 잔기를 갖는 중합체 분자를 포함하는 중합체 조성물.

화학식 1a



위의 화학식 1a에서,

Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹이고;

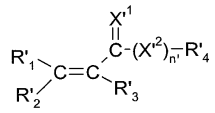
R^1은 하나 이상의 이중 결합을 갖는 오가노 그룹이고;

R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 또는 각각의 반복 단위 내에서 독립적으로, 하이드로카보, 하이드로카보(옥시), 하이드로실리코 및 하이드로실리코(옥시) 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹이고;

R^4는 상기 R^1과 같이 하나 이상의 이중 결합을 갖는 오가노 그룹이고;

n은 0 내지 2000이다.

화학식 Z



위의 화학식 Z에서

n'는 0 또는 1이고,

X'^1은 옥시 또는 티오이고,

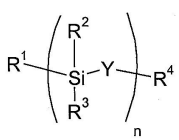
X'^2는 옥시, 티오 또는 NR'_5(여기서, R'_5는 H 및 C_1-C_{10} 하이드로카보로부터 선택된다)이고,

R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4는 독립적으로 H 및 C_1-C_{10} 하이드로카보로부터 선택된다.

청구항 2

화학식 1b의 하나 이상의 반응성 규소 함유 중합체 전구체 및 화학식 Z의 규소 비함유 단량체를 열적, 화학선, 방사상 또는 이온적으로 유도된 중합반응에 의해 중합시키는 단계를 포함하는, 화학식 1b의 하나 이상의 반응성 규소 함유 중합체 전구체(들)로부터 중합체 조성물의 제조방법.

화학식 1b



위의 화학식 1b에서,

Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹이고;

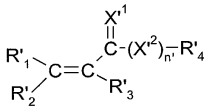
R^1은 하나 이상의 이중 결합을 갖는 오가노 그룹이고;

R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 또는 각각의 반복 단위 내에서 독립적으로, 하이드로카보, 하이드로카보(옥시), 하이드로실리코 및 하이드로실리코(옥시) 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 그룹이고;

R^4는 상기 R^1과 같이 하나 이상의 이중 결합을 갖는 오가노 그룹이고;

n은 0 내지 2000이다.

화학식 Z



위의 화학식 Z에서

n'는 0 또는 1이고,

X'^1은 옥시 또는 티오이고,

X'^2는 옥시, 티오 또는 NR'_5(여기서, R'_5는 H 및 C_1-C_{10} 하이드로카보로부터 선택된다)이고,

R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4는 독립적으로 H 및 C_1-C_{10} 하이드로카보로부터 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 1b의 중합체 전구체(들)가 화학식 Z의 하나 이상의 기타 규소 부재 공중합체 전구체와 함께 중합되는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 규소 부재 공중합체 전구체가 아크릴레이트 단량체 또는 메타크릴레이트 단량체인, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 Z의 규소 비함유 단량체가 아크릴레이트 단량체 또는 메타크릴레이트 단량체인, 중합체 조성물.

청구항 6

제2항에 기재된 방법으로 수득되거나 수득가능한, 중합체 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1항에 기재된 하나 이상의 중합체 전구체로부터 유도된 잔기, 및 규소 원자 또는 규소 그룹을 포함하지 않는 하나 이상의 비닐계 단량체로부터 유도된 잔기를 갖는 중합체 분자를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 중합체 조성물 중의 규소의 질량 분률이 0.001 내지 50%인, 중합체 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 중합체 조성물의 중량 평균 몰 질량이 10 내지 250 kg/mol인, 중합체 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제6항에 기재된 중합체 조성물을 피복 조성물에 첨가함을 포함하는, 피막의 표면 품질의 개선방법.

청구항 11

제1항 또는 제6항에 기재된 중합체 조성물을 소포제로서 첨가함을 포함하는, 액체 조성물의 발포를 감소시키거나 억제하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제6항에 기재된 중합체 조성물을, 자체 접착성 생성물을 제조하는데 사용된 라텍스 또는 용액에 첨가함을 포함하는, 감압성 접착제의 온도 범위, 내약품성 및 내구성을 개선시키고 표면 장력을 감소시키는 방법.

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

명 세 서

[0001] 본 발명은 용도가 다양한 특정의 규소 함유 중합체에 관한 것이다. 이러한 용도는, 이들이 첨가된 조성물에서 생성되는 발포체의 양을 감소시키는 첨가제(소포제)로서의 용도, 이들이 첨가된 조성물의 레올로지를 변형시키는 첨가제(유동 개질제)로서의 용도, 및/또는 감압성 접착제(PSA: pressure sensitive adhesive)로서의 용도를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본 발명은 또한 이들 중합체를 제조하기 위한 적합한 중합체 전구체; 당해 중합체의 제조방법; 당해 중합체의 각종 용도, 예를 들면, 소포제, 유동 개질제 및/또는 PSA로서의 용도; 및 당해 중합체 및/또는 당해 중합체 전구체를 함유하는 적합한 제형에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2006년 8월 28일자로 출원되고 전문이 본원에 참조로 인용된 미국 가출원 제USSN 60/840,440호의 이점을 청구한다.

[0003] 소포제

[0004] 몇몇 조성물(예를 들면, 윤활제)은 사용 과정에서 상당량의 바람직하지 않은 발포체를 생성시키는 경향이 있다. 이는, 제형 중의 다수의 기타 첨가제, 예를 들면, 윤활제 성능을 향상시키는데 사용되는 첨가제에 의해 악화될 수 있는 경향이다. 발포체 생성을 억제하기 위해 최소 유효량으로 광범위하게 첨가되는 각종 제제가 개발되고 있다(예를 들면, 아크릴레이트 중합체).

[0005] 그러나, 현재의 소포제는 만족스럽지 않으며, 보다 효과적으로 발포성을 억제할 것이 계속 요구되고 있다. 광범위한 범위의 조건에 대해 사용될 수 있는 보다 새로운 윤활제 제형이 개발되어 있다. 이들은 소포 성능의 상응하는 향상을 요구한다. 적합한 제형(예를 들면, 탄화수소 오일)에 첨가되는 경우, 광범위한 범위의 조건에 대해 발포체를 억제하는 향상된 소포제를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이러한 문제를 해결하는 것이 본 발명의 하나의 목적이다.

[0006] 따라서, 본 발명의 한 가지 측면은 하기 기술되는 중합체를 포함하는 소포성 첨가제(소포제)를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 하나의 측면은 이들 소포제의 제조에 사용되는 (공)단량체 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 측면은 이들 소포제가 첨가되는 조성물/제형(소포성 조성물)을 제공하는 것이다. 바람직한 소포성 조성물은 윤활제 및/또는 오일, 예를 들면, 합성 오일 및/또는 탄화수소 오일이다.

[0007] 유동 개질제

[0008] 몇몇 조성물(예를 들면, 피복 제형)은 목적하는 레올로지를 가질 수 없는데, 예를 들면, 실질적인 결함이 부재한 균일한 피복물을 형성하기 위해 이들은 목적하는 기판에 용이하게 적용될 수 없다. 피복 조성물에 첨가되어 레올로지를 변형시킬 수 있고, 예를 들면, 생성되는 피복 필름의 표면 품질을 향상시킬 수 있는 각종 제제(유동 개질제)가 개발되어 있다. 적합한 유동 개질제를 사용함으로써, 조성물 유동 및 균전화, 고광택(즉, 증가된 방향 반사 특성, 예를 들면, 경면 광택도, 콘트라스트 광택도, DOI[선연성(distinctiveness of image)] 광택도, 직물 광택의 부재, 헤이즈 및/또는 번쩍임(sheer))과 같은 특성을 향상시킬 수 있고, 결함(예를 들면, 크레이터, 피쉬 아이, 핀 홀 및/또는 오렌지 필[적용 후 균전화하기 위한 액체 피복의 실패로 인한 움푹 들어간 표면 불규칙성])의 형성을 제어할 수 있다.

[0009] 그러나, 현재의 유동 개질제는 완전히 만족스럽지 않으며, 상기한 모든 것 중의 몇몇을 향상시키는 유동 개질제를 제공하는 것이 바람직하다. 이 문제를 해결하는 것이 본 발명의 하나의 목적이다.

[0010] 따라서, 본 발명의 또 하나의 측면은 아래에 기재된 중합체를 포함하는 유동 개질제를 제공한다. 본 발명의 또 하나의 측면은 이들 유동 개질제의 제조에 사용되는 (공)단량체 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 측면은 이들 유동 개질제가 첨가되는 조성물/제형(유동성 개질된 조성물)을 제공한다. 바람직한 유동성 개질된 조성물은 피복 조성물, 예를 들면, 액체 피복 수지이다.

[0011] 감압성 접착제

[0012] 감압성 접착제(PSA)는 주위 온도에서 약간 가압시 각종 표면에 부착할 수 있는 영구적인 접착성 필름을 형성한다. PSA는 기타 용매 중의 수성 라텍스 또는 용액으로부터 형성될 수 있고, 자체 접착성 생성물, 예를 들면, 라벨, 테이프 또는 필름을 제조하는데 사용된다. PSA는 흔히 접착제를 경화시키고/시키거나 용매를 증발시키기 위한 에너지(예를 들면, 열, UV 또는 e-빔 방사선 형태)를 필요로 한다.

[0013] 그러나, 현재의 PSA는 다수의 고성능 용품에 대해 완전히 만족스럽지는 않다. 향상된 접착성을 갖는 PSA를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 향상 영역은 고온 및 저온 둘 다에서 광범위한 온도 범위에 걸친 PSA의 작동 능력, 낮은 표면 장력 접착, 향상된 내약품성, 내구성 및 루프 점착(loop tack)과 같은 영역 중의 하나 이상을 포함한다. 이들 문제의 일부 또는 모두를 해결하는 것이 본 발명의 목적이다.

[0014] 따라서, 본 발명의 기타 측면은 하기 기재되는 중합체를 포함하는 PSA를 제공한다. 본 발명의 또 하나의 측면

은 이들 PSA의 제조에 사용되는 (공)단량체 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 측면은 이들 PSA가 첨가되는 조성물/제형(PSA 조성물)을 제공한다.

[0015] 종래 기술

[0016] 미국 특허 제3,166,508호(Monsanto)는 C_{3-7}알킬 아크릴레이트를 포함하는 각종 단독중합체 및 공중합체의 혼합물인 통상의 소포성 첨가제를 기술한다. 당해 혼합물은 0.1 중량% 미만의 양으로 오일에 첨가되는데, 당해 양이 오일 점도에 악영향을 미치지 않고 발포체를 억제하는 것으로 기술되기 때문이다. 당해 문헌은 실리콘 함유 단량체의 사용은 언급하지 않는다.

[0017] 미국 특허 제5,840,813호(Dow Cornin g)는 유기실록산 측쇄와 함께 중합체 주쇄로서 (메트)아크릴옥시 그룹을 함유하는 고분자량 단독중합체를 미니 에멀젼에 의해 제조하는데 저분자량 (메트)아크릴레이트 실록산 단량체를 사용하는 방법을 기술한다. 이들 고분자량 중합체의 기술된 용도는 향장품 및 잉크 및 윤활제를 제형화하는 것이다.

[0018] 미국 특허 제5,523,373호(= 유럽 특허 제0679675호)(Th. Goldschmidt)는 래커 및 니스용 첨가제로서 사용되는 폴리메타크릴레이트 에스테르 폴리실록산 AB 블록 공중합체를 기술한다.

[0019] 미국 특허 제2002-0103288호(= 유럽 특허 제1193303호)(Byk Chemie)는 알킬아크릴레이트를 포함하는 다수의 단량체로부터 형성될 수 있는 주쇄 및 실록산 측쇄를 갖는 폴리실록산 첨가제를 포함하는, 항접착성 및 오물 퇴치(dirt repellin g) 특성을 갖는 조성물을 기술한다. 당해 문헌은 모노 아크릴레이트 관능성 실록산 단량체가 실록산을 최종 중합체에 도입하는데 사용될 수 있음을 나타낸다. 이러한 모노 관능성 단량체는 빗(comb) 모양 구조를 갖는다.

[0020] US 제2004-0054071호(= 유럽 특허 제1375605호)(Byk Chemie)는 각각의 블록이 실록산과 아크릴레이트 단량체의 리빙 유리 라디칼 중합에 의해 제조되는, 바람직한 분자량 1 내지 100 kDa의 AB 블록 공중합체를 기술한다. 이러한 중합체는 선형 또는 빗 구조를 갖는 바람직한 중합체를 형성하는 일관능성 실란을 사용하여 제조된다. 이들은 균전제로서 사용된다.

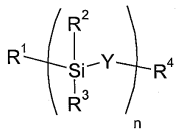
[0021] 본 발명의 측면은 본원 및 청구의 범위에서 기술한다.

[0022] 내용을 명백하게 달리 기재되지 않는 한, 본원에 사용된 바와 같이 본원의 복수 형태의 용어가 단일 형태를 포함하는 것으로 해석되며, 단일 형태의 용어가 복수 형태를 포함하는 것도 가능하다.

[0023] 본원에서 사용된 "포함하는"은 후속되는 목록이 비한정적이며, 경우에 따라 임의의 기타 추가의 적합한 항목, 예를 들면, 하나 이상의 추가의 특징(들), 성분(들), 재료(들) 및/또는 치환체(들)를 포함하거나 포함하지 않을 수 있음을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

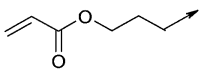
[0024] 따라서, 광범위하게, 본 발명은 화학식 1의 하나 이상의 반응성 규소 함유 중합체 전구체(들)에 관한 것이다.

화학식 1

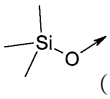
[0025] 

[0026] 위의 화학식 1에서,

[0027] Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹, 바람직하게는 옥시이고;

[0028] R^1은 임의로, (메트)아크릴레이트 그룹, 예를 들면,  1-n-프로폭시(아크릴레이트) 또는  (에테닐)과 같은 활성화된 불포화 잔기일 수 있는, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹이고;

[0029] R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 및 각각의 임의의 반복 단위 내에서 독립적으로, 임의로 치환된 하이드로카보, 하이드

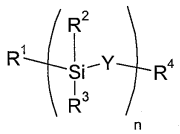
로카보(옥시), 하이드로실리코 및/또는 하이드로실리코(옥시) 그룹, 예를 들면, 메틸 또는  (트리메틸실록시)이고;

[0030] R^4는 독립적으로 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹(예를 들면, 상기 R^1), 임의로 치환된 하이드로카보 및/또는 하이드로실리코 그룹, 예를 들면,  (트리메틸실릴) 또는  (에테닐)이고;

[0031] n은 약 0 내지 약 2000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100, 예를 들면, n은 1이다.

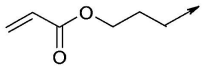
[0032] 광범위하게, 본 발명의 한 가지 측면은 하나 이상의 반응성 규소를 함유한 화학식 1a의 중합체 전구체(들)를 제공한다.

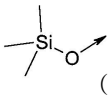
화학식 1a

[0033] 

[0034] 위의 화학식 1a에서,

[0035] Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹, 바람직하게는 옥시이고;

[0036] R^1은 임의로, (메트)아크릴레이트 그룹, 예를 들면,  1-n-프로폭시(아크릴레이트) 또는  (에테닐)과 같은 활성화된 불포화 잔기일 수 있는, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹이고;

[0037] R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 및 각각의 임의의 반복 단위 내에서 독립적으로, 임의로 치환된 하이드로카보, 하이드로카보(옥시), 하이드로실리코 및/또는 하이드로실리코(옥시) 그룹, 예를 들면, 메틸 또는  (트리메틸실록시)이고;

[0038] R^4는 독립적으로 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹(예를 들면, 상기 R^1), 임의로 치환된 하이드로카보 및/또는 하이드로실리코 그룹, 예를 들면,  (트리메틸실릴) 또는  (에테닐)이고;

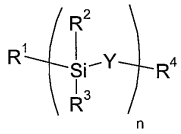
[0039] n은 약 0 내지 약 2000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100, 예를 들면, n은 1이고,

[0040] 단("단서조항 P"), 상기 중합체 전구체(들)는 하나 이상의 이동가능한 그룹을 함유하는 하나 이상의 폴리실록산 함유 예비-중합체를 제어되는 유리 라디칼 부가 중합반응으로 에틸렌계 불포화 단량체와 반응시킴으로써 수득된 중합화된 불포화 단량체 블록 하나 이상과 폴리실록산 주쇄로 이루어진 것 이외의 것이다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면은 하나 이상의 반응성 규소를 함유한 화학식 1a의 중합체 전구체(들)(상기한 바와 같음), 즉, 본원에서 단서조항 P로 기술된 화학식 1의 것들을 제외한 중합체 전구체(들)의 유동 개질제로서의 용도를 제공한다.

[0042] 본 발명의 기타 측면은 하나 이상의 반응성 규소를 함유하는 화학식 1b의 중합체 전구체(들)의 소포제로서의 용도를 제공한다.

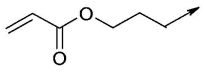
화학식 1b

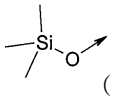


[0043]

[0044] 위의 화학식 1b에서,

[0045] Y는 직접 결합 또는 옥시 그룹, 바람직하게는 옥시이고;

[0046] R^1은 임의로, (메트)아크릴레이트 그룹, 예를 들면,  1-n-프로폭시(아크릴레이트) 또는  (에테닐)과 같은 활성화된 불포화 잔기일 수 있는, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹이고;

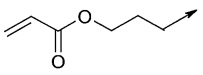
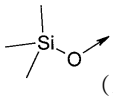
[0047] R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 및 각각의 임의의 반복 단위 내에서 독립적으로, 임의로 치환된 하이드로카보, 하이드로카보(옥시), 하이드로실리코 및/또는 하이드로실리코(옥시) 그룹, 예를 들면, 메틸 또는  (트리메틸실록시)이고;

[0048] R^4는 독립적으로 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 오가노 그룹(예를 들면, 상기 R^1), 임의로 치환된 하이드로카보 및/또는 하이드로실리코 그룹, 예를 들면,  (트리메틸실릴) 또는  (에테닐)이고;

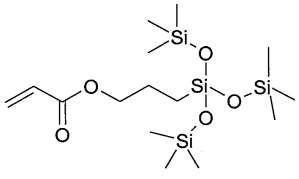
[0049] n은 약 0 내지 약 2000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100, 예를 들면, n은 1이다.

[0050] 본 발명의 기타 측면은 감압성 접착제의 제조에서 화학식 1b의 하나 이상의 반응성 규소를 함유하는 중합체 전구체(들)(상기한 바와 같음)의 용도를 제공한다.

[0051] 편의상, 화학식 1a는 단서조항 "P"로 기술되지 않는 화학식 1의 화합물만 나타내는데 사용되는 반면, 화학식 1b는 단서조항 "P"로 기술되는 화합물을 포함하여 화학식 1의 모든 화합물을 나타내는데 사용된다. 화학식 2a, 2b 등이 유사하게 사용된다.

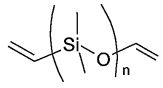
[0052] 가장 편리하게, 화학식 1(즉, 화학식 1a 및/또는 1b)의 화합물은, a) Y가 -O-이고 n이 1이고 R^1이  (1-n-프로폭시(아크릴레이트))이고 R^2 및 R^3이 둘 다  (트리메틸실록시)이고 R^4가  인 화학식 1의 화합물인 화학식 2의 화합물, 또는 b) Y가 -O-이고 R^1 및 R^4가 모두  (에테닐)이고 R^2 및 R^3 둘 다가 메틸인 화학식 1의 화합물인 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

화학식 2



[0053]

화학식 3

[0054] 

[0055] 편리하게는, 화학식 1의 본 발명의 중합체 전구체는 이관능성 실란 및/또는 일관능성 또는 다관능성 실리콘을 포함한다.

[0056] 바람직하게는, 화학식 1의 중합체 전구체는 소포성 중합체 첨가제(소포제), 첨가되는 조성물의 레올로지를 변형시키는 첨가제(유동 개질제), 및/또는 감압성 접착제 중의 하나 이상을 제조하는데 적합하다.

[0057] 바람직하게는, 화학식 1에서, R^1은 수소 또는 하이드로카빌 그룹이고, R^2 및 R^3은, 각각 별도로, 및 각각의 임의의 반복 단위 내에서 독립적으로, 임의로 치환된 하이드로카보 그룹 및/또는 임의로 치환된 하이드로카보실릴옥시이고, n은 약 0 내지 약 2000, 바람직하게는 약 1 내지 약 100이다.

[0058] 본 발명의 추가의 측면은 하나 이상의 소포성 중합체 첨가체(소포제)를 제조하기 위해 하나 이상의 화학식 1b의 화합물을 사용하는 방법을 제공한다.

[0059] 본 발명의 추가의 측면은 하나 이상의 감압성 접착제를 제조하기 위해 하나 이상의 화학식 1b의 화합물을 사용하는 방법을 제공한다.

[0060] 본 발명의 추가의 측면은 첨가되는 조성물의 레올로지를 변형시키는 하나 이상의 첨가제(유동 개질제)를 제조하기 위해 하나 이상의 화학식 1a의 화합물을 사용하는 방법을 제공한다.

[0061] 편리하게는, 화학식 1의 중합체 전구체는 일관능성 실란, 이관능성 실란 및/또는 일관능성 또는 다관능성 실리콘을 포함한다.

[0062] Y가 옥시이고,

[0063] R^1이 H 또는 C_{1-10}하이드로카빌 그룹, 보다 바람직하게는 H 또는 C_{1-4}알킬이고,

[0064] X^1이 H, 비닐, (메트)아크릴옥시, 아미노, 하이드록실, 에폭시 및/또는 카복실이고,

[0065] R^2 및 R^3이 독립적으로 알킬, 알콕시, $-CH=CH_2$, 페닐, 알킬; 하나 이상의 할로, 아민, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)에 의해 임의로 치환된 알킬 또는 알콕실 그룹이고; 보다 바람직하게는 독립적으로 플루오로, 아미노, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)에 의해 임의로 치환된 C_{1-4}알킬; 아미노. 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)에 의해 임의로 치환된 C_{1-4}알콕시; $-CH=CH_2$; 및 페닐로부터 선택되고,

[0066] R^4가 임으로 치환된 알킬 또는 알콕시(보다 바람직하게는 치환된 C_{1-4}알킬 및/또는 C_{1-4}알콕시)이고, 여기서 임의의 치환체는 H, 비닐, (메트)아크릴옥시, 아미노, 하이드록실, 에폭시 및/또는 카복실로부터 선택된 화학식 1a의 일관능성 실리콘 중합체 전구체가 바람직하다.

[0067] R^1 및 R^4가 독립적으로 임의로 치환된 알킬 또는 알콕시(보다 바람직하게는 임의로 치환된 C_{1-4}알킬 및/또는 C_{1-4}알콕실)이고, 여기서 임의의 치환체는 H, 비닐, (메트)아크릴옥시, 아미노, 하이드록실, 에폭시 및/또는 카복실로부터 선택되고,

[0068] R^2 및 R^3이 독립적으로 하나 이상의 알킬, 할로, 아민, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 알킬, 알콕시, $-CH=CH_2$ 및/또는 페닐이고; 보다 바람직하게는 플루오로, 아미노, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 C_{1-4}알킬; 아미노, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 C_{1-4}알콕시; $-CH=CH_2$ 및/또는 페닐로부터 독립적으로 선택된 화학식 1b의 이관능성 실리콘 중합체 전구체가 바람직하다.

[0069] 본 발명의 기타 편리한 측면은 Y가 직접 결합인 화학식 1의 중합체 전구체(즉, 실란)를 제공한다.

[0070] R^1이 임의로 치환된 $-CH=CH_2$(보다 바람직하게는 $-CH=CH_2$ 또는 $-CMe=CH_2$)이고, 여기서 (2가일 수 있고, 따라서 실란 잔기와 결합을 형성할 수 있는) 임의의 치환체는 C_{1-4}알킬 또는 C_{1-4}알콕실 알콕시이고;

[0071] R^2, R^3 및 R^4가 독립적으로 하나 이상의 알킬, 할로, 아민, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 알킬, 알콕시, $-CH=CH_2$ 및/또는 페닐이고, 보다 바람직하게는 독립적으로 플루오로, 아미노, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 C_{1-4}알킬; 아미노, 하이드록시 및/또는 카복시 그룹(들)으로 임의로 치환된 C_{1-4}알콕시; $-CH=CH_2$ 및/또는 페닐로부터 선택된 화학식 1의 실란 중합체 전구체가 바람직하다.

[0072] 화학식 1, 화학식 1a 및 화학식 1b에서, n은 바람직하게는 약 5 내지 약 500, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 200이다. 본원에서 화학식 1이 다분산성 혼합물일 경우 n은 혼합물에 대한 평균이고, 화학식 1이 단일분산성 화합물일 경우 n은 정수이다.

[0073] 바람직하게는, 본 발명의 중합체 전구체의 분자량은 약 200 내지 약 6000 Da, 보다 바람직하게는 500 내지 약 4000 Da, 가장 바람직하게는 약 800 내지 약 2000 Da이다.

[0074] 유리하게는, 화학식 1의 단량체는 비닐 말단화 실록산, 알릴 모노 트리메틸실록시 말단화 폴리에틸렌 옥사이드, 메타크릴옥시 모노 트리메틸실록시 말단화 폴리에틸렌 옥사이드, 모노카비놀 말단화 폴리디메틸실록산, 모노디카비놀 말단화 폴리디메틸실록산, 2 또는 3-에폭시 프로필에테르 말단화 폴리디메틸실록산을 포함할 수 있다.

[0075] 본 발명의 유용한 실리콘 단량체는 화학식 $X^1R^5Si(Me)_2[OSi(Me_2)]_nOSi(Me)_2Y^1$의 단량체, 즉 Y가 -O-이고, R^1이 $-OSi(Me)_2Y^1$(여기서 Y^1은 수소 또는 알킬, 예를 들면, 메틸 또는 X^1(이하 기술되는 바와 같다)이다)이고, R^2 및 R^3이 둘 다 메틸이고, R^4가 $X^1R^5Si(Me)_2$-(여기서 X^1은 수소, 비닐, 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 아미노, 하이드록시, 에폭시 또는 카복실, 예를 들면, 아크릴옥시이고, R^5는 알킬렌 또는 알콕실렌이다)인 화학식 1의 단량체를 포함한다.

[0076] 보다 유용한 실리콘 단량체는 화학식$(Me_3SiO)_3SiC_3H_6OCOCH=CH_2$의 3급 실리콘, 즉 Y가 -O-이고 n이 1이고 R^1이 Me_3Si-이고 R^2 및 R^3이 각각 Me_3SiO-이고 R^4가 $-C_3H_6OCOCH=CH_2$인 화학식 1의 단량체이다.

[0077] 편리하게는, R^2 및 R^3은 독립적으로 이들이 각각의 반복 단위에서 각각 재생될 때와 동일하고/하거나, 편리하게는, R^2 및 R^3은 각각의 반복 단위 내에서 동일하고, 하나 이상의 반복 단위가 상이할 수 있다. 보다 편리하게는, R^2 및 R^3은 화학식 1 전반에 걸쳐 동일하다.

[0078] 본원에 사용된 '관능성 그룹', '임의의 치환체' 및/또는 '임의로 치환된'은 (기타 치환체 목록이 제시되지 않는 한) 카복시, 설포, 포밀, 하이드록시, 아미노, 이미노, 니트릴로, 머캅토, 시아노, 니트로, 메틸, 메톡시, 포스포 및/또는 이들의 배합물과 같은 그룹 중의 하나 이상(또는 이들 그룹에 의한 치환)을 의미한다. 이들 임의의 그룹은 복수(바람직하게는 2개)의 상기 그룹의 동일 잔기 중의 모든 화학적으로 가능한 배합물을 포함한다(예를 들면, 아미노 및 설포닐은, 서로 직접 결합되는 경우, 설파모일 그룹을 나타낸다). 바람직한 임의의 치환체는 카복시, 설포, 하이드록시, 아미노, 머캅토, 시아노, 메틸, 할로, 트리할로메틸 및/또는 메톡시를 포함한다.

[0079] 본원에 사용된 '유기 치환체' 및 "유기 그룹"(또한 본원에서 "오가노"로 약칭됨)은 하나 이상의 탄소 원자와 임의로 하나 이상의 기타 헤테로원자를 포함하는 1가 또는 다가 잔기(임의로 하나 이상의 기타 잔기에 부착됨)를 나타낸다.

[0080] 유기 그룹은 탄소를 함유하는 1가 그룹을 포함하며 따라서 유기이지만 탄소 이외의 원자에서 이들의 유리 원자가를 갖는 오가노헤테릴 그룹(또한 유기원소 그룹으로서 공지됨)(예를 들면, 오가노티오 그룹)을 포함할 수 있다. 유기 그룹은, 관능성 형태와 무관하게, 탄소 원자에서 하나의 유리 원자가를 갖는 임의의 유기 치환체 그룹을 포함하는 오가닐 그룹을 교대로 또는 추가로 포함할 수 있다. 유기 그룹은 또한 헤테로사이클릭 화합물의 환 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 1가 그룹을 포함하는 헤테로사이클릴 그룹을 포함할 수 있다(사이클릭 화합물은 환 원으로서 2개 이상의 상이한 원소의 원자를 가지며, 이 경우, 하나는 탄소이다). 바람직하게는, 유기 그룹 중의 비 탄소 원자는 수소, 할로, 인, 질소, 산소, 규소 및/또는 황, 보다 바람직하게

는 수소, 질소, 산소, 인 및/또는 황으로부터 선택될 수 있다. 편리한 인 함유 그룹은 포스피닐(즉, '-PR_3' 라디칼(여기서, R은 독립적으로 H 또는 하이드로카빌이다)), 포스핀산 그룹(들)(즉, '-P(=O)$(OH)_2$' 라디칼), 및 포스폰산 그룹(들)(즉, '-P(=O)$(OH)_3$' 라디칼)을 포함할 수 있다.

[0081] 가장 바람직한 유기 그룹은, 임의로 헤테로원자 함유 잔기인 옥소, 티오, 설피닐, 설포닐, 아미노, 이미노, 니트릴로 및/또는 이들의 배합물 중의 하나 이상과 배합된, 탄소 함유 잔기인 알킬, 알콕시, 알카노일, 카복시, 카보닐, 포밀 및/또는 이들의 배합물 중의 하나 이상을 포함한다. 유기 그룹은 복수(바람직하게는 2개)의 상기 탄소 함유 잔기 및/또는 헤테로원자 잔기 중의 동일 잔기에 모든 화학적으로 가능한 배합물을 포함한다(예를 들면, 알콕시 및 카보닐은 서로 직접 결합되는 경우, 알콕시카보닐 그룹이다).

[0082] 본원에서 사용된 '하이드로카보 그룹'은 유기 그룹의 서브셋이며, 하나 이상의 수소 원자 및 하나 이상의 탄소 원자로 이루어지고, 하나 이상의 포화, 불포화 및/또는 방향족 잔기를 포함할 수 있는 1가 또는 다가 잔기(임의로 하나 이상의 기타 잔기에 부착됨)이다. 하이드로카보 그룹은 다음 그룹 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 하이드로카빌 그룹은 탄화수소(예를 들면, 알킬)로부터 수소 원자를 제거함으로써 형성되는 1가 그룹을 포함한다.

[0083] 하이드로카빌렌 그룹은 탄화수소로부터 2개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 2가 그룹을 포함하고, 이의 유리 원자가는 이중 결합(예를 들면, 알킬렌)에 관여하지 않는다. 하이드로카빌리덴 그룹은 탄화수소의 동일 탄소 원자로부터 2개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 2가 그룹(이는 "R_2C="로 제시될 수 있다)을 포함하고, 이의 유리 원자가는 이중 결합(예를 들면, 알킬리덴)에 관여한다. 하이드로카빌리딘 그룹은 탄화수소의 동일 탄소 원자로부터 3개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 3가 그룹(이는 "RC≡"로 제시될 수 있음)을 포함하고, 이의 유리 원자가는 삼중 결합(예를 들면, 알킬리딘)에 관여한다. 하이드로카보 그룹은 또한 동일 잔기 내에 포화된 탄소 대 탄소 단일 결합(예를 들면, 알킬 그룹); 불포화 이중 및/또는 삼중 탄소 대 탄소 결합(예를 들면, 각각 알케닐 및 알키닐 그룹); 방향족 그룹(예를 들면, 아릴 그룹) 및/또는 이들의 배합물을 포함할 수 있고, 지시된 것들은 기타 관능성 그룹으로 치환될 수 있다.

[0084] 상기한 용어 오가노와 유사하게, 본원에 사용된 '실리코'는 하나 이상의 오가노 잔기 및/또는 수소 원자와 조합된 하나 이상의(바람직하게는 하나의) 규소 원자를 포함하는 1가 또는 다가 잔기(임의로 하나 이상의 기타 잔기에 부착됨)이다. '실릴'은 (하이드로카빌과 유사한) 1가 실코 잔기이고, '실릴렌'은 (하이드로카빌렌과 유사한) 하나 이상의 오가노 잔기 및/또는 수소 원자와 조합된 하나의 규소 원자를 포함하는 2가 실리코 잔기이다.

[0085] 본원에 사용된 '알킬' 또는 이의 등가물(예를 들면, '알크(alk)')은 경우에 따라 및 상황이 명백하게 달리 기재되지 않는 한, 임의의 기타 하이드로카보 그룹, 예를 들면, 본원에 기술된 하이드로카보 그룹(예를 들면, 이중 결합, 삼중 결합, 방향족 잔기(예를 들면, 각각 알케닐, 알키닐 및/또는 아릴) 및/또는 이들의 배합물(예를 들면, 아르알킬)을 포함함) 및 2개 이상의 잔기를 결합시키는 임의의 다가 하이드로카보 종(예를 들면, 2가 하이드로카빌렌 라디칼, 예를 들면, 알킬렌)을 포함하는 용어로 용이하게 대체될 수 있다.

[0086] 본원에 언급된 라디칼 그룹 또는 잔기(예를 들면, 치환체로서)는, 달리 기술되지 않거나 상황이 명백하게 달리 기재되지 않는 한, 다가 또는 1가 라디칼일 수 있다(예를 들면, 2개의 기타 잔기를 결합시키는 2가 하이드로카빌렌 잔기). 그러나, 본원에서 지시되는 경우, 상기한 1가 또는 다가 그룹은, 또한 임의의 치환체를 포함할 수 있다. 3개 이상의 원자의 쇄를 포함하는 그룹은 쇄가 전체적으로 또는 부분적으로 선형 또는 측쇄일 수 있고/있거나 환(스피로 및/또는 융합 환 포함함)을 형성할 수 있는 그룹을 의미한다. 특정 원자의 총 갯수는 특정 치환체에 대해 구체화되고, 예를 들면, C_{1-N}오가노는 1 내지 N개의 탄소 원자를 포함하는 오가노 잔기를 의미한다. 본원에서의 화학식에서, 잔기 중의 특정 원자에(예를 들면, 쇄 및/또는 환을 따르는 특정 위치에) 부착될 때 하나 이상의 치환체가 지시되지 않을 경우, 치환체는 H를 대체할 수 있고/있거나 치환체는 화학적으로 안정하고/하거나 효과적인 잔기 위의 임의의 이용가능한 위치에 존재할 수 있다.

[0087] 바람직하게는, 본원에 나열된 임의의 오가노 그룹은 1 내지 36개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 오가노 그룹 중의 탄소수가 1 내지 12, 특히 총괄적으로 1 내지 10, 예를 들면, 1 내지 4인 것이 특히 바람직하다.

[0088] 본원에 사용된 바와 같이, 괄호로 제공된 특성을 포함하는 화학적 용어(구체적으로 확인된 화합물에 대한 IUPAC 명칭 이외의 용어), 예를 들면, (알킬)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트 및/또는 (공)중합체는 괄호 내의 부분

이 상황이 지시됨에 따라 임의적이다는 것을 의미하며, 예를 들면, '(메트)아크릴레이트'는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 둘 다를 나타낸다.

[0089] 본원에 기술된 바와 같이 본 발명의 일부 또는 모두에서 포함하고/하거나 사용될 수 있는 특정 잔기, 종, 그룹, 반복 단위, 화합물, 올리고머, 중합체, 물질, 혼합물, 조성물 및/또는 제형은, 입체이성체(예를 들면, 에난티오머(예를 들면, E 및/또는 Z 형태), 부분입체이성체 및/또는 기하 이성체); 토오토머(예를 들면, 케토 및/또는 에놀 형태), 이형태체, 염, 쯔비터이온, 착물(예를 들면, 킬레이트, 클라드레이트, 크라운 화합물, 크립탄드/크립타드, 내포 화합물, 층간 화합물(intercalation compound), 격자간 화합물(interstitial compound), 리간드 착물, 유기금속성 착물, 비화학량론적 착물, π-부가물, 용매화물 및/또는 수화물); 동위원소적으로 치환된 형태, 중합체성 배열[예를 들면, 단독중합체 또는 공중합체, 랜덤, 그래프트 및/또는 블록 중합체, 선형 및/또는 측쇄 중합체(예를 들면, 별 및/또는 측쇄 분지된), 가교결합 및/또는 네트워크 중합체, 2가 및/또는 3가 반복 단위로부터 수득가능한 중합체, 덴드리머, 상이한 입체규칙성의 중합체(예를 들면, 아이소택틱, 신디오택틱 또는 어택틱 중합체)]; 다형태(예를 들면, 격자간 형태, 결정성 형태 및/또는 무정형 형태), 상이한 상태, 고체 용액; 및/또는 경우에 따라 이들의 배합물 및/또는 이들의 혼합물과 같은 비제한적 목록에서의 것과 같은 하나 이상의 상이한 형태로 존재할 수 있다. 본 발명은 본원에서 정의된 바와 같이 효과적인 상기한 형태 모두를 포함하고/하거나 사용한다.

[0090] 중합체

[0091] 본 발명의 추가의 측면에서, 본 발명의 (예를 들면, 화학식 1로 제시되고 본원에서 기술된 바와 같은) 하나 이상의 모노 규소 관능성 중합체 전구체(들)로부터 수득되고/되거나 수득 가능한 중합체가 제공된다.

[0092] 바람직하게는, 본 발명의 중합체성 소포제는 본 발명의 하나 이상의 모노 규소 관능성 중합체 전구체(들) 및 하나 이상의 비규소 중합체 전구체(들)로부터 수득되고/되거나 수득가능한 공중합체를 포함한다.

[0093] 바람직하게는, 비규소 관능성 중합체 전구체는 하나 이상의 활성화된 불포화 잔기(들), 보다 바람직하게는 하나 이상의 비닐 관능화된 중합체 전구체(들), 예를 들면, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트(들)를 포함한다. 이들은 이하 보다 상세히 기술된다.

[0094] 본 발명의 실리콘 개질된 중합체는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 및 오원 또는 다중-단량체 조성물 블렌드 및/또는 비실리콘 및 일관능성 실리콘 중합체 전구체(들)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0095] 편리하게는, 본 발명의 실리콘 개질된 중합체는 비닐 작용화 모노-말단 실리콘 단량체로부터 형성된 중합체, 예를 들면, 모노메타크릴옥시프로필 말단화 폴리디메틸실록산 및 본원에서 기술된 비실리콘 단량체를 갖는 모노비닐 말단화 폴리디메틸실록산을 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 중합체를 포함하는 반응성 실리콘은 바람직하게는 극소량 내지 100 중량%의 양으로 존재한다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 일관능성 반응성 실란 및/또는 실리콘 단량체, 예를 들면, (메트)아크릴화 매크로 실리콘으로부터 수득된 중합체를 약 0.1 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 20 중량%, 예를 들면, 약 1 내지 약 10 중량% 포함한다. 편리하게는, 반응성 실리콘 단량체로부터 수득되지 않은 중합체는 실질적으로 전적으로 비닐 관능화된 중합체 전구체(들), 예를 들면, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트(들)로부터 수득된다.

[0097] 본원에 사용된 바와 같이, 분자량은 달톤(Da) 또는 킬로달톤(kDa) 단위로 나타낼 수 있다. kg/mol의 단위는 또한 본원에서 중량 평균 몰 질량(1 kDa = 1 kg/mol)을 나타내는데 사용될 수 있다. 반대로 기술되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 분자량 또는 몰 질량은 중량 평균(M_w)으로 측정되거나 계산된다.

[0098] 바람직하게는, 본 발명의 중합체의 분자량은 약 5 kDa 내지 수백만 Da, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 500 kDa, 가장 바람직하게는 약 150 kDa 이하, 예를 들면, 약 100 kDa 이하이다.

[0099] 바람직하게는, 화학식 1의 중합체 전구체는 규소를 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량% 함유한다.

[0100] 아크릴레이트 공중합체 중의 실리콘화 아크릴레이트 단량체의 양은, 아크릴레이트 공중합체에 규소 약 60 중량% 이하의 상기 정량을 제공하기에 적합하다.

[0101] 공중합체에서 목적하는 농도를 달성하는데 사용될 수 있는 실리콘화 아크릴레이트 단량체의 바람직한 양은 약

0.001 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 중량%이다.

[0102] 아크릴레이트 공중합체 소포제의 분자량(중량 평균 Mw)은 광범위한 제한 내에서 가변적일 수 있고, 일반적으로 약 10 내지 약 500 kDa, 바람직하게는 약 20 내지 약 250 kDa, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 250 kDa이다. 본 출원인은, 약 250 kDa 이상(특히 500 kDa 이상)의 분자량에서, 아크릴레이트 공중합체가 다수의 탄화수소 오일에 침전되며, 오일에 미세하게 분산되는 것에 좌우되는 소포성 효능을 손실하는 경향이 있음을 밝혀내었다. 분자량이 약 10,000 Da 이하인 경우, 일반적으로 중합체는 용해되어 오일과 동일 상을 형성하는 경향이 있고, 이 경우 중합체는 소포제로서 작용할 수 없다.

[0103] 아크릴레이트 중합체 유동 개질제의 분자량(중량 평균 Mw)은 광범위한 제한 내에서 가변적일 수 있지만, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 50,000 Da, 보다 바람직하게는 약 3,000 내지 약 30,000 Da이다.

[0104] 감압성 접착제를 위한 아크릴레이트 중합체의 분자량(중량 평균 Mw)은 약 1,000 내지 약 5,000,000 Da, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 800,000 Da일 수 있다.

[0105] 본 발명의 규소 함유 아크릴레이트 공중합체 소포제는 매우 저농도에서, 즉 탄화수소 오일 1,000,000부당 약 2000부 미만, 바람직하게는 1500 ppm 미만에서 효과적이다. 공중합체 20 내지 500부가 바람직하지만, 이는 오일의 성질에 따라 가변적일 수 있고, 200 중량ppm 미만의 양이 일반적으로 충분하다.

[0106] 본 발명의 중합체는 중합체성 입자 및/또는 필름을 형성할 수 있고, 본원에 기술된 바와 같은 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0107] 본 발명의 중합체는 목적하는 용도에 따라 -75 내지 250 ℃ 범위의 T_g를 가질 수 있다.

[0108] 본 발명의 실리콘 개질된 중합체는 또한 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 기타 적합한 제형화 성분과 블렌딩될 수 있다. 이들은 UV 광 개시제(들), UV 안정제(들), 산화방지제(들), 라디칼 스캐빈저(들), 증점제(들); 기타 소포제(들); 가소제(들), 용매(들), 점착제(들), 가교결합제(들) 및 촉매(들)를 포함할 수 있다. 소포 성능을 향상시키기 위해, 고온 성능, 내구성, 유효 수명의 길이 및/또는 비용 효율성을 향상시키는 구성요소가 바람직하다.

[0109] 본 발명의 중합체는, 유기 및/또는 무기일 수 있고, 임의의 적합한 (공)단량체(들), (공)중합체(들)[단독중합체(들) 포함] 및 이들의 혼합물(이들은, 중합체 전구체 또는 각각의 중합체 전구체(들)와 결합을 형성하여 쇄 연장을 제공할 수 있고/있거나 본원에서 기술된 바와 같은 직접 결합(들)을 통해 다른 중합체 전구체 또는 각각의 중합체 전구체(들)와 가교결합할 수 있는 잔기를 포함하는)을 포함할 수 있는 하나 이상의 기타 적합한 중합체 전구체(들)에 의해 제조될 수 있다.

[0110] 본 발명의 중합체 전구체는 적합한 중합 가능한 작용기를 갖는 하나 이상의 단량체(들), 올리고머(들), 중합체(들), 이들의 혼합물 및/또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다.

[0111] 단량체는 중합될 수 있는 저분자량(예를 들면, 1,000 Da 미만)의 실질적으로 단분산성 화합물이다.

[0112] 중합체는 중합 방법에 의해 제조되는 거대 분자량(예를 들면, 수천 달톤)의 매크로분자의 다분산성 혼합물이고, 여기서 매크로분자는 다수의 소형 단위(이는 자체로 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 일 수 있다)의 반복을 포함하고, (특성이 분자 구조의 미세한 상세함에 결정적으로 좌우되지 않는 한) 하나 또는 소수의 단위의 첨가 또는 제거는 매크로분자의 특성에 대해 무시할 만한 효과를 갖는다.

[0113] 올리고머는 단량체와 중합체 사이의 중간 분자량을 갖는 분자의 다분산성 혼합물이며, 당해 분자는 하나 또는 소수의 제거가 분자의 특성을 상당히 변화시킬 수 있는 작은 다수의 단량체 단위를 포함한다.

[0114] 상황에 따라, '중합체'는 올리고머를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

[0115] 본 발명의 중합체 전구체 및/또는 본 발명에 사용된 중합체 전구체는 직접 합성에 의해 또는 (중합체성 전구체가 자체로 중합체성인 경우) 중합에 의해 제조될 수 있다. 중합 가능한 중합체가 자체로 본 발명의 중합체 전구체로서 및/또는 본 발명에 중합체 전구체로서 사용되는 경우, 이러한 중합체 전구체는 낮은 다분산도를 갖고, 보다 바람직하게는 실질적으로 단분산성이어서, 측쇄 반응, 부산물의 갯수 및/또는 당해 중합체 전구체로부터 형성된 중합체성 물질에서의 다분산도를 최소화시키는 것이 바람직하다. 중합체 전구체(들)는 상온 및 상압에서 실질적으로 비반응성일 수 있다.

[0116] 본원에 기술되는 경우를 제외하고, 본 발명의 중합체 및/또는 중합체성 중합체 전구체 및/또는 본 발명에 사용된 중합체 및/또는 중합체성 중합체 전구체는 당해 기술 분야의 숙련가에 익히 공지된 적합한 중합 방법에 의해 (공)중합될 수 있다. 적합한 방법의 예는, 열 개시; 적합한 제제의 첨가에 의한 화학적 개시; 촉매작용; 및/또는 임의의 개시제를 사용한 개시 후, 예를 들면, UV와 같은 적합한 파장에서 전자기 방사선(광-화학적 개시)의 조사에 의한 개시; 및/또는 기타 형태의 방사선, 예를 들면, 전자 빔, 알파 입자, 중성자 및/또는 기타 입자를 사용하는 조사에 의한 개시를 포함한다.

[0117] 중합체 및/또는 올리고머의 반복 단위의 치환체는, 이들이 본원에 기술된 용도로 제형화되고/되거나 도입될 수 있는 중합체 및/또는 수지와의 물질의 혼화성을 향상시키도록 선택될 수 있다. 따라서, 치환체의 크기 및 길이는 수지와의 물리적 얽힘 또는 개입을 최적화하도록 선택될 수 있거나, 이들은 경우에 따라 상기 기타 수지와 화학적으로 반응하고/하거나 가교결합할 수 있는 기타 반응성 실체를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

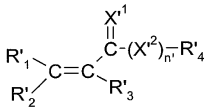
[0118] 비-실리콘 공단량체

[0119] 본 발명의 공중합체의 제조에 사용하기 위한 바람직한 비-실리콘 공중합체는 일반적으로 적용 성능 기준, 예를 들면, 목적하는 T_g, 극성, 분산능, 용해도, 성능 특성, 예를 들면, 기판 습윤성, 박리성 및 전단 강도, 점착성 및 루프, 내약품성, 혼화성, 인성 및/또는 가요성에 따라 선택된다. 목적하는 특성은 제조 대상 중합체의 최종 용도에 따른다. 바람직한 규소 비함유 중합체 전구체는 활성화된 불포화 잔기를 포함하는 것들이다.

[0120] 본 명세서 전반에 걸쳐 "활성화된 불포화 잔기"는 하나 이상의 활성화 잔기에 화학적으로 근접하게 하나 이상의 불포화 탄소 대 탄소 이중 결합을 포함하는 종을 나타내는데 사용된다. 바람직하게는 활성화 종은 적합한 친전자체 그룹에 의한 부가를 위한 에틸렌계 불포화 이중 결합을 활성화시키는 그룹을 포함한다. 편리하게는, 활성화 잔기는 옥시, 티오, (임의로 오가노 치환된) 아미노, 티오카보닐 및/또는 카보닐 그룹을 포함한다(티오카보닐 및 카보닐 그룹은 임의로 티오, 옥시 또는 (임의로 오가노 치환된) 아미노로 치환된다). 보다 편리한 활성화 잔기는 (티오)에테르, (티오)에스테르 및/또는 (티오)아미드 잔기(들)이다. 가장 편리한 "활성화된 불포화 잔기"는 하나 이상의 "하이드로카빌리데닐(티오)카보닐(티오)옥시" 및/또는 하나 이상의 "하이드로카빌리데닐(티오)카보닐(오가노)아미노" 그룹 및/또는 유사한 잔기 및/또는 유도된 잔기, 예를 들면, (메트)아크릴레이트 작용기 및/또는 이의 유도체를 포함하는 잔기를 포함하는 오가노 종을 나타내는 "불포화 에스테르 잔기"를 포함한다. "불포화 에스테르 잔기"는 임의로 임의로 치환된 일반적인 α,β-불포화 산, 에스테르 및/또는 이의 티오 유도체 및 유사체를 포함하는 이의 기타 유도체를 포함할 수 있다.

[0121] 유리한 활성화된 불포화 잔기는 화학식 Z의 잔기 및 이의 모든 적합한 이성체, 동일 종에 대한 이들의 배합물 및/또는 이들의 혼합물이다.

화학식 Z

[0122] 

[0123] 위의 화학식 Z에서

[0124] n'는 0 또는 1이고,

[0125] X'^1은 옥시 또는 티오이고,

[0126] X'^2는 옥시, 티오 또는 NR'_5(여기서, R'_5는 H 또는 임의로 치환된 오가노이다)이고,

[0127] R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4는 각각 독립적으로 H, 임의로 치환체 및/또는 임의로 치환된 오가노 그룹이다.

[0128] 본원에서 "활성화된 불포화 잔기", "불포화 에스테르 잔기" 및/또는 화학식 Z는 별개의 화학 종(예를 들면, 화합물, 이온, 유리 라디칼, 올리고머 및/또는 중합체) 및/또는 이의 일부(들)일 수 있는 것으로 이해된다. 따라서, 화학식 Z는 또한 다가(바람직하게는 2가) 라디칼일 수 있다. 따라서, n', X'^1, X'^2, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 및

R'_5에 대해 본원에 제시된 옵션은 또한 경우에 따라 상응하는 2가 또는 다가 라디칼을 포함한다.

[0129] n'가 1이고, X'^1이 O이고, X'^2가 O, S 또는 NR'_5이고, R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4가 독립적으로 H, 임의의 치환체 및 임의로 치환된 C_{1-10}하이드로카보로부터 선택되고, 여기서 존재하는 R'_5는 H 및 임의로 치환된 C_{1-10}하이드로카보로부터 선택된 화학식 Z의 잔기(이의 이성체 및 혼합물 포함함)가 더욱 유리하다.

[0130] n'가 1이고, X'^1이 O이고, X'^2가 O 또는 S이고, R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4가 독립적으로 H, 하이드록시 및/또는 임의로 치환된 C_{16}하이드로카빌인 화학식 Z의 잔기(이의 이성체 및 혼합물 포함함)가 가장 유리하다.

[0131] 구체적으로, n'는 1일 수 있고, X'^1 및 X'^2는 둘 다 O일 수 있고, R'_1, R'_2, R'_3 및 R'_4는 독립적으로 H, OH 및/또는 C_{1-4}알킬일 수 있다.

[0132] n'가 1이고, X'^1 및 X'^2가 둘 다 O인 화학식 Z의 잔기의 경우, R'_1 및 R'_2 중의 하나가 H이고 또한 R'_3이 H이면, 화학식 Z는 아크릴레이트(R'_1 및 R'_2 둘 다가 H인 경우) 및 이의 유도체(R'_1 또는 R'_2 중의 하나가 H가 아닌 경우)를 포함하는 아크릴레이트 잔기이다. 유사하게, R'_1 및 R'_2 중의 하나가 H이고 또한 R'_3이 CH_3이면, 화학식 1'는 메타크릴레이트(R'_1 및 R'_2 둘 다가 H인 경우) 및 이의 유도체(R'_1 또는 R'_2 중의 하나가 H가 아닌 경우)를 포함하는 메타크릴레이트 잔기이다. 화학식 Z의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 잔기는 본 발명의 공중합체를 제조하는데 특히 유용한 공단량체이다.

[0133] 편리하게는, 화학식 Z의 잔기는 n'가 1이고, X'^1 및 X'^2가 둘 다 O이고, R'_1 및 R'_2가 독립적으로 H, 메틸 또는 OH이고, R'_3이 H 또는 CH_3인 잔기이다.

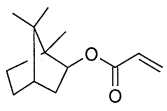
[0134] 보다 편리하게는, 화학식 Z의 잔기는 n'가 1이고, X'^1 및 X'^2가 둘 다 O이고, R'_1이 OH이고, R'_2가 CH_3이고, R'_3이 H인 잔기 및/또는 이의 토오토머(들)(예를 들면, 아세토아세톡시 관능성 종)이다.

[0135] 가장 편리한 불포화 에스테르 잔기는 $-OCO-CH=CH_2$, $-OCO-C(CH_3)=CH_2$, 아세토아세톡시, $-OCOCH=C(CH_3)(OH)$ 및 이의 모든 적합한 토오토머(들)로부터 선택된다.

[0136] 화학식 Z의 적합한 잔기, 예를 들면, 기타 반응성 잔기가 본 발명의 상황에에 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0137] 상기한 것들의 바람직한 비닐 단량체는 아크릴레이트(들) 및 메타크릴레이트이다. 본 발명의 공중합체 소포제를 형성하는데 사용되는 비규소 아크릴레이트 단량체(들)는, 알킬 라디칼의 탄소수가 1 내지 18이며 아크릴레이트 공중합체 중에 50 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있는 알킬 아크릴레이트를 하나 이상 포함할 수 있다. 이러한 알킬 아크릴레이트 단량체와 공중합할 수 있는 (상기한 비불소화 알킬 아크릴레이트 이외의) 임의의 추가의 단량체는 알킬화 스티렌, 고급 알킬(탄소수 5 내지 18) 메타크릴레이트, 고급 알킬 말레에이트 또는 푸마레이트, 및 고급 지방족 모노카복실산의 비닐 에스테르가 포함된 공중합체에 제공할 수 있다.

[0138] 본 발명의 중합체성 첨가제를 제조하는데 (공)단량체로서 사용될 수 있는 특정의 적합한 활성화 불포화 단량체의 예는 다음을 포함한다:

[0139] 아크릴산 및 이의 에스테르, 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트 및/또는 이소보닐 아크릴레이트; (
IBOA);

[0140] 메타크릴산 및 이의 에스테르, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트; 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및/또는 이소보르닐 메타크릴레이트;

[0141] 하이드록시비닐 화합물, 예를 들면, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시

에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트 및/또는 하이드록시에틸아크릴레이트;

[0142] 아미노비닐 화합물, 예를 들면, N-알킬 아미노비닐 화합물, 예를 들면, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 아크릴레이트; N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및/또는 N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트;

[0143] 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌 및/또는 α-메틸 스티렌;

[0144] 시아노 화합물, 예를 들면, 크릴로니트릴, 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드;

[0145] 비닐 산, 예를 들면, 말레산, 말레산 무수물, 크릴산 및/또는 (임의로 β-) 카복시에틸 아크릴레이트(CEA);

[0146] 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 포르말 및 비닐 부티랄;

[0147] 가교결합 단량체, 예를 들면, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 에폭실 알킬(메트)아크릴레이트, 디알릴 말레에이트 및 부틸렌 디아크릴레이트; 및 이들의 혼합물;

[0148] 비닐 에테르, 예를 들면, 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르 및 사이클로헥실 비닐 에테르;

[0149] 퍼플루오로알킬 그룹을 함유하는 단량체;

[0150] 매크로단량체, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트; 및/또는

[0151] 적합한 이들의 혼합물(예를 들면, 알케마(Arkema)에서 상표명 Nosorcryl®로 시판하는 아크릴산과 에스테르의 혼합물).

[0152] 중합

[0153] 본 발명의 추가의 측면에서, 광범위하게 본원에서 화학식 1의 하나 이상의 실리콘 관능성 중합체 전구체를 임의로 하나 이상의 기타 규소 비함유 중합체 전구체(예를 들면, 본원에 기술된 중합체 전구체)의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하는, 소포제로서 사용하기에 적합한 중합체의 제조방법이 제공된다.

[0154] 본 발명의 중합체는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 적합한 방법, 예를 들면, 중합, 축합 반응 또는 가교결합 반응에 의해 제조될 수 있다. 적합한 화학 공정은 적합한 경화 방법, 예를 들면, 열에 의한 및/또는 임의로 광개시제의 존재하의 화학 방사선(예를 들면, UV 또는 전자 빔)에 의한, 용매(들), 유액(들) 및/또는 현분산액(들) 중에서의 라디칼 중합을 포함한다. 임의로, 본 발명의 아크릴레이트 실리콘 공중합체는 유리 라디칼 촉매의 존재하에 추가로 임의로 공지된 중합 조절제를 사용하는 벌크, 유액 또는 용액 중합으로 제조할 수 있다.

[0155] 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 적합한 벌크 중합에서, 적합한 중합체 전구체 및 유리 라디칼 촉매의 혼합물을 중합이 실질적으로 완료될 때까지 적합한 온도, 예를 들면, 약 35 내지 약 180 ℃에서 진탕시킬 수 있다.

[0156] 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 적합한 에멀젼 중합에서, 적합한 유화제(예를 들면, 비누 또는 알킬 치환된 설포석시네이트)를 갖는 수용액 중의 적합한 중합체 전구체의 유액을 적합한 온도, 예를 들면, 약 25 ℃ 내지 약 물의 비점에서 중합시킬 수 있다.

[0157] 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 적합한 용액 중합에서, 적합한 중합체 전구체는 불활성 액체 및 적합한 온도, 예를 들면, 약 25 ℃ 내지 약 용액의 비점에서 촉매의 존재하에 진탕된 용액에 용해시킬 수 있다. 적합한 용매는 일반적으로 실질적으로 중성인 유기 액체, 바람직하게는 지방족, 방향족 알킬 방향족 및/또는 지환족 탄화수소(예를 들면, 헥산, 벤젠, 에틸벤젠 및/또는 사이클로헥산); 케톤(예를 들면, 메틸 에틸 케톤 및/또는 아세톤); 에스테르(예를 들면, 에틸 아세테이트 및/또는 메틸 프로피오네이트); 염소화 탄화수소(예를 들면, 사염화탄소 및/또는 클로로포름); 에테르(예를 들면, 에틸 에테르 및/또는 디옥산); 및/또는 이들의 적합한 혼합물이다.

[0158] 본 발명의 중합체가 오일에 첨가될 수 있기 때문에(특히 소포제로서 사용되는 경우), 생성되는 중합체 용액이 중합체를 반응 매질로부터 분리할 필요 없이 직접 첨가될 수 있도록, 목적하는 오일에 유해한 효과를 갖지 않는 용매 중에서 중합체를 형성하는 것이 바람직하다. 그러나, 중합 완료 후 중합체 용액이 편리하게 취급하기에는 너무 점성인 경우, 용매를 제거하고, 당해 고체 중합체를 첨가제가 첨가될 오일에 맞추어진 보다 덜 점성이고 보다 용이하게 취급되는 용액을 제공하는 농도(통상적으로 30 내지 60 중량%의 중합체)에서, 또 다른 용매에 재용해시킬 수 있다. 중합 용매를 바꾸는 기타 이유는 보다 환경 친화적이고 안전하며(예를 들면, 높은 발화점을

갖는다) 및/또는 악취가 보다 덜 나는 것을 제공하는 것일 수 있다.

[0159] 본 발명의 중합체는 중합체의 용해도를 조절하는 중합 개질제의 존재하에 중합시켜 수득할 수 있다. 이러한 개질제는 적합한 쇄 전달제, 예를 들면, 알킬 머캅탄, 예를 들면, 3급-부틸 머캅탄 및/또는 n-도데실 머캅탄; 폴리할로알칸, 예를 들면, 사염화탄소, 클로로포름 및/또는 브로모포름; 니트로알칸, 예를 들면, 니트로에탄 및/또는 2-니트로프로판; 액체 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔, 에틸벤젠, 및/또는 케로텐; 및/또는 임의의 적합한 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 사용되는 경우, 쇄 전달제는 반응 동안 사용된 용매일 수 있고/있거나 이는 외부 용매, 예를 들면, 디옥산, 아세톤, 이소프로판올, 파라핀 탄화수소 등으로서 도입될 수 있다.

[0160] 본 발명의 중합체의 제조에 사용될 수 있는 적합한 촉매는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 것들이다. 바람직한 촉매 작용은 유기 퍼옥사이드 화합물, 예를 들면, 아세틸, 벤조일, 라우로일 또는 스테아로일퍼옥사이드 및 3급 부틸 또는 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 무기 과-화합물, 예를 들면, 과산화수소, 과붕산나트륨 또는 과황산칼륨, 디아조 화합물, 예를 들면, 아조-비스-이소부티로니트릴, α,α-아조디이소부티르아미드; 및/또는 적합한 이들의 혼합물을 포함한다.

[0161] 본 발명의 중합체는, 예를 들면, 반응물이 반응이 완료될 때까지 적합한 온도, 예를 들면, 약 25 내지 약 200 ℃, 바람직하게는 약 80 내지 약 150 ℃에서 진탕되는(초기에 한번에 충전되거나, 중합 과정에서 경시적으로 부분 계량됨) 경우, 배치 중합으로 수득될 수 있다. 대안적으로 또는 또한 중합은 하나 이상의 중합체 전구체, 촉매 및/또는 조절제(들)를 제공하면서 중합체를 일정하게 제거함으로써 연속적일 수 있다. 배치식으로 작동되는 경우, 일반적으로 용매 및 미반응된 출발 물질을 증류시킴으로써, 중합체성 반응 생성물을 반응 혼합물로부터 분리한다. 그러나, 주지한 바와 같이, 용매 중의 중합체 용액으로서의 반응 혼합물이 탄화수소 오일에 첨가제로서 직접 사용되는 경우에는 분리할 필요가 없을 수 있다.

[0162] 유체 제형 (예를 들면, 오일)

[0163] 본 발명의 기타 측면에서, 광범위하게 본원에 기술된 본 발명의 하나 이상의 중합체의 유효량을 포함하는 내소포성 중합체가 제공된다.

[0164] 본 발명의 소포제가 첨가되는 조성물은 일반적으로 유체, 보다 유용하게는 액체, 예를 들면, 윤활제 및/또는 오일이다. 비제한적인 예로서, 본 발명의 소포제가 가장 유용하게 첨가될 수 있는 적합한 유체의 일부 예가 아래에 예시되지만, 기타 적합한 유체가 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이 사용될 수 있다.

[0165] (바람직하게는) 본 발명의 아크릴레이트 중합체 소포성 첨가제 중의 실리콘은, 탄화수소 오일의 내발포성을 상당히 향상시킨다. 이러한 실리콘은 중합된 실리콘 아크릴레이트의 존재하에 아크릴레이트 중합체의 단량체 성분으로서 제공된다. 아크릴레이트 공중합체 중의 이러한 결합된 실리콘의 양은, 제형에서와 같이 발포성을 억제하는 정도에 영향을 미칠 것이다. 따라서, 소포량은 본 발명의 중합체 및 이를 탄화수소 오일에 분산시키는 방법에 따라 가변적일 것이다.

[0166] 아크릴레이트 공중합체 소포제의 총량을 기준으로 하여, 규소(Si) 약 15 중량% 이하의 정량(0 초과)이 대부분의 탄화수소 오일에 대해 일반적으로 적합하다. 바람직하게는 중합체성 소포제 중의 Si 양은 약 0.10 내지 약 5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.20 내지 약 2 중량%이다.

[0167] 중유 및 발포체 유도 보조제 함유 오일은, 발포성이 덜한 기유(base oil)에서보다 본 발명의 중합체를 더 많이 필요로 한다. 본 발명의 중합체성 소포제는 탄화수소 용매 중의 용액으로서 탄화수소 오일에 첨가될 수 있다.

[0168] 본 발명의 중합체의 발포성 억제 효과는, 소포제가 단지 매우 소량으로 유체에 존재할 때 이들이 첨가되는 유체(예를 들면, 탄화수소 오일) 중의 기타 보조제의 존재에 의해서는 현저하게 영향받지 않는다. 예를 들면, 오일에 매우 산성이거나 매우 염기성인 보조제의 사용은, 본 발명의 소포제 첨가제의 성능에 실질적으로 영향을 미치지 않는다. 본 발명의 소포제를 함유하는 탄화수소 오일의 조성물은, 오랜 시간 동안 및 사용 동안 유체에 적용되는 조건 동안 열 및 압력에 적용되는 경우, 저장 안정성이 있다.

[0169] 본 발명의 중합체를 발포 억제량으로 혼입함으로써 실질적으로 내발포성으로 된 유체로는, 탄화수소 오일, 예를 들면, 점도가 가변적인 합성 또는 석유 스톡; 내부 연소 엔진 및 모터용 윤활유; 디젤 연료; 윤활제 및 압력 전달 매질, 공업용 윤활제, 공정유, 유압 작동유, 터빈 오일, 스핀들 오일, 저널 베어링 오일, 공기 기계 윤활제, 합성 윤활제, 금속 작동 유체, 생분해성 오일, 자동차 엔진 오일, 기어 오일, 자동 변속기유, 산업용 유압 오일 및 내구성이 강한 크랭크실 오일, 용매형 액체 피복물, 수인성 액체 피복물 및/또는 기타 적합한 유체와 같은

것들 및/또는 적합한 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 당해 유체는 임의 형태의 합성 및/또는 천연 탄화수소, 예를 들면, 파라핀계, 나프텐계, 방향족 및/또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 바람직한 유체는 또한 본 발명의 중합체성 소포제를 포함하는 고온에서 구동부(moving part)(예를 들면, 엔진 및/또는 변속기)를 윤활시키는데 적합한 탄화수소 오일이다.

[0170] 총론

[0171] 일반적으로 본원에 사용된 바와 같이, (예를 들면, 본 발명의 및/또는 경우에 따라 본원에 기술된 방법, 용도, 방법, 적용, 제조, 생성물, 물질, 제형, 화합물, 단량체, 올리고머, 중합체 전구체 및/또는 중합체에 대한 참조로) '유효한', '허용되는', '활성' 및/또는 '적합한'은, 달리 기재되지 않는 한, 올바른 방식으로 사용되거나 올바른 양으로 첨가되는 경우 본원에 기술된 바와 같이 유용성이 되도록 이들이 첨가되고/되거나 혼입되는 것에 요구되는 특성을 제공하는 본 발명의 특징을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이러한 유용성은, 예를 들면, 물질이 상기한 용도에 필요한 특성을 가질 경우 직접적일 수 있고/있거나, 예를 들면, 물질이 직접적 유용성을 갖는 기타 물질을 제조하는데 합성 중간체 및/또는 진단 도구로서의 용도를 가질 경우 간접적일 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 이들 용어는 또한, 관능성 그룹이, 유효하고 허용되는 활성의 및/또는 적합한 최종 생성물을 생성하는 것에 적합하다는 것을 나타낸다. 본 발명에서, 목적하는 유용성은 발포체를 억제하고, 유효한 특성 및 이의 양은 발포체를 억제하는 것들이다. 본 발명의 조성물에서, 달리 기재되지 않는 한, "유효한" 등은 발포체를 억제하기에 충분한 양을 의미한다.

[0172] 본 발명의 또 하나의 추가의 측면에서, 조성물 중의 발포체를 억제할 목적의 본 발명의 중합체 및/또는 중합체 전구체의 용도를 제공한다.

[0173] 본 발명의 기타 추가의 측면에서, 본 발명의 하나 이상의 중합체 및/또는 중합체 전구체를 첨가하는 단계를 포함하는, 조성물 중의 발포체를 억제하는 방법이 제공된다.

[0174] 본 발명의 소포제는 단독으로 및/또는 기타 공지된 소포제, 예를 들면, 미국 특허 제6,391,984호 및/또는 제6,667,373호에 기술된 것들과 병용하여 사용될 수 있다.

[0175] 본 발명의 기타 측면 및 양태는 본원의 청구의 범위 및 도면에 기술되고, 전문이 본원에 참조로 인용된 2006년 8월 28일자로 출원된 우선권 출원 제USSN 60/840,440호에 기술된다.

실 시 예

[0176] 본 발명은 본 발명을 제한하지 않는 하기 예시적 실시예에서 추가로 기술된다. 퍼센트는 달리 기재되지 않는 한 중량 기준이다.

[0177] 실시예 1

[0178] (5 % 디비닐-말단화 폴리디메틸실록산을 갖는 소포제):

[0179] 당해 실시예는 용매 중의 라디칼 중합에 의한 디비닐-말단화 폴리디메틸실록산의 제조방법을 예시한다.

[0180] 오버헤드 진탕기 및 2개의 지연 공급 펌프가 장착된 2000 ml 유리 비이커에 초기에 용매 에틸 아세테이트(60 g) 및 이소-프로판올(40 g)을 충전시킨다. 개시제 혼합물(에틸 아세테이트(30 g), 이소-프로판올(20 g), 2,2'-아조비스(2-메톨프로판에이트릴)(2.26 g)) 및 단량체 혼합물(에틸 아크릴레이트(161 g), 2-에틸헥실 아크릴레이트(376 g) 및 디비닐-말단화 폴리디메틸실록산(28 g))을 5시간 동안 반응기에 서서히 첨가한 후, 반응기를 82 ℃로 가열한다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 추가로 2시간 동안 반응시키고, 65 ℃로 냉각시킨 다음, 25 ㎛ 필터를 통해 여과시켜, 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC로 측정한 중량 평균 분자량이 88,500 Da인 중합체를 수집한다.

[0181] 실시예 2

[0182] (2 % 디비닐-말단화 폴리디메틸실록산을 갖는 소포제):

[0183] 중합체는 실시예 1과 유사하게 제조하고, 여기서 반응성 실리콘의 양은 2 중량%이다(실시예 1의 5 중량%에 비해). GPC에 의해 측정된 수득된 중합체의 중량 평균 분자량은 74,300 Da이다.

[0184] 유체 제조

[0185] 실시예 1 및 2와 같이 상기 제조된 소포제를 각종 제형에 첨가하고, 이들의 소포 성능을 시험했다. 비교용으로서, 소포제가 없는 동일 제형의 대조군을 각각의 경우에 시험했다(대조군). 도 1 및 2에서, 상표명 PC-1644로 시판되는, 실리콘 없이 통상의 아크릴레이트 소포제를 갖는 추가의 비교용 제형(화합물 A)을 시험했다. 도 3 및 4에서, 비교용으로 첨가된 통상의 비실리콘 아크릴레이트 소포제는 상표명 PC-2244으로 시판되는 것이다(화합물 B).

[0186] 첨가되는 경우, 소포제는 제형에 100 ppm의 농도로 제공했다.

[0187] 본원의 실시예 1 및 2와 유사한 샘플 및 대조군 및 화합물 A 또는 B의 소포 성능을 비교하는 데이터를 도 1, 2, 3 및 4에 제시하고, 여기서,

[0188] 도 1은 자동 변속기유(ATF)의 시험 데이터를 비교하고,

[0189] 도 2는 노화된 기어 오일에서의 소포성을 비교하고,

[0190] 도 3은 표준 시험 서열 IV(150 ℃)하에 합성 기어 오일에서의 고온 소포 성능을 나타내고,

[0191] 도 4는 합성 오일에서의 소포 성능을 나타낸다.

[0192] 본원에서 및 도면에서 시험 서열 1 내지 IV에서 사용되고 확인된 상이한 시험 방법은 공지된 ASTM 방법 D 893 및 D 6082이다.

[0193] 실시예 3

[0194] (3 % 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란을 갖는 소포제):

[0195] 당해 실시예는 용매 중의 라디칼 중합으로 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란을 제조하는 방법을 예시한다.

[0196] 오버헤드 진탕기 및 2개의 지연 공급 펌프가 장착된 2000 ml 유리 비이커에 초기에 에틸 아세테이트(102.6 g) 및 이소프로판올(25.7 g)을 충전시킨다. 아조비스이소부틸니트릴(5.17 g), 에틸 아세테이트(60.3 g), 이소프로판올(15.0 g), 에틸 아크릴레이트(235.07 g), 2-에틸헥실 아크릴레이트(537.10 g) 및 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란)(16.51 g)의 혼합물을 반응기에 점차적으로 첨가한 후 반응기를 환류 가열시킨다. 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 반응시키고, 용매, 잔류성 단량체 및 개시로부터의 기타 부산물을 증류 제거시켰다. 생성되는 혼합물을 65 ℃로 냉각시킨 다음, 25 ㎛ 필터를 통해 여과시켜 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC로 측정된 중량 평균 분자량이 69,200 Da인 무색의 점성 중합체를 수집한다. GC/MS에 의한 분석은 단지 실란 잔기 500 ppm이 최종 생성물에 잔류하기 때문에, 거의 모든 반응성 실란이 중합체로 중합되었음을 나타낸다.

[0197] 유동/균전제

[0198] 실시예 4

[0199] (5 % 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란을 갖는 유동 개질제):

[0200] 당해 실시예는 용매 중의 라디칼 중합에 의해 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란을 제조하는 방법을 예시한다.

[0201] 오버헤드 진탕기 및 2개의 지연 공급 펌프가 장착된 2000 ml 유리 반응기에 초기에 용매 Isopar L(162.2 g)을 충전시킨 다음, 162 ℃로 가열시킨다. 개시제 혼합물(Lupersol 533 M75(4.84 g) 및 Isopar L(31.94.9 g)) 및 단량체 혼합물(에틸 아크릴레이트(87.41 g), 2-에틸헥실 아크릴레이트(495.32 g), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(53.58 g) 및 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란)(33.49 g))을 반응기에 5시간 동안 서서히 첨

가한다. 반응 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응시키고, 용매, 잔류성 단량체 및 개시로부터의 기타 부산물을 증류 제거했다. 생성되는 혼합물을 65 ℃로 냉각시킨 다음, 25 ㎛ 필터를 통해 여과시켜 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC로 측정된 중량 평균 분자량이 8,300 Da인 무색의 점성 중합체를 수집한다. GC/MS에 의한 분석은 단지 실란 잔기 500 ppm이 최종 생성물에 잔류하기 때문에, 거의 모든 반응성 실란이 중합체로 중합되었음을 나타낸다.

[0202] 실시예 5

[0203] 중합체는 실시예 4와 유사하게 제조했고, 여기서 디비닐-말단화 폴리디메틸실록산(실시예 4의 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란과 비교)이 사용되었다. 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC로 측정된 중량 평균 분자량은 9,390 Da이다.

[0204] 실시예 6

[0205] 중합체는 실시예 5와 유사하게 제조했고, 여기서 다량의 개시제가 사용되었다. 표준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC로 측정된 중량 평균 분자량은 6,420 Da이다.

[0206] 액체 피복 시험

[0207] 제조법:

[0208] Epicure 3115-X-70 16.7 % Resolution 폴리아미드 경화제

[0209] Epon 1001-CX-75 27.9 % Resolution -OH 관능기를 갖는

[0210] 에폭시 수지

[0211] Cymel U-216-8 1.7 % Cytec 가교결합제

[0212] n-부탄올 2.3 % 용매

[0213] 크실렌 22.1 % 용매

[0214] PM 아세테이트 29.3 % 용매

[0215] 균전제 0.035 % 유동/균전 조제

[0216] 유동 개질제를 크실렌 중의 10 % 용액 속에서 절단했다. 자동 분무 장치를 사용하여 도포를 수행했다. 15분의 발화 시간 후, 121 ℃에서 10분 동안 경화시켰다. 필름 두께를 Elcometer 256(제조원: Elcometer)로 시험했다. Micro-Tri-gloss(제조원: Byk Gardner)가 20 ℃ 및 60 ℃ 광택도 데이터를 제공했다. DOI 및 외피는 Appearmax(제조원: Analytical Measurement Technology)로 측정했다.

	샘플		DFTmils	20° 광택도	60° 광택도		DOI	Si의 외피 형태
[0218]	블랭크	1.14	103.4	103.8	47.9	2.7	-	
[0219]	Modaflow 2100		1.09	102.1	103.5	87.3	6.8	-
[0220]	실시예 1		1.07	103.9	103.3	92.3	8.4	실란
[0221]	실시예 2		1.06	104.4	103.7	91.8	8.9	실란
[0222]	실시예 3		1.04	103.1	103.7	90.6	8.2	실란
[0223]	실시예 4		1.08	103.9	103.9	92.5	8.9	이관능성 PDMS

[0224] PSA

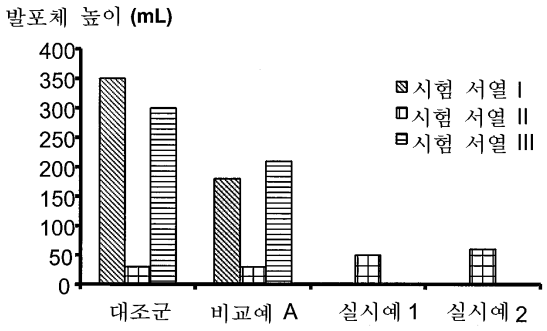
[0225] 본원에 예시된 것과 유사한 중합체를 유용한 특성을 갖는 PSA로 제형화할 수 있다. 제형의 예는 하기 제시한다.

[0226] 실시예 7 아크릴 공중합체계 클리어코트

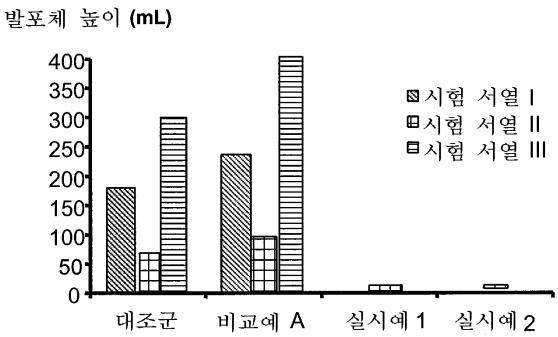
[0227] 성분	양(중량%)	공급원
[0228] Viacryl VSC 5754/60 SNABAC	78.02 %	Cytec Industries
[0229] Cymel 327/90% g	17.14 %	Cytec Industries
[0230] 메톡시프로필아세테이트	0.69 %	
[0231] 부틸 글리콜아세테이트	1.04 %	
[0232] 부틸 아세테이트	3.11 %	

도면

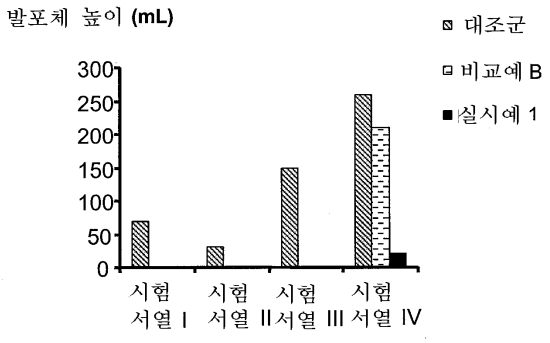
도면1



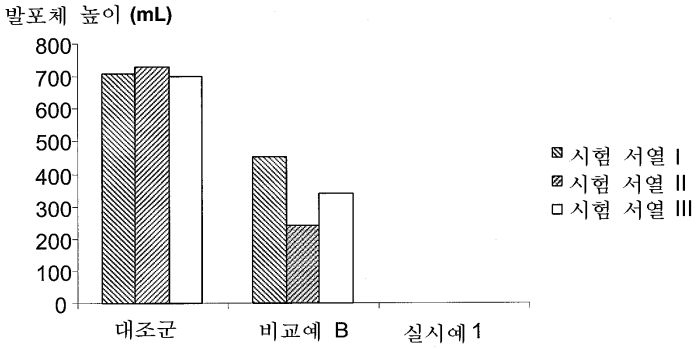
도면2



도면3


발포체 높이 (mL)
300
250
200
150
100
50
0
시험 서열 I
시험 서열 II
시험 서열 III
시험 서열 IV
대조군
비교예 B
실시예 1

도면4


발포체 높이 (mL)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
대조군
비교예 B
실시예 1
시험 서열 I
시험 서열 II
시험 서열 III