



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 49/00 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
C09J 175/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0053266
(43) 공개일자 2007년05월23일

(21) 출원번호 10-2007-7006094

(22) 출원일자 2007년03월16일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/029408

(87) 국제공개번호 WO 2006/023652

국제출원일자 2005년08월18일

국제공개일자 2006년03월02일

(30) 우선권주장 10/922,091 2004년08월19일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 코체, 스티븐 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터
한센, 리차드 지.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터
서노하우스, 제프리, 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 폴리디아세틸렌 중합체 블렌드

(57) 요약

본 발명은 디아세틸렌 분질을 포함하는 중합체 블렌드 조성물을 제공한다. 디아세틸렌 분질을 함유하는 중합체는, 중합체 또는 첨가제와 같은 다른 물질과 블렌딩되어도 자극, 예컨대 열, 분석물 또는 특정 환경 요인에 대한 노출에 반응하여 비색 지시(colorimetric indication)가 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

2개 이상의 디아세틸렌 분절을 포함하는 발색성 공중합체, 및
하나 이상의 기능적 특성을 갖는 첨가제
를 포함하며, 디아세틸렌-함유 공중합체의 발색 특성 및 첨가제의 기능적 특성을 나타내는 중합체 블렌드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 첨가제가 점착부여제인 중합체 블렌드.

청구항 3.

제1항에 있어서, 첨가제가 중합체인 중합체 블렌드.

청구항 4.

제1항에 있어서, 발색 특성이 가역적인 중합체 블렌드.

청구항 5.

제4항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 우레탄 결합에 의해 결합되어 있는 중합체 블렌드.

청구항 6.

제4항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 에스테르 결합에 의해 결합되어 있는 중합체 블렌드.

청구항 7.

제4항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 아미드 결합에 의해 결합되어 있는 중합체 블렌드.

청구항 8.

제1항에 있어서, 기능적 특성이 첨가제의 점착 특성인 중합체 블렌드.

청구항 9.

제8항에 있어서, 점착 특성이 인장 강도, 점착력, 박리 강도 및 응집 강도로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 블렌드.

청구항 10.

2개 이상의 디아세틸렌 분절;

결합 분절; 및

하나 이상의 반응성 에멀전화 분절

을 포함하는 발색성 공중합체.

청구항 11.

제10항의 발색성 공중합체, 및 하나 이상의 기능적 특성을 갖는 첨가제를 포함하며, 디아세틸렌-함유 공중합체의 발색 특성 및 첨가제의 기능적 특성을 나타내는 중합체 블렌드.

청구항 12.

제11항에 있어서, 첨가제가 점착부여제인 중합체 블렌드.

청구항 13.

제11항에 있어서, 첨가제가 중합체인 중합체 블렌드.

청구항 14.

제11항에 있어서, 발색 특성이 가역적인 중합체 블렌드.

청구항 15.

제10항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 우레탄 결합에 의해 결합되어 있는 중합체 블렌드.

청구항 16.

제10항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 에스테르 결합에 의해 결합되어 있는 공중합체.

청구항 17.

제10항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 아미드 결합에 의해 결합되어 있는 공중합체.

청구항 18.

제11항에 있어서, 기능적 특성이 첨가제의 점착 특성인 중합체 블렌드.

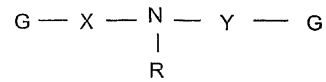
청구항 19.

제18항에 있어서, 접착 특성이 인장 강도, 접착력, 박리 강도 및 응집 강도로 이루어진 균으로부터 선택되는 중합체 블렌드.

청구항 20.

제10항에 있어서, 반응성 에멀전화 분질이 하기 화학식 V로 표시되는 반응성 에멀전화 화합물로부터 형성된 중합체 블렌드.

<화학식 V>



식 중,

G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 균으로부터 선택되고;

X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며;

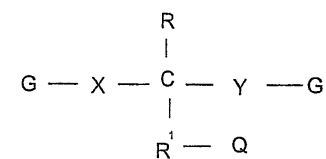
X 및 Y는 각각 독립적으로, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되고;

R은 수소, 또는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합일 수 있다.

청구항 21.

제10항에 있어서, 반응성 에멀전화 분질이 하기 화학식 IV로 표시되는 반응성 에멀전화 화합물로부터 형성된 공중합체.

<화학식 IV>



식 중,

G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 균으로부터 선택되고;

Q는 COO⁻ 및 SO₃⁻로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성할 수 있는 기이며;

X, Y 및 R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있고;

X, Y, R 및 R¹은 독립적으로, 반응성 관능기를 갖지 않고 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되며;

R은 수소일 수 있고;

R¹은 Q가 COO⁻ 및 SO₃⁻인 경우 임의적이다.

청구항 22.

제10항에 있어서, 디아세틸렌 분절이 하기 화학식의 일반적 구조를 포함하는 공중합체.



식 중, n은 1 내지 9이다.

청구항 23.

제15항에 있어서, 디아세틸렌 분절 사이의 결합의 80% 이상이 우레탄 및 우레아 결합인 중합체 블렌드.

청구항 24.

제23항에 있어서, 디아세틸렌 분절 사이의 결합의 95% 이상이 우레탄 및 우레아 결합인 중합체 블렌드.

청구항 25.

제10항의 공중합체를 포함하는 감압성 접착제.

청구항 26.

제11항의 중합체 블렌드를 포함하는 감압성 접착제.

청구항 27.

제26항에 있어서, 외부 자극에 노출시 발색성 반응을 나타내는 감압성 접착제.

청구항 28.

제10항에 있어서, 수 분산성인 공중합체.

명세서

배경기술

폴리디아세틸렌 분절을 포함하는 중합체 조성물은 다양한 용도로 사용된다. 디아세틸렌은 전형적으로 무색이고, 열적으로 또는 화학선에 의해 부가중합된다. 중합이 진행됨에 따라, 이들 화합물에서는 청색 또는 보라색으로의 대조되는 색 변화가 일어난다. 폴리디아세틸렌은, 열, 물리적 응력 또는 용매 또는 반대이온의 변화와 같은 외부 자극에 노출시 평면 주쇄 형태의 뒤틀림에 의해 발생하는 추가의 색 변화를 나타낸다. 폴리디아세틸렌 어셈블리는 문헌 [Mino, et al., Langmuir, Vol.

8, p. 594, 1992]; [Chance, et al., Journal of Chemistry and Physics, Vol. 71, 206, 1979]; [Shibutag, Thin Solid Films, Vol. 179, p. 433, 1989]; [Kaneko, et al., Thin Solid Films, Vol. 210, 548, 1992] 및 미국 특허 제5,672,465호에 기재된 바와 같이, 공액 주쇄내의 형태 변화로 인한 온도 증가 또는 pH 변화에 의해 색이 청색으로부터 적색으로 변하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 부류의 화합물의 사용에 대해서는, 미국 특허 제5,622,872호 및 국제 특허 출원 공개 제 WO 02/00920호에서 논의된 바와 같이 생색소 지시제로서의 사용이 공지되어 있다.

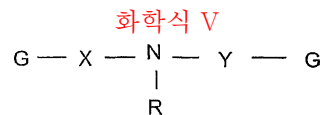
단량체 디아세틸렌의 중합 이외에도, 디아세틸렌 관능기가 중합체 주쇄의 반복 구조 중으로 도입될 수 있는 것으로 입증되었다. 이들 유형의 중합체는 UV 방사선에 노광시 고체상 가교-중합되어 폴리디아세틸렌 사슬을 형성한다. 이들 물질은 초기 중합체의 주쇄 구조내의 디아세틸렌 단위의 조직적인 중합으로 인해 거대단량체라고 지칭되어 왔다. 이관능성 단량체 중 하나가 디아세틸렌기를 함유하는 적절한 이관능성 단량체들이 함께 결합되어 형성된, 중합체 주쇄의 반복 구조 중에 반응성 디아세틸렌 관능기를 함유하는 중합체의 예로는, 미국 특허 제4,215,208호 및 동 제4,242,440호에 기재된 디아세틸렌-우레탄 공중합체; 미국 특허 제4,721,769호에 기재된, 디이소시아네이트가 엘라스토머 예비중합체와 반응되고 디아세틸렌에 의해 사슬 연장되어 형성된 분절화된 공중합체; 미국 특허 제4,767,826호에 기재된 바와 같은, 연질 분절 (폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리디엔, 폴리디메틸실록산) 및 디아세틸렌-함유 경질 분절 (폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레아)를 갖는 선형 블럭 공중합체; 및 미국 특허 제4,849,500호 및 동 제4,916,211호에 기재된 바와 같은 폴리아미드-디아세틸렌 공중합체가 포함된다.

<발명의 요약>

본 발명은 2개 이상의 디아세틸렌 분절을 포함하는 발색성 공중합체, 및 하나 이상의 기능적 특성을 갖는 첨가제를 포함하며, 디아세틸렌-함유 공중합체의 발색 특성 및 첨가제의 기능적 특성을 나타내는 중합체 블렌드 조성물, 및 상기 조성물의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 첨가제로는, 가소제, 점착부여제 및/또는 엘라스토머와 같은 중합체 첨가제가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

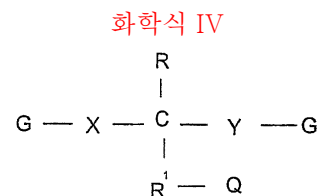
또한, 2개 이상의 디아세틸렌 분절, 결합 분절, 및 하나 이상의 반응성 에멀전화 분절을 포함하는 발색성 공중합체가 제공된다. 하나 이상의 반응성 에멀전화 분절을 갖는 발색성 공중합체, 및 하나 이상의 기능적 특성을 갖는 첨가제를 포함하는 중합체 블렌드가 제공된다.

일 실시양태에서, 반응성 에멀전화 분절은 하기 화학식 V로 표시되는 반응성 에멀전화 화합물로부터 형성된다.



식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고; X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며; X 및 Y는 각각 독립적으로, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되고; R은 수소, 또는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼일 수 있다.

또다른 실시양태에서, 반응성 에멀전화 분절은 하기 화학식 IV로 표시되는 반응성 에멀전화 화합물로부터 형성된다.



식 중, G는 OH, NHR 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택되고; Q는 COO⁻ 및 SO₃⁻로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성할 수 있는 기이며; X, Y 및 R¹은 동일하거나 상이할 수 있고; X, Y, R 및 R¹은 독립적으로, 반응성 관능기를 갖지 않고 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼 및 이들의 조합으로부터 선택되며; R은 수소일 수 있고; R¹은 Q가 COO⁻ 및 SO₃⁻인 경우 임의적이다.

본원에 사용된, 영문 "a", "an" 및 "the", "하나 이상의" ("at least one" 및 "one or more")은 상호교환가능하게 사용된다. 또한 본원에서, 끝값에 의해 수치 범위를 언급한 것은 그 범위내에 포함된 모든 숫자들을 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5에는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등이 포함된다).

상기 본 발명의 요약은 본 발명의 개시된 각각의 실시양태 또는 모든 실행을 기재하는 것으로 의도된 것은 아니다. 하기에 서 예시적 실시양태를 보다 구체적으로 예시하여 기재한다.

발명의 상세한 설명

<발명의 예시적 실시양태의 상세한 설명>

본 발명은 디아세틸렌 분절을 포함하는 중합체 블렌드 조성물을 제공한다. 특히, 본 발명은 중합체 또는 첨가제와 같은 다른 물질과 블렌딩되어도 자극, 예컨대 열, 분석물 또는 특정 환경 요인에 대한 노출에 반응하여 비색 지시(colorimetric indication)가 가능한 중합체 네트워크를 제공하는 디아세틸렌 분절을 함유하는 중합체에 관한 것이다.

디아세틸렌 분절은 자가-어셈블리되어 정렬된 어셈블리를 형성하며, 이것은 예를 들어 UV 또는 가시 영역의 전자기 스펙트럼내의 전자기선과 같은 임의의 화학선을 이용하여 중합될 수 있다. 디아세틸렌 분절이 정렬된 어셈블리로 자가-어셈블리되는 능력은 중합이 위상화학적으로(topochemically) 진행되도록 한다. 디아세틸렌의 자가-어셈블리는 대부분 두가지 요인, 즉 디아세틸렌 출발 물질의 분자 구조 및 공중합체 분절의 특성에 따라 달라진다. 본 발명의 디아세틸렌 출발 물질은, 디아세틸렌 분자에 대한 "엔지니어링된(engineered)" 분자간 친화력을 제공하여 정렬된 어셈블리로 응집되도록 함으로써, 그의 자가-어셈블리 능력을 향상시키는 것 뿐만 아니라 이를 조정하는 분자 구조를 갖도록 고안된다. 디아세틸렌 물질에 대한 공중합체 분절의 일례는 디아세틸렌의 정렬된 어셈블리 형성을 위한 수소 결합 템플레이트를 제공함으로써 디아세틸렌의 자가-어셈블리에 기여하는 폴리우레탄 중합체 시스템이다.

디아세틸렌-함유 중합체는 공중합체가 분자 수준에서 정렬된 형상으로 자가-어셈블리되는 경향성에 기초하여 발색을 나타내는 것으로 여겨진다. 결과적으로, 중합체 주쇄내에 함유된 디아세틸렌 잔기는 디아세틸렌 관능기를 가로질러 가교가 일어날 수 있을 정도로 정렬되어, 공액 네트워크를 형성한다. 그에 따라 관찰되는 발색은 특정 시스템에 존재하는 공액 정도에 대한 직접적 지표가 될 수 있다. 중합체 네트워크내의 가교된 디아세틸렌은 많은 용도에서 바람직한 두가지 중요한 특성, 즉 1) 향상된 일체성 및 2) 발색을 제공한다.

디아세틸렌 성분의 중합은, 가시 스펙트럼, 즉 400 nm 내지 600 nm 사이의 파장에서, 형태 및 외부 요인에 대한 노출에 따라 채도(C*)에 의해 측정된 강도 및 색조 각도(h°)에 의해 측정된 색조가 달라지는 색을 갖는 중합 반응 생성물을 제공한다. L*, C* 및 h°는 관찰된 색을 정량화하고 로트간 컨시스턴시(lot to lot consistency)를 모니터링하는 데 흔히 사용되는 척도이다. L*은 0 (또는 순흑) 내지 100 (또는 순백)의 스케일을 갖는 색의 밝기이다. C* (채도)는 특정 색조 또는 관찰된 색의 강도의 척도 또는 포화도이다. 또한, 채도는 보다 공식적으로는 유채색이 동일한 값의 무채색(회색)으로부터 떨어져 있는 거리로서 정의할 수 있다. 채도 스케일은 0에서 시작하나, 임의의 한계는 없다. C*값이 증가할수록, 상대적인 포화도 또한 증가한다. 채도는 특정 색이 얼마나 존재하는지에 대한 척도에서 양으로서의 최선의 아이디어일 수 있다. 색조(h°)는 나타난 색의 색조 각도를 나타내고 0°내지 360°의 범위이다.

디아세틸렌 성분을 함유하는 중합체는 가역적인 색 변화 및/또는 3가지 상태의 색 변화를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 중합 후에 생성된 청색상 중합체 네트워크는 열에 대한 노출, 용매 또는 반대이온의 변화 또는 물리적 응력에 의해 적색빛 오렌지색 상태로 색이 변할 수 있다. 이어서, 상기 적색빛 오렌지색 중합체 네트워크는 추가의 열에 대한 노출, 용매 또는 반대이온의 변화 또는 물리적 응력에 의해 황색빛 오렌지색 상태로 색이 변할 수 있다. 추가로, 본원에 개시된 중합체 네트워크는 이들 적색빛 오렌지색과 황색빛 오렌지색 상태에서 가역적 방식으로 순환될 수 있다.

폴리디아세틸렌-함유 중합체가, 예를 들어 자외선광, 물리적 응력, 용매의 변화 및 반대이온의 변화를 비롯한 다양한 요소에 대한 노출에 의해 가시색이 변화되는 능력은, 이들 중합체가 각종 감지 장치의 제조에 대한 이상적인 후보물질이 되도록 한다. 이러한 감지 장치에는 용액 중의 또는 고체 상태의 디아세틸렌-함유 중합체를 사용할 수 있다.

소정의 감지 용도를 위한 디아세틸렌 중합체의 구조적 요건은 전형적으로 용도 특이적이다. 전체 사슬 길이, 용해도, 극성, 결정성 및 추가의 분자 개질을 위한 관능기의 존재와 같은 특성들은 모두, 유용한 감지 물질로서 작용하는 디아세틸렌-함유 중합체의 능력을 협동적으로 결정한다.

디아세틸렌 화합물은 중합이 진행됨에 따라 청색 또는 보라색과 같은 색을 발하는 폴리디아세틸렌-함유 중합체로 용이하게 효과적으로 중합될 수 있다. 폴리디아세틸렌-함유 중합체는 추가로, 열, 용매 또는 반대이온의 변화, 또는 가능하다면 물리적 응력과 같은 외부 자극에 반응하여 요망되는 색 변화를 일으킬 수 있다.

폴리디아세틸렌-함유 중합체의 발색 및 자극에 대한 폴리디아세틸렌-함유 중합체의 2차 색 반응은 모두, 부분적으로 분자 수준의 시스템의 고유의 자가-어셈블리 또는 정렬 정도의 함수이다. 요망되는 자가-어셈블리 수준은 폴리우레탄과 같은 공중합체 분질의 수소 결합에 의해 향상될 수 있다. 정렬을 유도하지 않는 중합체 시스템, 예컨대 자발적 어셈블리를 위한 수소 결합 부위가 결핍된 물질은 자가-어셈블리 관점에서 덜 바람직하다.

본 발명은 발생 특성을 보유하는 폴리디아세틸렌-함유 중합체와 다른 물질과의 블렌드를 제공한다. 폴리디아세틸렌-함유 중합체를 다른 물질과 블렌딩하여 요망되는 용도의 목적을 충족시키는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 중합체 블렌드는 디아세틸렌-함유 중합체의 발색 특성을 보유하면서 첨가제의 기능적 특성을 함유한다. 본원에 사용된 용어 "기능적 특성"은 레올로지 특성 (예를 들어, 점탄성, 탄성), 기계적 특성 (예를 들어, 강성, 경도), 열적 특성 및 접착 특성 (예를 들어, 전단 강도, 접착력)과 같은 첨가제의 물성을 의미한다. 예를 들어, 디아세틸렌-함유 중합체를 접착부여제 및/또는 아크릴 중합체와 블렌딩하여 외부 자극에 대한 발색성 반응을 갖는 감압성 접착제를 형성할 수 있다. 디아세틸렌-함유 중합체 및 첨가된 물질 양쪽 모두의 선택에 따라, 생성된 블렌드의 발색이 영향받을 수 있다. 본 발명의 중합체 블렌드를, 화학 분야에서 특정 탄화수소기를 지칭하는 용어로 이해되는 특정 용어를 들어 하기에서 추가로 설명한다. 본 명세서 전반에 걸쳐 이들의 중합체 형태를 지칭하기도 한다. 이 경우, 해당하는 탄화수소기의 명칭 앞에 접두어 "폴리"를 삽입한다.

달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용된 탄화수소기는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 산소, 질소, 황 또는 할로겐 원자) 뿐만 아니라 관능기 (예를 들어, 옥심, 에스테르, 카르보네이트, 아미드, 에테르, 우레탄, 우레아, 카르보닐기 또는 이들의 혼합물)을 포함할 수 있다.

용어 "지방족기"는 포화 또는 불포화된 선형, 분지형 또는 시클릭 탄화수소기를 의미한다. 이 용어는, 예를 들어 알킬, 알킬렌 (예를 들어, 옥시알킬렌), 아르알킬렌 및 시클로알킬렌기를 포함하기 위해 사용된다.

용어 "알킬렌기"는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다. 특히 바람직한 알킬렌기는 옥시알킬렌기이다.

용어 "옥시알킬렌기"는 말단 산소 원자를 갖는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

용어 "아르알킬렌기"는 하나 이상의 방향족기를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

용어 "시클로알킬렌기"는 하나 이상의 시클릭기를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

용어 "옥시시클로알킬렌기"는 하나 이상의 시클릭기 및 말단 산소 원자를 함유하는 포화된 선형 또는 분지형 2가 탄화수소기를 의미한다.

용어 "방향족기"는 단핵 방향족 탄화수소기 또는 다핵 방향족 탄화수소기를 의미한다. 이 용어는 아릴렌기를 포함한다.

용어 "아릴렌기"는 2가 방향족기를 의미한다.

디아세틸렌-함유 중합체

폴리우레탄 시스템은 중합 동안 발색에 기여하고 생성된 중합체의 발색성 반응에 기여하는 데 필수적인 자가-어셈블리 특성을 제공할 수 있는 시스템의 일례이다. 디아세틸렌-함유 중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 하나의 중합 방법은, 본 출원인의 동시계류 중인 미국 특허 출원 제10/922,092호 (발명의 명칭: "Polydiacetylene Polymer Compositions and Methods of Manufacture", 2004년 8월 19일에 출원됨)에 기재된 폴리우레탄-기재의 시스템이다. 우레탄-기재의 디아세틸렌-분절화된 공중합체의 또다른 예는 문헌 [Miller, J. A., Lin, S. B., Hwang, K. S., Wu, K. S., Gibson, P. E., and Cooper, S. L., MACROMOLECULES, 18, (1985)]에 기재된 2단계 용액 중합 기술이다.

디아세틸렌-함유 중합체의 다른 제조 방법은, 미국 특허 제4,849,500호; 동 제4,721,769호; 및 동 제4,767,826호에 개시되어 있다. 히드록실, 카르복실, 아미노 등의 적합한 반응성 말단기로 고정된 예비중합체는 다수의 확립된 합성 기술을 이용하여 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들어, 예비중합체는 하기 방법에 의해 합성할 수 있다.

1. 4,4'-아조비스(4-시아노-n-펜탄올) 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)과 같은, -OH 또는 -COOH 말단기를 제공하는 개시제를 사용하는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합.
2. -OH 말단기로 용이하게 전환될 수 있는 -Cl 말단기를 형성하는 전달제 및 개시제 양쪽 모두로서 기능하는 p-디(2-클로로프로필)벤젠과 같은 디클로로 화합물을 사용하는 단량체의 양이온 중합.
3. 후속하여 에틸렌 옥시드, 이산화탄소 및 포스젠과 같은 친전자체와 반응함으로써 각각 -OH, -COOH, -COCl 말단기로 고정될 수 있는 반응성 말단기를 형성하는 나트륨 나프탈렌과 같은 2관능성 개시제를 사용하는 음이온 중합.
4. 분자의 말단에 요망되는 관능기를 함유하는 약간 과량의 단량체를 사용하는 단계적 성장 중합. 예를 들어, 이산(diacid)을 사용한 중합시, -NH₂- 말단기를 얻기 위해 과량의 디아민을 사용한다.

이어서, 예비중합체와 적합한 반응성 말단기를 함유하는 디아세틸렌 단량체의 반응에 의해 분절화된 공중합체가 형성된다. 예를 들어, 알콜+ 카르복실산=에스테르 결합; 알콜+ 이소시아네이트=우레탄 결합; 아민+ 이소시아네이트=우레아 결합; 아민+ 카르복실산=아미드 결합; 카르복실산+ 이소시아네이트=아미드 결합은 중합체쇄내의 결합 분절을 형성하는 반응을 하는 통상의 관능기이다.

디아세틸렌-함유 공중합체가 발색을 나타내는 능력은 예비중합체에 의해 기여된 결합 분절의 구조에 의해 영향받는다. 일부 실시양태에서, 예비중합체 분절은 미국 특허 제4,721,769호에 기재된 바와 같이 디아세틸렌-함유 분절과 비상용성이거나 상 분리가능하다.

디아세틸렌 성분의 선택 이외에도, 사용되는 중합체의 유형이 생성된 디아세틸렌-함유 공중합체의 발색과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다. 분절의 가요성 및 분포 모두가 선택된 중합체 매트릭스에 기초하여 영향받는다. 분절의 구조, 즉 고리 치환 및 선형성 또한 디아세틸렌-함유 공중합체의 발색과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다.

많은 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 중합체는 1종 이상의 반응성 에멀전화 화합물을 함유할 수 있다. 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 음이온성-관능기, 양이온성-관능기, 음이온성-관능기 또는 양이온성-관능기를 형성할 수 있는 기, 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 본원에 사용된 용어 "반응성 에멀전화 화합물"은 하나 이상의 이온화가능한 기를 함유하기 때문에 내부 에멀전화제로서 작용하는 화합물을 나타낸다.

반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 성분과 반응하여 디아세틸렌-함유 중합체 중으로 도입될 수 있다. 따라서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의, 바람직하게는 2개 이상의 활성 수소-반응성 (예를 들어, 히드록시-반응성) 기를 함유한다. 히드록시-반응성 기로는, 예를 들어 이소시아네이트, 히드록실, 페르카토 및 아민기가 포함된다.

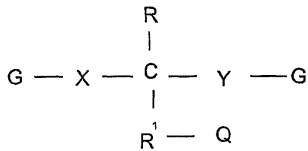
중합체 중의 반응성 에멀전화 화합물의 도입은 생성된 중합체의 친수성을 향상시킨다. 예를 들어, 중합체 중의 반응성 에멀전화 화합물은 생성된 중합체가 수 분산성이 되도록 한다. 또한, 이러한 분산액은 일반적으로 안정성을 위한 계면활성제와 같은 외부 에멀전화제를 필요로 하지 않는다.

바람직하게는, 저장-안정성 디아세틸렌-함유 중합체를 제조하기 위해 외부 에멀전화제가 필요하지 않도록 충분한 양의 반응성 에멀전화 화합물을 반응시킨다. 이는, 반응성 에멀전화 화합물로부터 유래된 분절을 약 0.5 내지 약 5 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.75 내지 약 3 중량%로 포함한다. 폴리에틸렌 옥시드를 함유하는 폴리올을 사용하는 경우에는, 안정한 분산액을 형성하기 위한, 바람직한 본 실시양태에서 사용되는 반응성 에멀전화 화합물의 양이 보다 적을 수 있다.

특정 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 음이온성-관능기, 또는 다른 중합체 성분과 반응시 음이온성-관능기를 형성할 수 있는 기 (즉, 음이온-형성기)를 함유한다. 반응성 에멀전화 화합물의 음이온-관능성기 또는 음이온-형성기는 반응성 에멀전화 화합물의 이온화에 기여하는 임의의 적합한 기일 수 있다. 예를 들어, 적합한 기로는, 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 및 유사 기가 포함된다.

음이온성-관능기를 갖는 반응성 에멀전화 화합물의 바람직한 구조는 일반적으로 하기 화학식 IV로 표시된다.

<화학식 IV>



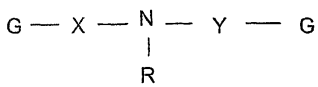
식 중, G는 OH, NHR 또는 SH이고, Q는 COO⁻ 및 SO₃⁻로부터 선택된 음으로 하전된 잔기, 또는 이온화에 의해 이러한 음으로 하전된 잔기를 형성할 수 있는 기이며, X, Y 및 R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, X, Y, R 및 R¹은 독립적으로, 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 (예를 들어, 반응성 관능기를 갖지 않는 알킬렌기) 및 이들의 조합으로부터 선택되되, 단 (i) R은 수소일 수 있고; (ii) R¹은 Q가 COO⁻ 및 SO₃⁻인 경우 필요하지 않다.

일례로, 본 발명의 특정 실시양태에서 유용한 반응성 에멀전화 화합물은 디메틸올프로피온산 (DMPA)이다. 또한, 다른 유용한 반응성 에멀전화 화합물은 2,2-디메틸올부티르산, 디히드록시말레산 및 술폴폴리에스테르 디올이다.

특정 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 하나 이상의 양이온성-관능기, 또는 다른 중합체 성분과 반응시 양이온성-관능기를 형성할 수 있는 기 (즉, 양이온-형성기)를 함유한다. 반응성 에멀전화 화합물의 양이온성-관능기 또는 양이온-형성기는 반응성 에멀전화 화합물의 이온화에 기여하는 임의의 적합한 기일 수 있다. 대부분의 실시양태에서, 반응성 에멀전화 화합물은 아민이다.

양이온성-관능기를 갖는 반응성 에멀전화 화합물의 바람직한 구조는 일반적으로 하기 화학식 V로 표시된다.

<화학식 V>



식 중, G는 OH, NHR 또는 SH이고, X 및 Y는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, X, Y 및 R은 독립적으로, 바람직하게는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가지며 반응성 관능기를 갖지 않는 지방족 유기 라디칼 (예를 들어, 반응성 관능기를 갖지 않는 알킬렌기) 및 이들의 조합으로부터 선택되되, 단 R은 수소일 수 있다.

요망되는 용도에 따라, 음이온 또는 양이온 반응성-에멀전화 화합물이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 생물 용도에 사용되는 경우에는, 반응성 에멀전화 작용제가 양이온성-관능기를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 상황에서, 중합체의 양이온 특성이 항균제와 같은 다른 첨가제와의 상호작용에 대한 가능성을 최소화시킬 수 있다. 이것은, 예를 들어 의료 용도에서 특히 중요한 것일 수 있다.

반응성 에멀전화 화합물에 유용한 다른 화합물은 본원에 참고로서 인용된 미국 특허 제5,554,686호에 수용성화(water-solubilizing) 화합물로서 기재된 것들을 포함한다. 당업자는 폭넓게 다양한 반응성 에멀전화 화합물이 본 발명에서 유용하다는 것을 인식한다.

중합체 첨가제

디아세틸렌-함유 중합체를 엘라스토머와 같은 다른 중합체와 블렌딩하여 디아세틸렌-함유 중합체 및 중합체 첨가제 양쪽 모두의 요망되는 기능적 특성을 갖는 생성물 블렌드를 얻을 수 있다. 일반적으로, 디아세틸렌-함유 중합체는 중합체 블렌드의 5 중량% 초과로 포함된다. 바람직한 실시양태에서, 디아세틸렌-함유 중합체는 중합체 블렌드의 10 중량% 초과로 포함된다. 생성된 블렌드 중의 디아세틸렌-함유 중합체의 양은 디아세틸렌-함유 중합체 중의 디아세틸렌 분절의 수 또는 디아세틸렌-함유 중합체가 자가-어셈블리되는 경향성에 의해 영향받을 수 있다.

적합한 중합체 첨가제의 구체적 예로는, 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN) 및 그의 이성질체 (예를 들어, 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- 및 2,3-PEN), 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리-1,4-시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트), 폴리이미드 (예를 들어, 폴리아크릴 이미드), 폴리에테르이미드, 아택틱

폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리메타크릴레이트 (예를 들어, 폴리이소부틸 메타크릴레이트, 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트 및 폴리메틸메타크릴레이트), 폴리아크릴레이트 (예를 들어, 폴리부틸아크릴레이트 및 폴리메틸아크릴레이트), 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS), 신디오택틱 폴리-알파-메틸 스티렌, 신디오택틱 폴리디클로로스티렌, 임의의 이들 폴리스티렌의 공중합체 및 블렌드, 셀룰로스 유도체 (예를 들어, 에틸 셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 및 셀룰로스 니트레이트), 폴리아킬렌 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부틸렌 및 폴리(4-메틸)펜텐), 플루오르화 중합체 (예를 들어, 퍼플루오로알콕시수지, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리클로로트리플루오로에틸렌), 염소화 중합체 (예를 들어, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 폴리비닐클로라이드), 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐아세테이트, 폴리에테르-아미드, 이오노머 수지, 엘라스토머 (예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 네오프렌) 및 폴리우레탄이 포함될 수 있다. 공중합체, 예를 들어 PEN의 공중합체 (coPEN) (예를 들어, 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- 및/또는 2,3-나프탈렌 디카르복실산 또는 그의 에스테르와, (a) 테레프탈산 또는 그의 에스테르; (b) 이소프탈산 또는 그의 에스테르; (c) 프탈산 또는 그의 에스테르; (d) 알칸글리콜; (e) 시클로알칸 글리콜 (예를 들어, 시클로헥산 디메탄 디올); (f) 알칸 디카르복실산; 및/또는 (g) 시클로알칸 디카르복실산 (예를 들어, 시클로헥산 디카르복실산)의 공중합체), 폴리아킬렌 테레프탈레이트의 공중합체 (예를 들어, 테레프탈산 또는 그의 에스테르와, (a) 나프탈렌 디카르복실산 또는 그의 에스테르; (b) 이소프탈산 또는 그의 에스테르; (c) 프탈산 또는 그의 에스테르; (d) 알칸 글리콜; (e) 시클로알칸 글리콜 (예를 들어, 시클로헥산 디메탄 디올); (f) 알칸 디카르복실산; 및/또는 (g) 시클로알칸 디카르복실산 (예를 들어, 시클로헥산 디카르복실산)의 공중합체), 및 스티렌 공중합체 (예를 들어, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체), 4,4'-비벤조산 및 에틸렌 글리콜 또한 적합할 수 있다.

비-플루오르화 중합체의 예로는, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리케톤, 폴리우레아, 아크릴 및 이들의 혼합물 등이 포함될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비-플루오르화 중합체는 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (NBR), 부타디엔 고무, 염소화 및 클로로술폰산화 폴리에틸렌, 클로로프렌, 에틸렌-프로필렌 단량체 (EPM) 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 (EPDM) 고무, 에피클로로히드린 (ECO) 고무, 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리술폰, 폴리우레탄, 실리콘 고무, 폴리비닐 클로라이드 및 NBR의 블렌드, 스티렌 부타디엔 (SBR) 고무, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체 고무 및 에틸렌-비닐 아세테이트 고무와 같은 비-플루오르화 엘라스토머일 수 있다. 적합한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체로는 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Co., 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터 입수가 가능한 엘박스(ELVAX)가 포함될 수 있다.

또한 비-플루오르화 중합체로서 유용할 수 있는 많은 폴리아미드는 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하다. 예를 들어, 임의의 공지된 나일론과 같은 폴리아미드는 많은 공급원으로부터 입수가 가능하다. 특히 바람직한 폴리아미드는 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-11 및 나일론-12일 수 있다. 특정 폴리아미드 물질의 선택은 특정 응용물의 물리적 요건에 기초하여야 함을 인지하여야 한다. 예를 들어, 나일론-6 및 나일론-6,6은 나일론-11 및 나일론-12에 비해 양호한 내열성을 제공하는 반면, 나일론-11 및 나일론-12는 양호한 내약품성 및 내습성을 제공한다. 또한, 다른 나일론 물질, 예컨대 나일론-6,12, 나일론-6,9, 나일론-4, 나일론-4,2, 나일론-4,6, 나일론-7 및 나일론-8 뿐만 아니라 고리-함유 폴리아미드, 예컨대 나일론-6, T 및 나일론-6,1을 사용할 수 있다. 적합한 나일론으로는, 크레아노바 인코포레이티드(Creanova, Inc., 미국 뉴저지주 소머셋 소재)로부터 입수가 가능한 나일론-12인 베스타미드(VESTAMID) L2140가 포함된다. 아토켄 노쓰 아메리카 (Atochem North America, 미국 펜실바니아주 필라델피아 소재)로부터 입수가 가능한 상표명 페박스(PEBAX)의 폴리에테르-함유 폴리아미드를 사용할 수도 있다.

유용한 폴리우레탄으로는 지방족, 시클로지방족, 방향족 및 폴리시클릭 폴리우레탄이 포함될 수 있다. 이들 폴리우레탄은 전형적으로, 공지된 반응 메카니즘에 따라 다관능성 이소시아네이트와 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 폴리우레탄 제조에 사용하기에 유용한 디이소시아네이트로는, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트가 포함된다. 하나 이상의 다관능성 이소시아네이트의 조합을 사용할 수도 있다. 유용한 폴리올으로는, 폴리펜틸렌아디페이트 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 폴리-1,2-부틸렌 옥시드 글리콜 및 이들의 조합이 포함된다. 부탄디올 또는 헥산디올과 같은 사슬 연장제를 반응에 사용할 수도 있다. 상업적으로 입수가 가능한 유용한 우레탄 중합체로는, 모르톤 인터네셔널(Morton International, 미국 뉴햄프셔 시브룩 소재)로부터의 모르탄 (MORTHANE) L424.167 (MI=9.7), PN-04 또는 3429 및 비.에프. 굿리치 캄파니(B.F. Goodrich Co, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재)로부터의 X-4107이 포함된다.

유용한 폴리올레핀으로는, 에틸렌, 프로필렌 등의 단독중합체 뿐만 아니라 이들 단량체와, 예를 들어 아크릴 단량체 및 다른 에틸렌성 불포화 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트 및 고급 알파-올레핀의 공중합체가 포함될 수 있다. 이러한 중합체 및 공중합체는 상기 에틸렌성 불포화 단량체의 통상의 자유 라디칼 중합 또는 촉매작용에 의해 제조할 수 있다. 중합체의

결정화도는 달라질 수 있다. 중합체는, 예를 들어 반-결정성 고밀도 폴리에틸렌일 수 있거나, 또는 에틸렌 및 프로필렌의 엘라스토머 공중합체일 수 있다. 카르복실산, 무수물 또는 이미드 관능기는 아크릴산 또는 말레산 무수물과 같은 관능성 단량체를 중합 또는 공중합함으로써, 또는 중합체를 중합 후에 개질, 예를 들어 그래프팅, 산화 또는 이오노머 형성함으로써 중합체 중으로 도입할 수 있다. 그 예로는, 산 개질된 에틸렌 아크릴레이트 공중합체, 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 무수물 개질된 폴리에틸렌 중합체 및 무수물 개질된 폴리프로필렌 중합체가 포함된다. 이러한 중합체 및 공중합체는 일반적으로, 예를 들어 상표명 인게이지(ENGAGE) (다우-듀폰 엘라스토머즈(Dow-DuPont Elastomers), 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재) 또는 이그젝트(EXACT) (엑손모빌(ExxonMobil), 미국 뉴저지주 린덴 소재)로 상업적으로 입수가능하다. 적합한 무수물 개질된 폴리에틸렌 중합체는, 상표명 비넬(BYNEL) (공압출성 접착 수지)로 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터 상업적으로 입수가능하다.

유용한 아크릴로는, 아크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 등의 중합체 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

유용한 폴리카르보네이트로는, 지방족 폴리카르보네이트, 에컨대 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리에테르 카르보네이트 및 비스페놀 A-유도된 폴리카르보네이트 등이 포함될 수 있다.

유용한 폴리이미드로는, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니로부터 상표명 카프톤(KAPTON)으로 입수가능한, 피로멜리트산의 무수물 및 4,4'-디아미노디페닐 에테르로부터 제조된 폴리이미드 중합체가 포함될 수 있다. 변형물로는, 특히 카톤 H, 카프톤 E 및 카프톤 V가 포함된다.

상기한 바와 같은 유용한 비-플루오르화 중합체의 추가의 예로는, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리케톤 및 폴리우레아가 포함된다. 상업적으로 입수가능한 중합체의 예로는, 상표명 셀라르(SELAR, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니)의 폴리에스테르, 상표명 렉산(LEXAN, 제너럴 일렉트릭 캄파니(General Electric Co., 미국 매사추세츠주 피츠버그 소재))의 폴리카르보네이트, 상표명 카델(KADEL, 아모코 코포레이션(Amoco Corp., 미국 일리노이주 시카고 소재))의 폴리케톤 및 상표명 스펙트림(SPECTRIM, 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Co., 미국 미시간주 미들랜드 소재))의 폴리우레아가 포함된다.

상업적으로 입수가능한 엘라스토머의 예로는, 상표명 니폴(NIPOL) 1052 NBR, 히드린(HYDRIN) C2000 에피클로로히드린-에틸렌 옥사이드 고무, 및 제트폴(ZETPOL) 수소화된 NBR (제온 케미칼(Zeon Chemical, 미국 켄터키주 루이스빌 소재)); 하이팔론(HYPALON) 48 클로로술폰산화 폴리에틸렌 고무 및 바막(VAMAC) 에틸렌-아크릴레이트 엘라스토머 (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재); 노르델(NORDEL) EPDM (알.티. 반더빌트 캄파니 인코포레이티드(R.T. Vanderbilt Co., Inc., 미국 코네티컷주 노워크 소재)); 크리낙(KRYNAC) NBR, 퍼부난(PERBUNAN) NBR/PVC 블렌드 및 테르반(THERBAN) 수소화된 NBR (바이엘 코포레이션(Bayer Corp., 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재)); 산토프렌(SANTOPRENE) 열가소성 엘라스토머 (어드밴스드 엘라스토머 시스템즈(Advanced Elastomer Systems, 미국 오하이오주 아크론 소재)); 크라톤(KRATON) 열가소성 엘라스토머 (셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co., 미국 텍사스주 휴스턴 소재)); 및 켈탄(KELTAN) EPDM (디에스엠 엘라스토머즈 아메리카즈(DSM Elastomers Americas, 미국 루이지애나주 아디스 소재))의 것들이 포함된다.

디아세틸렌-함유 중합체 블렌드의 요망되는 특성은 균형잡혀야 한다. 중합체 첨가제의 양을 증가시키면 생성된 디아세틸렌-함유 중합체/첨가제 블렌드의 발색을 약화시킬 수 있는 희석 효과를 일으킬 수 있다. 이러한 희석 효과는 디아세틸렌-함유 중합체 중의 상대적 디아세틸렌 분율을 증가시킴으로써 최소화할 수 있다. 반면, 과량의 디아세틸렌-함유 중합체는 중합체 첨가제의 요망되는 특성을 최소화하거나 마스킹할 수 있다.

감압성 접착제

디아세틸렌-함유 중합체 또는 디아세틸렌-함유 중합체 블렌드를 접착부여제 및 가소제와 블렌딩하여 디아세틸렌-함유 중합체의 고유의 발색성을 손상시키지 않으면서 감압성 접착제 조성물 (PSA)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상용성 접착부여제 및/또는 가소제를 첨가하여 디아세틸렌-함유 PSA의 궁극적인 점착성 및 박리성을 최적화하는 것을 도울 수 있다. 일반적으로, 디아세틸렌-함유 중합체 또는 그의 중합체 블렌드는 PSA 조성물의 30% 이상으로 포함된다.

이러한 점착-개질제의 사용은 문헌 [Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology, edited by Donatas Satas (1982)]에 기재된 바와 같이 당업계에서 통상적이다. 유용한 점착부여제의 예로는, 로진, 로진 유도체, 폴리테르펜 수지, 쿠마론-인덴 수지 등이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 첨가제에 첨가할 수 있는 가소제는 폭넓게 다양한 상업적으로 입수가능한 물질들로부터 선택될 수 있다. 대표적 가소제로는, 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 디알킬 아디

페이트, 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트, t-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 2-에틸헥실 아디페이트, 톨루엔술폰아미드, 디프로필렌 글리콜 벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜 벤조에이트, 폴리옥시프로필렌 아릴 에테르, 디부톡시에톡시에틸 포르말 및 디부톡시에톡시에틸 아디페이트가 포함된다. 당업계에 공지된 UV 안정화제를 첨가할 수도 있다.

다른 물질을 첨가하여 디아세틸렌-함유 PSA에 요망되는 특성을 얻을 수도 있다. 예를 들어, 충전제, 예컨대 흠드(fumed) 실리카, 섬유(예를 들어, 유리, 금속, 무기 또는 유기 섬유), 카본 블랙, 유리 또는 세라믹 비드/버블, 입자(예를 들어, 금속, 무기 또는 유기 입자), 폴리아라미드(예를 들어, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰 케미칼 캠퍼니(DuPont Chemical Company)로부터 상표명 케블라(KEVLAR)로 입수가 가능한 것들) 등을, 디아세틸렌-함유 중합체 100 중량부 당 약 50 부 이하의 양으로 첨가할 수 있되, 단 이러한 첨가제는 최종 PSA 조성물에 요망되는 특성에 불리한 영향을 주지 않는다.

염료, 불활성 유체(예를 들어, 탄화수소 오일), 안료, 난연제, 안정화제, 산화방지제, 상용화제, 향균제(예를 들어, 산화아연), 전기 전도체, 열 전도체(예를 들어, 산화알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄 및 니켈 입자) 등과 같은 기타 첨가제를, 일반적으로 조성물 총 부피의 약 1 내지 약 50%의 양으로 상기 조성물 중에 블렌딩할 수 있다.

적용

일단 중합체 블렌드가 형성되면, 이것은 기관에 용이하게 도포되고, 이어서 이를 건조시켜 코팅을 형성한다. 건조는 실온(즉, 약 20°C) 또는 승온(예를 들어, 약 25°C 내지 약 150°C)에서 수행할 수 있다. 건조는 임의로는 강제 공기 도입 또는 진공을 이용하는 것을 포함할 수 있다. 이것은 오븐, 예컨대 강제 공기 도입 및 진공 오븐 중에서의 대전방지-코팅된 기관의 건조, 또는 강제 공기 도입, 고강도 램프 등에 의해 가열된 챔버를 통해 연속적으로 이송되는 코팅된 기관의 건조를 포함한다. 건조는 감압(즉, 대기압 미만) 하에 수행할 수 있다.

디아세틸렌-함유 중합체 블렌드의 코팅은 폭넓게 다양한 기관 상에 형성할 수 있다. 예를 들어, 코팅은 시트형 제품(예를 들어, 장식, 반사 및 그래픽), 라벨스톡 및 테이프 배킹에 적용할 수 있다. 기관은 요망하는 용도에 따라 임의의 적합한 유형의 물질일 수 있다. 전형적으로, 기관은 부직물, 페이퍼, 중합체 필름(예를 들어, 폴리프로필렌(예를 들어, 2축 배향된 폴리프로필렌(BOPP)), 폴리에틸렌, 폴리우레아, 폴리우레탄 또는 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)), 또는 이형 라이너(예를 들어, 실리콘처리된 라이너)를 포함한다.

코팅된 중합체의 후-가교가 바람직한 경우에는 아미노실란을 사용할 수 있다. 중합체 블렌드의 코팅 및 건조시, 아미노실란은 가교가 일어나도록 한다.

디아세틸렌-함유 중합체 및/또는 중합체 블렌드를 방사선에 노광시키면 투명한 색으로부터 전형적으로 적색 또는 청색으로의 발색이 일어난다. 방사선원은 UV, 감마, 전자-빔(e-빔) 및 태양원을 포함한다. 대부분의 실시양태에서는, 자외선(UV) 방사선원을 이용하여 중합체를 경화시킨다. 중합체에서 관찰된 발색은 이용된 조사선원과는 관계없으나, 색 강도, 즉 채도는 부분적으로 적용 조사량에 의해 결정된다.

중합체는 용매(용매화변색(solvatochromism)), 온도 변화(열변색(thermochromism)) 및 인가된 응력(압력변색(piezochromism))과 같은 자극에 반응하여 후-방사 또는 2차 발색성 색 변화를 나타낼 수 있다. 중합체 네트워크는 자극에 노출됨에 따라 발색된 색으로부터 2차 색, 예컨대 황색으로 또다른 색 변화를 일으킨다. 이러한 2차 색 변화는 출발 물질의 선택에 따라 가역적일 수 있다.

발색 시간은 출발 물질의 선택에 영향을 줄 수 있다. 빠른 발색이 중요하지 않은 용도에서는, 보다 긴 시간의 중합체 시스템의 자가-어셈블리 시간이 보다 넓은 범위의 출발 물질의 사용을 가능하게 할 수 있다.

본 발명의 목적 및 이점을 하기 실시예에 의해 더 설명하지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 물질 및 이들의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부사항들이 본 발명을 부당하게 제한하도록 의도되어선 안된다.

실시예

이들 실시예는 단지 예시 목적의 것이며, 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하는 것을 의미하는 것이 아니다. 실시예 및 본 명세서의 다른 부분에서의 모든 부, 퍼센트, 비율 등은 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 또한, 실시예 및 본 명세서의 다른 부분에서의 분자량은 달리 언급되지 않는 한 중량평균 분자량이다. 사용된 용매는 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캠퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수하였다.

180°박리 접착력

본 박리 접착력 테스트는 ASTM D 3330-90에 기재된 테스트 방법과 유사하되, 상기 테스트에 기재된 스테인레스강 기판을 유리 기판으로 대체하였다. 상기 문헌의 목적상, 본 테스트를 "유리 기판 박리 접착력 테스트"라고 지칭한다. PSA 테이프를 1.27 cm × 15 cm의 조각으로 절단하였다. 이어서, 각 조각을 조각 위로 2 kg 롤러를 1회 통과시킴으로써 10 cm × 20 cm의 용매 세척된 투명한 유리 쿠폰에 접착시켰다. 접합된 어셈블리를 실온에서 약 1분 동안 유지하였다.

이렇게 제조된 각 샘플에 대해, 2개의 제2 데이터 수집 시간을 이용하고 2.3 m/분 (90 인치/분)의 속도, 및/또는 5개의 제2 데이터 수집 시간을 이용하고 30.5 cm/분 (12 인치/분)의 속도로, 이마스(IMASS) 슬립/박리 테스트기 (모델 3M90, 미국 오하이오주 스트롱스빌 소재의 인스트루멘토스 인코포레이티드(Instrumentors Inc.)로부터 상업적으로 입수가가능함)를 이용하여 180°박리 접착력을 테스트하였다. 각 조성물에 대해 2개 샘플을 테스트하였다. 기록된 박리 접착력값은 2개의 샘플 각각으로부터의 박리 접착력값의 평균이다.

전단 강도

본 전단 강도 테스트는 ASTM D 3654-88에 기재된 테스트 방법과 유사하다. 상기에 기재한 바와 같이 제조한 PSA 테이프를 1.27 cm × 15 cm의 조각으로 절단하였다. 이어서, 각 조각의 1.27 cm × 1.27 cm 부분이 스테인레스강 패널과 견고히 접촉되고 조각의 한쪽 말단부가 자유롭게 매달리도록 각 조각을 스테인레스강 패널에 접착시켰다.

패널이 조각의 연장된 자유 말단을 가지며 178°의 각도로 형성되도록, 조각이 부착된 패널을 선반에 배치하였다. 조각의 자유 말단으로부터 추를 매달아 1 kg의 힘을 인가함으로써 조각을 인장시켰다. 테스트되는 테이프의 유지력을 보다 정확히 측정하기 위한 시도로, 180°로부터의 2°감소를 이용하여 임의의 박리력을 무효로 하고, 따라서 전단 강도 힘만이 측정되도록 보장하였다.

각 테이프 샘플이 테스트 패널로부터 분리되기까지의 경과 시간을 전단 강도로서 기록하였다. (인지되는 바와 같이) 초기에 접착 실패하지 않는 한, 각 테스트를 10,000분에 종결하였다.

약어표	
약어 또는 상표명	설명
아클레임 (ACCLAIM) 4220N	분자량이 대략 4,000 g/몰이고 애 당량이 대략 2,000 g/몰인 폴리에틸렌 옥시드 캡핑된 폴리프로필렌 옥시드 디올, 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가가능함.
DBTDL	디부틸틴디라우레이트, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
HDI	헥사메틸렌 디이소시아네이트, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능함.
DAD	n값에 의해 정의되는 $HO(CH_2)_nC\equiv CC\equiv C(CH_2)_nOH$ 의 구조를 갖는 디아세틸렌 디올
THF	테트라히드로푸란
셸 (Shell) L-2203	분자량이 대략 3500 g/몰인 폴리에틸렌/폴리부틸렌 디히드록시 종결된 올리고머, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 셸 케미칼 캄파니로부터 입수가가능함.
에스코레즈 (Escorez) 1310	지방족 탄화수소 수지, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 케미칼 (Exxon Chemical)로부터 입수가가능함.
허큘레스 (Hercules) R1125	약 5%의 방향족성을 갖는 완전 수소화된 탄화수소 수지, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 허큘레스 인코포레이티드 (Hercules, Inc.)로부터 입수가가능함.
허큘레스 R9100	약 5%의 방향족성을 갖는 부분 수소화된 탄화수소 수지, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 허큘레스 인코포레이티드로부터 입수가가능함.
블럭 공중합체	폴리스티렌 꼬리를 가지며 방사상으로 연장된 폴리이소프렌쇄를 포함하는 고분자량 (>1,000,000 g/몰) 스티렌/이소프렌 스타(star) 블럭 공중합체. 폴리스티렌은 약 9%의 벌크를 포함한다.
PBHTO	폴리부타디엔 디히드록실 종결된 올리고머
Meq	밀리당량
FPM	분 당 피트
PEG	분자량이 400인 폴리에틸렌 글리콜 올리고머

H-12 MDI	4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트)
PET	폴리에틸렌 테레프탈레이트

<합성예 1>

취급을 용이하게 하기 위해, 셀 L-2203을 약 40℃에서 약 45분 동안 대류 오븐 증으로 배치하였다. 자기 교반 막대를 함유하고, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 유리 반응 용기를 질소로 퍼징하고, 질소 유입구를 응축기 상에 배치하였다. 이 용기에 셀 L-2203 (41.12 g, 23.85 meq), n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) (0.9720 g, 10.02 meq) 및 THF (염기성 알루미늄을 통과시켜 건조) (200 ml)를 첨가하였다. 혼합물을 온화하게 가열하며 교반하여 다올 및 HDI (2.85 g, 33.87 meq)를 용해시키고, DBTDL 1 방울을 첨가하였다. 혼합물을 환류 조건 (약 65℃) 하에 약 19시간 동안 반응시켰다. 생성된 중합체는 34,000의 수평균 분자량 (M_n)을 가졌다.

<합성예 2>

자기 교반 막대를 함유하고, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 유리 반응 용기를 질소로 퍼징하고, 질소 유입구를 응축기 상에 배치하였다. 이 용기에 톨루엔 (염기성 알루미늄을 통과시켜 정제) (30 ml) 및 HDI (1.262 g, 15.0 meq)를 첨가하였다. 아르곤 퍼징된 첨가 깔대기 증으로 톨루엔 (염기성 알루미늄을 통과시켜 정제) (15 ml) 및 PBHTO (7.5 g, 7.5 meq)를 넣었다. 첨가 깔대기를 반응 용기에 부착하고, HDI 용액에 DBTDL 1 방울을 첨가하고, HDI 용액에 약 1시간에 걸쳐 PBHTO 용액을 적가하고, 반응 용기를 환류 온도 (약 110℃)까지 가열하였다. 혼합물을 환류 조건 하에 약 3시간 동안 반응시켰다. 반응 용기에 n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올) (0.7275 g, 7.5 meq)를 첨가하고, 내용물을 추가의 3시간 동안 약 60℃에서 반응시켰다. 생성된 중합체는 8,300의 수평균 분자량 (M_n)을 가졌다.

<합성예 3>

아클레임 4220N 및 n=4인 DAD (즉, 5,7-도데카디인-1,12-디올)의 모액을 97:3의 아클레임 4220N:DAD의 중량비로 THF 중에서 제조하였다. 또한, THF 중 HDI의 모액을 제조하였다. 이들 모액을 케놀라를 통해 보단(Bohdan) 복합 반응기에 부착하였다. 모액을 사용하여 필요량의 OH (아클레임 4220N과 DAD의 조합) 및 NCO (HDI)를 전달하였다. OH의 총량은 0.60 meq였고, NCO의 총량은 0.60 meq였다. 생성된 중합체는 22,500의 분자량 (M_n)을 가졌다.

<합성예 4>

합성예 3에 기재된 것과 동일한 절차를 따르되, OH의 총량은 0.58 meq였고, NCO의 총량은 0.60 meq였다. 생성된 중합체는 90,700의 분자량 (M_n)을 가졌다.

<실시에 1 내지 9 및 비교예 C1>

부분 I: PSA 블렌드의 광학 스크리닝

점착부여제를 갖는 합성예 1에서 제조된 중합체 블렌드의 광학적 특성을 테스트하기 위해, 중합체, 및 점착부여제와 블렌딩된 중합체의 샘플을 표 1에 기재된 바와 같이 THF 중 20% 고체 용액으로서 제조하였다. 하기 실시예에 기재된 분산액을 나이프 코팅기를 이용하여 질소 코로나 처리된 PET 상에 51 μm (2 mil)의 건조 필름 두께로 코팅하였다. 코팅된 필름을 70℃에서 10분 동안 건조시키고, 23℃ 및 50% R.H.에서 밤새 보관하였다. 300 W H 램프 (80 FPM으로 1 패스)를 이용하여 필름에 UV를 조사하였다. UV 조사 전과 후에 코팅의 색을 관찰하고, 채도값을 얻었다. X-라이트 스펙트로덴시토미터 (X-Rite spectrodensitometer) 모델 #528L을 이용하여 노광 전과 후의 채도값 (C*)을 측정하였다 (C*은 샘플 중에 존재하는 색의 양을 나타낸다.).

[표 1]

실시에	점착부여체 종류	합성예 1로부터의 중합체/ 점착부여체 의 비율 (중량비)	UV 노광 전 색 (C*)	UV 노광 후 색 (C*)
1	에스코레즈 1310	50/50	0	13.78
2	에스코레즈 1310	66.7/33.3	0	29.37
3	에스코레즈 1310	80/20	0	43.79
4	허칼레스 R1125	50/50	0	36.04
5	허칼레스 R1125	66.7/33.3	0	48.27
6	허칼레스 R1125	80/20	0	59.20
7	허칼레스 R9100	50/50	0	25.93
8	허칼레스 R9100	66.7/33.3	0	44.65
9	허칼레스 R9100	80/20	0	57.26
C1	없음	100/0	0	68.63

부분 II: PSA 테이프 테스트

합성예 1로부터의 중합체, 및 상기한 바와 같은 점착부여체와 합성예 1로부터의 중합체 블렌드의 테이프 샘플을 제조하고, 상기한 테스트 방법을 이용하여 180°박리 및 전단 강도를 테스트하고, 그 데이터를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시에	UV 경화 전 박리 (N/dm)	UV 경화 전 전단 강도 (분)	UV 경화 후 박리 (N/dm)	UV 경화 후 전단 강도 (분)
1	24.5	10,000	14.9	10,000
2	34.1	8,422	25.4	5,188
3	24.1	3,498	12.7	2,351
4	1.1	10,000	0.4	10,000
5	5.9	10,000	2.8	10,000
6	15.3	10,000	9.6	9,528
7	31.3	10,000	32.4	10,000
8	40.3	7,546	34.4	4,634
9	21.0	5,812	12.3	4,390
C1	5.3	10,000	2.8	10,000

<실시에 10>

블럭 공중합체 95 중량부 및 합성예 2에서 제조된 중합체 5 중량부의 용액을 톨루엔 중에서 제조하고, 실리콘 이형 라이너 상에 코팅하고, 70°C에서 10분 동안 건조시키고, 600 W 경화 라인 (80 FPM으로 1 패스)을 이용하여 UV 조사하였다. 물질은 청색으로 변화하였다.

<실시에 11 내지 15>

합성예 3 및 합성예 4로부터의 중합체의 일련의 블렌드를 표 3에 나타낸 비율에 따라 톨루엔 중에서 제조하였다. 블렌드를 실리콘 이형 라이너 상에 코팅하고, 70℃에서 10분 동안 건조시키고, 600 W 경화 라인 (80 FPM으로 1 패스)을 이용하여 UV 조사하였다. 관찰된 색 변화를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	합성예 3으로부터의 중합체의 상대적 양 (중량부)	합성예 4로부터의 중합체의 상대적 양 (중량부)	색 변화
11	2	1	청색
12	1	2	청색
13	1	3	청색
14	1	4	청색
15	1	6	담청색