



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월09일
(11) 등록번호 10-1674838
(24) 등록일자 2016년11월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/02 (2016.01) C08G 75/04 (2016.01)
C08G 75/12 (2016.01) C08L 81/02 (2006.01)
C09J 181/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 75/02 (2013.01)
C08G 75/045 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7001466
- (22) 출원일자(국제) 2013년06월21일
심사청구일자 2015년01월20일
- (85) 번역문제출일자 2015년01월20일
- (65) 공개번호 10-2015-0023044
- (43) 공개일자 2015년03월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/046948
- (87) 국제공개번호 WO 2013/192480
국제공개일자 2013년12월27일
- (30) 우선권주장
13/529,237 2012년06월21일 미국(US)
13/659,152 2012년10월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2000509758 A*
JP2007217686 A*
KR1020090130337 A*
US20120088862 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
피알시-데소토 인터내셔널, 인코포레이티드
미국 캘리포니아주 91342 실마 산 페르난도 로드 12780
- (72) 발명자
앤더슨 로렌스 지
미국 펜실베이니아주 15101 엘리슨 파크 노썸프턴 드라이브 4119
카이 주시아오
미국 캘리포니아주 91381 스티븐슨 랜치 브룩스 서클 26504
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

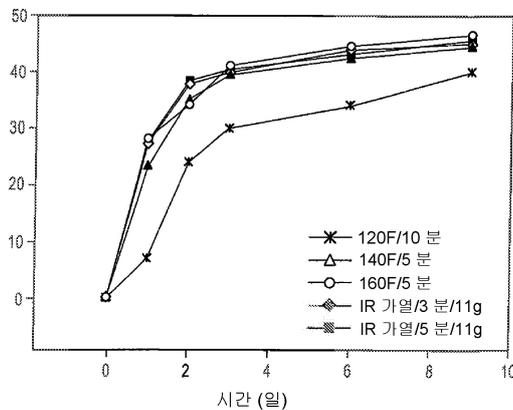
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 황-함유 중합체 조성물용 마이클 부가 경화제

(57) 요약

본 발명은 항공우주용 밀봉제 제품에 유용한, 황-함유 중합체, 예컨대 폴리티오에터 및 폴리설파이드를 포함하는 조성물에서의 마이클 부가 경화제의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 황-함유 부가물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 제어 방출형 아민 촉매를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 75/12 (2013.01)

C08L 81/02 (2013.01)

C09J 181/02 (2013.01)

(72) 발명자

이토 마피

미국 캘리포니아주 90232 컬버 씨티 웨버튼 드라이브 3315

켈레드지안 라헬

미국 캘리포니아주 91202 글렌데일 321 웨스트 드 라이덴 스트리트 #3

린 런허

미국 캘리포니아주 91381 스티븐슨 랜치 와튼 드라이브 25440

명세서

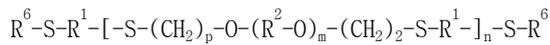
청구범위

청구항 1

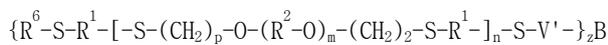
2개 이상의 말단 마이클(Michael) 수용체 기를 포함하는 폴리티오에터 부가물로서,

상기 폴리티오에터 부가물이 하기 화학식 3의 폴리티오에터 부가물, 하기 화학식 3a의 폴리티오에터 부가물, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 폴리티오에터 부가물:

[화학식 3]



[화학식 3a]



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되고, 이때,

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R³, 및 X는 R¹에 대해 정의된 바와 같고;

m은 0 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 60의 정수이고;

p는 2 내지 6의 정수이고;

B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제(polyfunctionalizing agent) B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

z는 3 내지 6의 정수이고;

각 V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;

각 -V'는 -V와 티올의 반응으로부터 유도되고;

각 R⁶는 비닐 케톤, 비닐 설편, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민 또는 옥사졸리딘을 포함한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

각 R⁶는 비닐 설편을 포함하는, 폴리티오에터 부가물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

각 R⁶이 하기 화학식 2의 구조를 갖는, 폴리티오에터 부가물:

[화학식 2]



상기 식에서,

각 R⁴는 독립적으로 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

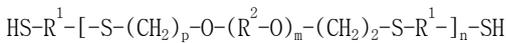
상기 폴리티오에터 부가물이

(a) 하기 화학식 4의 폴리티오에터 중합체, 하기 화학식 4a의 폴리티오에터 중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리티오에터 중합체를 포함하는 폴리티오에터 중합체; 및

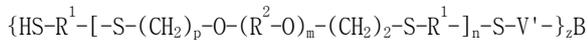
(b) 비닐 케톤, 비닐 설펜, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민 또는 옥시졸리딘을 포함하는 마이클 수용체 기, 및 상기 폴리티오에터 중합체의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물

을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는, 폴리티오에터 부가물:

[화학식 4]



[화학식 4a]



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3-)_r-$ 으로부터 선택되며, 이때,

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R³, 및 X는 R¹에 대해 정의된 바와 같고;

m은 0 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 60의 정수이고;

p는 2 내지 6의 정수이고;

B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

z는 3 내지 6의 정수이고;

각 -V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;

각 -V'는 -V와 티올의 반응으로부터 유도된다.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 마이클 수용체 기, 및 상기 폴리티오에터 중합체의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물이 다이비닐 설펜을 포함하는, 폴리티오에터 부가물.

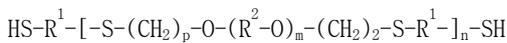
청구항 7

(a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 폴리티오에터 중합체로서, 상기 폴리티오에터 중합체가 하기 화학식 4의 폴리티오에터 중합체, 하기 화학식 4a의 폴리티오에터 중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리티오에터 중합체; 및

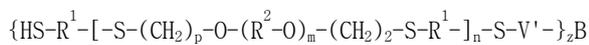
(b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물

을 포함하는, 조성물:

[화학식 4]



[화학식 4a]



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ 으로부터 선택되며, 이때,

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R³, 및 X는 R¹에 대해 정의된 바와 같고;

m은 0 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 60의 정수이고;

p는 2 내지 6의 정수이고;

B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

z는 3 내지 6의 정수이고;

각 -V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;

각 -V'-는 -V와 티올의 반응으로부터 유도된다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물이 400 달톤 미만의 분자량을 갖는, 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

(a) 제 1 항의 폴리티오에터 부가물; 및

(b) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 경화제를 포함하는, 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 경화제가, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

폴리에폭시, 및 알릴 이소시아네이트, 3-이소프로펜일- α , α -다이메틸벤질 이소시아네이트, 톨루엔 다이이소시아네이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리이소시아네이트로부터 선택되는 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 13

(a) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 함유하는 황-함유 부가물로서, 상기 황-함유 부가물이 제 1 항의 폴리티오에터 부가물을 포함하는, 황-함유 부가물;

(b) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체; 및

(c) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 단량체 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 14

제 7 항, 제 10 항, 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

제어 방출형(controlled release) 아민 촉매를 포함하는 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 제어 방출형 아민 촉매가, 블로킹된 아민 촉매, 및 아민 촉매를 포함하는 매트릭스 캡슐화제로부터 선택되는, 조성물.

청구항 16

제 4 항에 있어서,

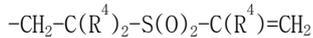
상기 마이클 수용체 기가 비닐 설펜을 포함하는, 폴리티오에터 부가물.

청구항 17

제 4 항에 있어서,

상기 마이클 수용체 기가 하기 화학식 2의 구조를 갖는, 폴리티오에터 부가물:

[화학식 2]



상기 식에서,

각 R⁴는 독립적으로 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다.

청구항 18

제 7 항에 있어서,

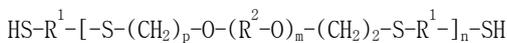
2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물이 다이비닐 설펜을 포함하는, 조성물.

청구항 19

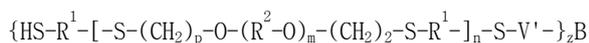
제 10 항에 있어서,

경화제가 하기 화학식 4의 폴리티오에터 중합체, 하기 화학식 4a의 폴리티오에터 중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리티오에터 중합체를 포함하는, 조성물:

[화학식 4]



[화학식 4a]



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3-)_r-$ 으로부터 선택되며, 이때,

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R³, 및 X는 R¹에 대해 정의된 바와 같고;

m은 0 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 60의 정수이고;

p는 2 내지 6의 정수이고;

B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

z는 3 내지 6의 정수이고;

각 -V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;

각 -V'-는 -V와 티올의 반응으로부터 유도된다.

청구항 20

제 10 항에 있어서,

경화제가

티올-말단 폴리티오에터, 티올-말단 폴리설파이드, 또는 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

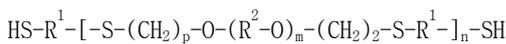
청구항 21

제 13 항에 있어서,

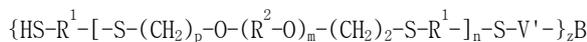
(b) 황-함유 중합체가 하기 화학식 4의 폴리티오에터 중합체, 하기 화학식 4a의 폴리티오에터 중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 티올-말단 폴리티오에터 중합체를 포함하고,

(c) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 단량체 화합물이 다이비닐 설펜을 포함하는, 조성물:

[화학식 4]



[화학식 4a]



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3\text{-})_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ 으로부터 선택되며, 이때,

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $[-(\text{CHR}^3\text{-})_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R³, 및 X는 R¹에 대해 정의된 바와 같고;

m은 0 내지 50의 정수이고;

n은 1 내지 60의 정수이고;

p는 2 내지 6의 정수이고;

B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

z는 3 내지 6의 정수이고;

각 -V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;
 각 -V'-는 -V와 티올의 반응으로부터 유도된다.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 항공우주용 밀봉제 제품에 유용한, 황-함유 중합체, 예컨대 폴리티오에터 및 폴리실라이드를 포함하는 조성물에서의 마이클 부가 경화제(curing chemistry)의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 말단 마이클 수용체 기를 갖는 황-함유 부가물 및 이의 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 본원은 2012년 10월 24일에 출원된 미국 특허 출원 제13/659,152호 및 2012년 6월 21일에 출원된 미국 특허 출원 제13/529,237호의 우선권을 주장한다.

배경 기술

- [0003] 항공우주 및 기타 제품에 유용한 밀봉제는 요구되는 기계적, 화학적 및 환경적 요건을 만족해야 한다. 상기 밀봉제는 금속 표면, 프라이머 코팅, 중간 코팅, 마무리처리된 코팅 및 시효된 코팅을 비롯한 다양한 코팅에 적용될 수 있다. 미국 특허 제6,123,179호에 기재된 것들과 같은 밀봉제에서, 경화형 생성물을 제공하기 위해 아민 촉매가 사용된다. 이런 시스템은 전형적으로 2시간을 초과하여 경화되고, 비록 많은 제품에서 허용가능한 내연료성 및 내열성을 보이지만, 보다 신속한 경화 속도 및 개선된 성능이 바람직하다.

발명의 내용

- [0004] 마이클 부가 경화제는 종종 아크릴계 중합체 시스템에 사용되고, 미국 특허 제3,138,573호에 기재된 바와 같이 폴리실라이드 조성물에서의 사용에 채택되어 왔다. 마이클 부가 경화제를 황-함유 중합체에 적용하는 것은 보다 신속한 경화 속도를 가지며 내연료성 및 내열성을 비롯한 성능이 증진된 경화형 밀봉제(cured sealant)를 생성할 뿐만 아니라, 개선된 물성(예컨대 신율)을 갖는 밀봉제도 제공한다.
- [0005] 또한 연장된 가용 시간(pot life) 및 제어된 경화 속도를 갖는 조성물은 제어 방출형 아민 촉매를 사용함으로써 실현된다. 이런 시스템에서, 신속한 반응 속도를 생성하는 아민 촉매, 예컨대 강염기 또는 1급 아민은 보호 또는 캡슐화되고, 조성물에 분산된다. 예컨대 자외선, 습기 또는 온도에 노출 시에, 상기 촉매적 아민은 방출되고, 마이클 부가 반응을 촉진시킨다. 특정 실시양태에서, 상기 시스템은 2시간 초과 내지 12시간의 가용 시간을 제공하고, 유용한 작업 시간 후에 24 내지 72 시간 내에 경화된다.
- [0006] 제 1 양태에서, 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 폴리티오에터 부가물이 제공된다.
- [0007] 제 2 양태에서, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 폴리티오에터 중합체; 및 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0008] 제 3 양태에서, 본원에 의해 제공되는 폴리티오에터 부가물, 및 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0009] 제 4 양태에서, (a) 본원에 의해 제공되는 황-함유 부가물; (b) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체; 및 (c) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 단량체 화합물을 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0010] 제 5 양태에서, (a) 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물; 및 (b) 하이드록실 기 및 상기 황-함유 마이클 수용체 부가물의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 하이드록실-말단 황-함유 부가물이 제공된다.
- [0011] 제 6 양태에서, (a) 본원에 의해 제공되는 하이드록실-말단 황-함유 부가물; 및 (b) 폴리이소시아네이트 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0012] 제 7 양태에서, (a) 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물; 및 (b) 아민 기 및 상기 황-함유 마

이클 수용체 부가물의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 아민-말단 황-함유 부가물이 제공된다.

- [0013] 제 8 양태에서, (a) 본원에 의해 제공되는 아민-말단 황-함유 부가물; 및 (b) 폴리이소시아네이트 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0014] 제 9 양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물을 포함하는 경화형 밀봉체가 제공된다.
- [0015] 제 10 양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물로 밀봉된 개구(aperture)가 제공된다.
- [0016] 제 11 양태에서, (a) 밀봉체로서 배합되며 본원에 의해 제공되는 조성물을 개구를 한정하는 하나 이상의 표면들에 적용하는 단계; (b) 상기 개구를 한정하는 표면들을 집합시키는 단계; 및 (c) 상기 조성물을 경화시켜 밀봉된 개구를 제공하는 단계
- [0017] 를 포함하는 개구를 밀봉하는 방법이 제공된다.
- [0018] 제 12 양태에서, (a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물; (b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물; 및 (c) 제어 방출형 아민 촉매를 포함하되, 이때 (a) 및 (b) 중 하나 이상은 폴리티오에터 중합체를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0019] 제 13 양태에서, (a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물; (b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물; 및 (c) 제어 방출형 아민 촉매를 포함하되, 이때 (a) 및 (b) 중 하나 이상은 폴리티오에터 중합체를 포함하는 조성물을 사용하는 방법에 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 정의
- [0021] 하기 상세한 설명에서는, 달리 명시적으로 규정된 경우를 제외하고는, 본원에 의해 제공되는 실시양태는 다양한 다른 변화 및 단계 순서를 나타낼 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 실시예 또는 달리 표시된 경우 외에는, 예컨대 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용되는 구성성분의 양을 표현하는 모든 수치가 모든 경우에 용어 "약"으로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 나타내지 않는 한, 하기 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위에 기재되는 수치 매개변수는 수득되어야 하는 목적하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사값이다. 적어도, 또한 특허청구범위의 영역에 상응하는 원리의 적용을 한정하고자 하지 않으면서, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 유의한 숫자의 수에 비추어 통상적인 반올림 기법을 적용함으로써 유추되어야 한다.
- [0022] 본 발명의 넓은 영역을 기재하는 수치 범위 및 매개변수가 어렵값임에도 불구하고, 특정 실시예에 기재되는 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 개별적인 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 불가피하게 야기되는 특정 오차를 내재적으로 갖는다.
- [0023] 또한, 본원에 인용되는 임의의 수치 범위는 그에 포괄되는 모든 부분집합을 포함하고자 함을 알아야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"이라는 범위는 약 1의 인용된 최소값과 약 10의 인용된 최대값 사이의(이들 최소값과 최대값을 포함하는), 즉 약 1 이상의 최소값 및 약 10 이하의 최대값을 갖는 모든 부분집합을 포함하고자 한다. 또한, "및/또는"이 특정 경우에 분명하게 사용될 수 있다고 하더라도, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 본원에서 "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다.
- [0024] 2개의 문자 또는 기호 사이에 있지 않은 "-"는 치환기의 또는 두 원자 사이의 결합 지점을 나타내는데 사용된다. 예를 들어, -CONH₂는 탄소 원자를 통해 다른 화학 잔기에 결합된다.
- [0025] "알칸다이일"은 예를 들어 1 내지 18개의 탄소 원자(C₁₋₁₈), 1 내지 14개의 탄소 원자(C₁₋₁₄), 1 내지 6개의 탄소 원자(C₁₋₆), 1 내지 4개의 탄소 원자(C₁₋₄) 또는 1 내지 3개의 탄소 원자(C₁₋₃)를 갖는 포화된 분지 또는 직쇄 비환형 탄화수소 기의 2가 라디칼을 일컫는다. 분지된 알칸다이일이 최소한 3개의 탄소 원자를 가짐을 알 것이다. 특정 실시양태에서, 알칸다이일은 C₂₋₁₄ 알칸다이일, C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₂₋₈ 알칸다이일, C₂₋₆ 알칸다이일, C₂₋₄ 알칸다이일, 특정 실시양태에서는 C₂₋₃ 알칸다이일이다. 알칸다이일기의 예는 메탄-다이일(-CH₂-), 에탄-1,2-다이일(-CH₂CH₂-), 프로판-1,3-다이일 및 이소-프로판-1,2-다이일(예를 들어, -CH₂CH₂CH₂- 및

-CH(CH₃)CH₂-), 부탄-1,4-다이일(-CH₂CH₂CH₂CH₂-), 펜탄-1,5-다이일(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), 헥산-1,6-다이일(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), 헵탄-1,7-다이일, 옥탄-1,8-다이일, 노난-1,9-다이일, 데칸-1,10-다이일, 도데칸-1,12-다이일 등을 포함한다.

[0026] "알칸사이클로알칸"은 하나 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로알칸다이일기 및 하나 이상의 알킬 및/또는 알칸다이일기를 갖는 포화된 탄화수소 기를 가리키며, 이때 사이클로알킬, 사이클로알칸다이일, 알킬 및 알칸다이일은 본원에 정의된다. 특정 실시양태에서, 각각의 사이클로알킬 및/또는 사이클로알칸다이일기(들)는 C₃₋₆, C₅₋₆이고, 특정 실시양태에서는 사이클로헥실 또는 사이클로헥산다이일이다. 특정 실시양태에서, 각각의 알킬 및/또는 알칸다이일기(들)는 C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃이고, 특정 실시양태에서는 메틸, 메탄다이일, 에틸 또는 에탄-1,2-다이일이다. 특정 실시양태에서, 알칸사이클로알칸기는 C₄₋₁₈ 알칸사이클로알칸, C₄₋₁₆ 알칸사이클로알칸, C₄₋₁₂ 알칸사이클로알칸, C₄₋₈ 알칸사이클로알칸, C₆₋₁₂ 알칸사이클로알칸, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸, 특정 실시양태에서는 C₆₋₉ 알칸사이클로알칸이다. 알칸사이클로알칸기의 예는 1,1,3,3-테트라메틸사이클로헥산 및 사이클로헥실메탄을 포함한다.

[0027] "알칸사이클로알칸다이일"은 알칸사이클로알칸기의 2가 라디칼을 일컫는다. 특정 실시양태에서, 알칸사이클로알칸다이일기는 C₄₋₁₈ 알칸사이클로알칸다이일, C₄₋₁₆ 알칸사이클로알칸다이일, C₄₋₁₂ 알칸사이클로알칸다이일, C₄₋₈ 알칸사이클로알칸다이일, C₆₋₁₂ 알칸사이클로알칸다이일, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일, 특정 실시양태에서는 C₆₋₉ 알칸사이클로알칸다이일이다. 알칸사이클로알칸다이일기의 예는 1,1,3,3-테트라메틸사이클로헥산-1,5-다이일 및 사이클로헥실메탄-4,4'-다이일을 포함한다.

[0028] "알칸아렌"은 하나 이상의 아릴 및/또는 아렌다이일 기 및 하나 이상의 알킬 및/또는 알칸다이일 기를 갖는 탄화수소 기를 지칭하며, 여기에서 아릴, 아렌다이일, 알킬 및 알칸다이일은 본 발명에 정의되어 있다. 특정 실시양태에서, 각각의 아릴 및/또는 아렌다이일 기(들)는 C₆₋₁₂, C₆₋₁₀, 및 특정 실시양태에서 페닐 또는 벤젠다이일이다. 특정 실시양태에서, 각각의 알킬 및/또는 알칸다이일 기(들)은 C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, 및 특정 실시양태에서, 메틸, 메탄다이일, 에틸 또는 에탄-1,2-다이일이다. 특정 실시양태에서, 상기 알칸아렌 기는 C₄₋₁₈ 알칸아렌, C₄₋₁₆ 알칸아렌, C₄₋₁₂ 알칸아렌, C₄₋₈ 알칸아렌, C₆₋₁₂ 알칸아렌, C₆₋₁₀ 알칸아렌, 및 특정 실시양태에서 C₆₋₉ 알칸아렌이다. 알칸아렌 기의 예는 다이페닐 메탄을 포함한다.

[0029] "알칸아렌다이일"은 알칸아렌 기의 이가 라디칼을 지칭한다. 특정 실시양태에서, 상기 알칸아렌다이일 기는 C₄₋₁₈ 알칸아렌다이일, C₄₋₁₆ 알칸아렌다이일, C₄₋₁₂ 알칸아렌다이일, C₄₋₈ 알칸아렌다이일, C₆₋₁₂ 알칸아렌다이일, C₆₋₁₀ 알칸아렌다이일, 및 특정 실시양태에서 C₆₋₉ 알칸아렌다이일이다. 알칸아렌다이일 기의 예는 다이페닐 메탄-4,4'-다이일을 포함한다.

[0030] "알켄일" 기는 기 (R)₂C=C(R)₂를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 알켄일 기는 구조식 -RC=C(R)₂를 가지며, 이때 상기 알켄일 기는 말단 기이며, 더 큰 분자에 결합된다. 이러한 실시양태에서, 각각의 R은 예를 들어 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 각각의 R은 수소 및 -CH=CH₂의 구조를 갖는 알켄일기이다.

[0031] "알콕시"는 R이 본원에 정의되는 알킬인 -OR 기를 말한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시 및 n-부톡시를 포함한다. 특정 실시양태에서, 알콕시기는 C₁₋₈ 알콕시, C₁₋₆ 알콕시, C₁₋₄ 알콕시, 특정 실시양태에서는 C₁₋₃ 알콕시이다.

[0032] "알킬"은 예를 들어 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 포화된 분지 또는 직쇄 비환형 탄화수소기의 1가 라디칼을 의미한다. 분지형 알킬은 최소 3개의 탄소 원자를 가짐이 이해될 것이다. 특정 실시양태에서, 알킬기는 C₂₋₆ 알킬, C₂₋₄ 알킬, 특정 실시양태에서는 C₂₋₃ 알킬이다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 3급-부틸, n-헥실, n-데실, 테트라데실 등을 포함한다. 특정 실시양태에서, 알킬기는 C₂₋₆ 알킬, C₂₋₄ 알킬, 특정 실시양태에서는 C₂₋₃ 알킬이다. 분지된 알킬기가 최소 3개의 탄소 원자를 가짐을 알 것이

다.

- [0033] "아렌다이일"은 이가 라디칼 일환상 또는 다환상 방향족 기를 지칭한다. 아렌다이일 기의 예는 벤젠-다이일 및 나프탈렌-다이일을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 아렌다이일 기는 C₆₋₁₂ 아렌다이일, C₆₋₁₀ 아렌다이일, C₆₋₉ 아렌다이일, 및 특정 실시양태에서, 벤젠-다이일이다.
- [0034] "사이클로알칸다이일"은 포화된 일환형 또는 다환형 탄화수소 기의 2가 라디칼을 가리킨다. 특정 실시양태에서, 사이클로알칸다이일기는 C₃₋₁₂ 사이클로알칸다이일, C₃₋₈ 사이클로알칸다이일, C₃₋₆ 사이클로알칸다이일, 특정 실시양태에서는 C₅₋₆ 사이클로알칸다이일이다. 사이클로알칸다이일기의 예는 사이클로헥산-1,4-다이일, 사이클로헥산-1,3-다이일 및 사이클로헥산-1,2-다이일을 포함한다.
- [0035] "사이클로알킬"은 일환형 또는 다환형 탄화수소 1가 라디칼 기를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 사이클로알킬기는 C₃₋₁₂ 사이클로알킬, C₃₋₈ 사이클로알킬, C₃₋₆ 사이클로알킬, 특정 실시양태에서는 C₅₋₆ 사이클로알킬이다.
- [0036] "헤테로알칸다이일"은 탄소 원자들 중 하나 이상이 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S 또는 P로 치환된 알칸다이일 기를 지칭한다. 헤테로알칸다이일의 특정 실시양태에서, 상기 헤테로원자는 N 및 O 중에서 선택된다.
- [0037] "헤테로사이클로알칸다이일"은 탄소 원자들 중 하나 이상이 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S 또는 P로 치환된 사이클로알칸다이일 기를 지칭한다. 헤테로사이클로알칸다이일의 특정 실시양태에서, 상기 헤테로원자는 N 및 O 중에서 선택된다.
- [0038] "헤테로아렌다이일"은 탄소 원자들 중 하나 이상이 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S 또는 P로 치환된 아렌다이일 기를 지칭한다. 헤테로아렌다이일의 특정 실시양태에서, 상기 헤테로원자는 N 및 O 중에서 선택된다.
- [0039] "헤테로사이클로알칸다이일"은 하나 이상의 탄소 원자가 N, O, S 또는 P 같은 헤테로원자로 대체된 사이클로알칸다이일기를 가리킨다. 헤테로사이클로알칸다이일의 특정 실시양태에서, 헤테로원자는 N 및 O로부터 선택된다.
- [0040] "마이클(Michael) 수용체"는 케톤, 나이트로, 할로, 나이트릴, 카본일 또는 나이트로기 같은 전자-회수 기에 인접한 알켄일기 같은 활성화된 알켄을 일컫는다. 마이클 수용체는 당 업계에 널리 공지되어 있다. "마이클 수용체 기"는 활성화된 알켄일기 및 전자-회수 기를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤, 비닐 설펜, 퀴논, 엔아민, 케티민, 옥사졸리딘 및 아크릴레이트로부터 선택된다. 마이클 수용체의 다른 예는 매더(Mather) 등의 문헌[*Proc. Polym. Sci.*, 2006, 31, 487-531]에 개시되어 있고, 아크릴레이트 에스터, 아크릴로나이트릴, 아크릴아마이드, 말레이미드, 알킬 메타크릴레이트, 사이아노아크릴레이트를 포함한다. 다른 마이클 수용체는 비닐 케톤, α,β-불포화된 알데하이드, 비닐 포스포네이트, 아크릴로나이트릴, 비닐 피리딘, 특정 아조 화합물, β-케토 아세틸렌 및 아세틸렌 에스터를 포함한다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤으로부터 유도되고, 하기 화학식 2a의 구조를 갖는다:
- [0041] [화학식 2a]
- [0042] $-S(O)_2-C(R)=CH_2$
- [0043] 상기 식에서,
- [0044] 각각의 R은 수소, 플루오르 및 C₁₋₃ 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 특정 실시양태에서, 각각의 R은 수소이다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 또는 마이클 수용체 기는 아크릴레이트를 포함하지 않는다. "마이클 수용체 화합물"은 하나 이상의 마이클 수용체를 포함하는 화합물을 가리킨다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 화합물은 다이비닐 설펜이고, 마이클 수용체 기는 비닐설펜일(-S(O)₂-CH=CH₂-)이다.
- [0045] 본원에 사용되는 "중합체"는 올리고머, 단독중합체 및 공중합체를 가리킨다. 달리 언급되지 않는 한, 분자량은 예를 들어 당 업계에서 인정되는 방식으로 폴리스타이렌 기준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 "Mn"으로 표시되는 중합체 물질의 수 평균 분자량이다.
- [0046] "치환된"은 하나 이상의 수소 원자가 각각 독립적으로 동일하거나 상이한 치환기(들)로 대체된 기를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 치환기는 할로젠, -S(O)₂OH, -S(O)₂, -SH, -SR(여기에서, R은 C₁₋₆ 알킬임), -COOH, -NO₂, -NR₂(여기에서, 각각의 R은 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 독립적으로 선택됨), -CN, =O, C₁₋₆ 알킬, -CF₃, -OH, 페닐,

C₂₋₆ 헤테로알킬, C₅₋₆ 헤테로아릴, C₁₋₆ 알콕시 및 -COR(여기에서, R은 C₁₋₆ 알킬임)로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 치환기는 -OH, -NH₂ 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다.

[0047] 이제, 말단 마이클 수용체 기를 갖는 황-함유 부가물, 접착 촉진제, 중합체, 조성물 및 방법의 특정 실시양태를 참조한다. 개시되는 실시양태는 특허청구범위를 한정하고자 하지 않는다. 반대로, 특허청구범위는 모든 대안, 변형 및 등가물을 포괄하고자 한다.

[0048] **황-함유 부가물**

[0049] 본원에 의해 제공되는 황-함유 부가물은 말단 마이클 수용체 기를 포함한다. 본 발명에 유용한 황-함유 중합체는 예컨대, 폴리티오에터, 폴리설파이드, 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 폴리티오에터의 예는 미국 특허 제6,123,179호에 개시되어 있다. 적합한 폴리설파이드의 예는 미국 특허 제4,623,711호에 개시되어 있다. 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 2작용성일 수 있고, 특정 실시양태에서, 2 초과, 예컨대 3, 4, 5, 또는 6의 작용도를 가질 수 있다. 황-함유 부가물은 2.05 내지 6, 2.1 내지 4, 2.1 내지 3, 2.2 내지 2.8, 특정 실시양태에서, 2.4 내지 2.6의 평균 작용도를 특징으로 하는, 상이한 작용도를 갖는 황-함유 부가물들의 혼합물을 포함할 수 있다. 황-함유 부가물은 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 갖고, 특정 실시양태에서는 2개의 마이클 수용체 기, 3, 4, 5, 또는 6개의 마이클 수용체 기를 갖는다. 황-함유 부가물은 예컨대, 2.05 내지 6, 2.1 내지 4, 2.1 내지 3, 2.2 내지 2.8, 특정 실시양태에서, 2.4 내지 2.6의 평균 마이클 수용체 작용도를 특징으로 하는 상이한 개수의 말단 마이클 수용체 기를 갖는 부가물들의 조합을 포함할 수 있다.

[0050] 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 갖는 폴리티오에터를 특징으로 하는 폴리티오에터 부가물을 포함한다.

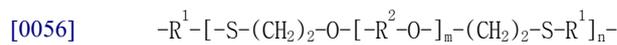
[0051] 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은

[0052] (a) 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 골격; 및

[0053] (b) 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기

[0054] 를 포함하는 폴리티오에터 부가물을 포함한다:

[0055] [화학식 1]



[0057] 상기 식에서,

[0058] (i) 각 R¹은 독립적으로 C₂₋₁₀ n-알칸다이일 기, C₃₋₆ 분지형 알칸다이일 기, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일 기, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일 기, 헤테로사이클릭 기, $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$ 기로부터 선택되고, 이때 각 R³은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고; (ii) 각 R²는 독립적으로 C₂₋₁₀ n-알칸다이일 기, C₃₋₆ 분지형 알칸다이일 기, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일 기, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일 기, 헤테로사이클릭 기, 및 $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 기로부터 선택되고; (iii) 각 X는 독립적으로 O, S, 및 -NR⁶- 기(이때 R⁶은 H 및 메틸 기로부터 선택됨)로부터 선택되고; (iv) m은 0 내지 50이고; (v) n은 1 내지 60의 정수이고; (vi) p는 2 내지 6의 정수이고; (vii) q는 1 내지 5의 정수이고; (viii) r은 2 내지 10의 정수이다.

[0059] 화학식 1의 화합물의 특정 실시양태에서, R¹은 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이며, 이때 각 X는 독립적으로 -O- 및 -S-로부터 선택된다. R¹이 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 인 특정 실시양태에서 각 X는 -O-이고, 특정 실시양태에서, 각 X는 -S-이다.

[0060] 화학식 1의 화합물의 특정 실시양태에서, R¹은 $[-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ 이며, 이때 각 X는 독립적으로 -O- 및 -S-로부터 선택된다. R¹이 $[-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ 인 특정 실시양태에서, 각 X는 -O-이고, 특정 실시양태에서, 각 X

는 -S-이다.

[0061] 특정 실시양태에서, 화학식 3a의 R^1 은 $-[(-CH_2-)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 이며, 이때 p는 2이고, X는 O이고, q는 2이고, r은 2이고, R^2 는 에탄다이일이고, m은 2이고, n은 9이다.

[0062] 마이클 수용체 기는 당업계에 공지되어 있다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 활성화된 알켄, 예컨대 전자-흡인기(예컨대 에논, 니트로, 할로, 니트릴, 카본일, 또는 니트로 기)에 근접한 알켄일 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤, 비닐 설폰, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민, 및 옥사졸리딘 으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 각각의 마이클 수용체 기는 동일할 수도 있고, 특정 실시양태에서, 상 기 마이클 수용체 기의 적어도 일부는 상이하다.

[0063] 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 설폰으로부터 유도되고, 하기 화학식 2의 구조를 갖는다:

[0064] [화학식 2]

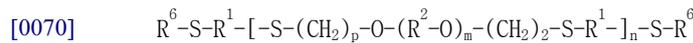


[0066] 상기 식에서,

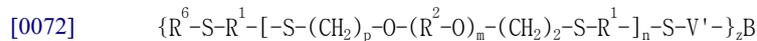
[0067] 각 R^4 는 독립적으로 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다. 화학식 2의 특정 실시양태에서, 각 R^4 는 수소이다.

[0068] 황-함유 부가물이 폴리티오에터 부가물을 포함하는 특정 실시양태에서, 상기 폴리티오에터 부가물은 하기 화학 식 3의 폴리티오에터 부가물, 하기 화학식 3a의 폴리티오에터 부가물, 및 이들의 조합으로부터 선택된다:

[0069] [화학식 3]



[0071] [화학식 3a]



[0073] 상기 식에서,

[0074] 각 R^1 은 독립적으로 C₂₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일, C₅₋₈ 헤테로사이클 로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때

[0075] s는 2 내지 6의 정수이고;

[0076] q는 1 내지 5의 정수이고;

[0077] r은 2 내지 10의 정수이고;

[0078] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

[0079] 각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NHR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

[0080] 각 R^2 는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알칸다이일, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일, C₆₋₁₄ 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되며, 이때 s, q, r, R^3 , 및 X는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;

[0081] m은 0 내지 50의 정수이고;

[0082] n은 0 내지 60의 정수이고;

[0083] p는 2 내지 6의 정수이고;

[0084] B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 B(-V)_z의 코어를 나타내며, 이때,

- [0085] z는 3 내지 6의 정수이고;
- [0086] 각 V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;
- [0087] 각 -V'-는 -V와 티올의 반응으로부터 유도되고;
- [0088] 각 R⁶은 독립적으로 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 잔기이다.
- [0089] 화학식 3 및 화학식 3a의 특정 실시양태에서, R¹은 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r$ -이며, 이때 p는 2이고, X는 -O-이고, q는 2이고, r은 2이고, R²는 에탄다이일이고, m은 2이고, n은 9이다.
- [0090] 화학식 3 및 화학식 3a의 특정 실시양태에서, R¹은 C₂₋₆ 알칸다이일 및 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$ -로부터 선택된다.
- [0091] 화학식 3 및 화학식 3a의 특정 실시양태에서, R¹은 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$ -이고, 특정 실시양태에서 X는 -O-이고, 특정 실시양태에서, X는 -S-이다.
- [0092] R¹이 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$ -인 화학식 3 및 화학식 3a의 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -S-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, q는 2이고, r은 2이고, X는 -O-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -O-이다.
- [0093] R¹이 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$ -인 화학식 3 및 화학식 3a의 특정 실시양태에서, 각 R³은 수소이고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R³는 메틸이다.
- [0094] 화학식 3 및 화학식 3a의 부가물의 특정 실시양태에서, 각 R¹은 동일하고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R¹은 상이하다.
- [0095] 화학식 3 및 화학식 3a의 부가물의 특정 실시양태에서, 각 R⁶은 독립적으로 비닐 케톤, 비닐 설폰, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민, 및 옥사졸리딘으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 각각의 마이클 수용체 기는 동일할 수도 있고, 특정 실시양태에서, 상기 마이클 수용체 기의 적어도 일부는 상이하다.
- [0096] 화학식 3 및 화학식 3a의 부가물의 특정 실시양태에서, 각 R⁶가 독립적으로 비닐 설폰으로부터 유도되고, 하기 화학식 2의 구조를 갖는다:
- [0097] [화학식 2]
- [0098] $-\text{CH}_2\text{-C(R}^4)_2\text{-S(O)}_2\text{-C(R}^4)=\text{CH}_2$
- [0099] 상기 식에서,
- [0100] 각 R⁴는 독립적으로 수소 및 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다. 각 R⁶가 화학식 2의 잔기인 화학식 3 및 화학식 3a의 화합물의 특정 실시양태에서, 각 R⁴는 수소이다.
- [0101] 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 폴리설파이드 부가물을 포함한다.
- [0102] 본원에서 사용되는 용어 "폴리설파이드"는 중합체 골격에서 및/또는 중합체 쇄 상의 말단 또는 펜던트 위치에서 하나 이상의 다이설파이드 결합, 즉 $-\text{S}-\text{S}-$ 결합을 함유하는 중합체를 지칭한다. 특정 실시양태에서, 폴리설파이드 중합체는 2개 이상의 황-황 결합을 가질 것이다. 적합한 폴리설파이드는 아크조 노벨(Akzo Nobel) 및 토레이 파인 케미칼즈(Toray Fine Chemicals)로부터 티오클(Thiokol)-LP 및 티오플라스트[®](Thioplast)라는 상품명으로 상업적으로 입수될 수 있다. 티오플라스트 제품은 예를 들면, 1,100 미만의 분자량부터 8,000 초과 분자량까지 넓은 범위의 분자량으로 입수될 수 있고, 이때 분자량은 몰 당 평균 분자량(g)이다. 몇몇 경우, 폴리설파이드는 1,000 내지 4,000의 수 평균 분자량을 갖는다. 이들 제품들의 가교결합 밀도도 사용된 가교결합제의 양에 따라 상이하다. 이들 제품들의 "-SH" 함량, 즉 티올 또는 머캡탄 함량도 상이할 수 있다. 폴리설파

이드의 머캡탄 함량 및 분자량은 중합체의 경화 속도에 영향을 미칠 수 있고, 이때 경화 속도는 분자량에 따라 증가한다.

[0103] 본 발명의 특정 실시양태에서, 전술된 폴리설파이드 이외에 또는 대신에, 밀폐제는 (a) 90 몰% 내지 25 몰%의 화학식 I의 머캡탄 중결된 다이설파이드 중합체; 및 (b) 10 몰% 내지 75 몰%의 하기 화학식 II의 다이에틸 포르말 머캡탄 중결된 폴리설파이드 중합체를 포함하는 중합체 혼합물을 포함하는 조성물로부터 침착된다:

[0104] [화학식 I]

[0105] HS(RSS)_mR-SH

[0106] [화학식 II]

[0107] HS(RSS)_nR-SH

[0108] 상기 식에서,

[0109] R은 -C₂H₄-O-CH₂-O-C₂H₄-이고; R'는 2개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 4개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 티오에테르, 4개 내지 20개의 탄소 원자 및 1개의 산소 원자를 갖는 알킬 에테르, 4개 내지 20개의 탄소 원자 및 2개 내지 4개의 산소 원자(이들 각각은 2개 이상의 탄소 원자에 의해 나머지로부터 분리됨)를 갖는 알킬 에테르, 6개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지환족, 및 방향족 저급 알킬로부터 선택된 2가 구성원이고; m 및 n의 값은 다이에틸 포르말 머캡탄 중결된 폴리설파이드 중합체 및 머캡탄 중결된 다이설파이드 중합체가 1,000 달톤 내지 4,000 달톤, 예컨대, 1,000 달톤 내지 2,500 달톤 의 평균 분자량을 갖도록 하는 값이다. 이러한 중합체 혼합물은 인용된 부분이 본원에 참고로 도입되는 미국 특허 제4,623,711호의 컬럼 4의 제18행 내지 컬럼 8의 제35행에 기재되어 있다. 몇몇 경우, 상기 화학식에서 R'는 -CH₂-CH₂-; -C₂H₄-O-C₂H₄-; -C₂H₄-S-C₂H₄-; -C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-; 또는 -CH₂-C₆H₄-CH₂-이다.

[0110] 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 부가물은 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 폴리티오에터 부가물, 2개 이상의 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 폴리설파이드 부가물, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0111] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물은 (a) 황-함유 중합체; 및 (b) 마이클 수용체 기 및 상기 황-함유 중합체의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.

[0112] 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 폴리티오에터 및 폴리설파이드, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 폴리티오에터를 포함하고, 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 폴리설파이드를 포함한다. 상기 황-함유 중합체는 상이한 폴리티오에터 및/또는 폴리설파이드의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 폴리티오에터 및/또는 폴리설파이드는 동일하거나 상이한 작용도를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 평균 작용도 2 내지 6, 2 내지 4, 2 내지 3, 특정 실시양태에서, 2.05 내지 2.5를 갖는다. 예컨대, 황-함유 중합체는 2작용성 황-함유 중합체, 3작용성 황-함유 중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0113] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 상기 화합물 (b)의 말단 반응성 기와 반응성인 기로 중결된다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기를 갖는 화합물은 2개의 마이클 수용체 기를 갖고, 상기 황-함유 중합체의 말단 기는 마이클 수용체 기 예컨대 티올 기와 반응성이다. 황-함유 중합체는 말단 티올 기, 말단 알켄일 기, 또는 말단 에폭시 기를 포함할 수 있다.

[0114] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 티올-중결된다. 티올-작용성 폴리티오에터의 예는 예컨대 미국 특허 제 6,172,179호에 개시되어 있다. 특정 실시양태에서, 티올-작용성 폴리티오에터는 퍼마폴® P3.1E(캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능)를 포함한다.

[0115] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 (a) 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 골격을 포함하는 폴리티오에터를 포함한다:

[0116] [화학식 1]

[0117] -R¹-[-S-(CH₂)₂-O-[-R²-O]_m-(CH₂)₂-S-R¹]_n-

- [0118] 상기 식에서,
- [0119] (i) 각 R^1 은 독립적으로 C_{2-10} n-알칸다이일 기, C_{3-6} 분지형 알칸다이일 기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일 기, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일 기, 헤테로사이클릭 기, $-[(-CHR^3-)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$ 기(이때 각 R^3 은 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 선택되고;
- [0120] (ii) 각 R^2 는 독립적으로 C_{2-10} n-알칸다이일 기, C_{3-6} 분지형 알칸다이일 기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일 기, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일 기, 헤테로사이클릭 기, 및 $-[(-CH_2-)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 기로부터 선택되고;
- [0121] (iii) 각 X는 독립적으로 O, S, 및 $-NR^6-$ 기로부터 선택되고, 이때 R^6 는 H 및 메틸 기로부터 선택되고;
- [0122] (iv) m은 0 내지 50이고;
- [0123] (v) n은 1 내지 60의 정수이고;
- [0124] (vi) p는 2 내지 6의 정수이고;
- [0125] (vii) q는 1 내지 5의 정수이고;
- [0126] (viii) r은 2 내지 10의 정수이다.
- [0127] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 하기 화학식 4의 폴리티오에터, 하기 화학식 4a의 폴리티오에터, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리티오에터를 포함한다:
- [0128] [화학식 4]
- [0129] $HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-SH$
- [0130] [화학식 4a]
- [0131] $\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V^1-\}_2B$
- [0132] 상기 식에서,
- [0133] 각 R^1 은 독립적으로 C_{2-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때
- [0134] s는 2 내지 6의 정수이고;
- [0135] q는 1 내지 5의 정수이고;
- [0136] r은 2 내지 10의 정수이고;
- [0137] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0138] 각 X는 독립적으로 $-O-$, $-S-$, 및 $-NHR-$ 로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0139] 각 R^2 는 독립적으로 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때 s, q, r, R^3 , 및 X는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;
- [0140] m은 0 내지 50의 정수이고;
- [0141] n은 0 내지 60의 정수이고;
- [0142] p는 2 내지 6의 정수이고;
- [0143] B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때,

- [0144] z는 3 내지 6의 정수이고;
- [0145] 각 V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;
- [0146] 각 -V'-는 -V와 티올의 반응으로부터 유도된다.
- [0147] 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 이고, 이때 p는 2이고, X는 -O-이고, q는 2이고, r은 2이고, R^2 는 에탄다이일이고, m은 2이고, n은 9이다.
- [0148] 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택된다.
- [0149] 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이고, 특정 실시양태에서, X는 -O-이고, 특정 실시양태에서, X는 -S-이다.
- [0150] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 인 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -S-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, q는 2이고, r은 2이고, X는 -O-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -O-이다.
- [0151] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 인 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, 각 R^3 은 수소이고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^3 은 메틸이다.
- [0152] 화학식 4 및 화학식 4a의 특정 실시양태에서, 각 R^1 은 동일하고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^1 은 상이하다.
- [0153] 다양한 방법들이 이런 폴리티오에터의 제조를 위해 이용될 수 있다. 적합한 티올-작용성 폴리티오에터, 및 이의 제조 방법의 예는 미국 특허 제6,172,179호 컬럼 2, 라인 29 내지 컬럼 4, 라인 22; 컬럼 6, 라인 39 내지 컬럼 10, 라인 50; 및 컬럼 11, 라인 65 내지 컬럼 12, 라인 22에 기재되어 있고, 이러한 인용 부분은 본원에 참고로 인용된다. 이런 티올-작용성 폴리티오에터는 2작용성, 즉, 2개의 티올 말단 기를 갖는 선형 중합체일 수 있고, 또는 다작용성, 즉 3개 이상의 티올 말단 기를 갖는 분지형 중합체일 수 있다. 적합한 티올-작용성 폴리티오에터는 예컨대, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 퍼마폴® P3.1E로서 상업적으로 입수가능하다.
- [0154] 적합한 티올-작용성 폴리티오에터는 다이비닐 에터 또는 다이비닐 에터들의 혼합물을 과량의 다이티올 또는 다이티올들의 혼합물과 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 티올-작용성 폴리티오에터의 제조에 사용하기 적합한 다이티올은 하기 화학식 5를 갖는 다이티올, 본원에 개시된 다른 다이티올, 또는 본원에 기재된 다이티올들의 조합을 포함한다.
- [0155] 특정 실시양태에서, 다이티올은 하기 화학식 5의 구조를 갖는다:
- [0156] [화학식 5]
- [0157] $HS-R^1-SH$
- [0158] 상기 식에서,
- [0159] R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고; 이때,
- [0160] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0161] 각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0162] s는 2 내지 6의 정수이고;
- [0163] q는 1 내지 5의 정수이고;

- [0164] r은 정수 2 내지 10의 정수이다.
- [0165] 화학식 5의 다이티올의 특정 실시양태에서, R¹은 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 이다.
- [0166] 화학식 5의 화합물의 특정 실시양태에서, X는 -O- 및 -S-로부터 선택되고, 따라서 화학식 5의 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 은 $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-O}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 또는 $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-S}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 이다. 특정 실시양태에서, p 및 r은 같고, 예컨대 p 및 r은 둘다 2이다.
- [0167] 화학식 5의 다이티올의 특정 실시양태에서, R¹은 C₂₋₆ 알칸다이일 및 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 로부터 선택된다.
- [0168] R¹이 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 인 특정 실시양태에서, X는 -O-이고, 특정 실시양태에서, X는 -S-이다.
- [0169] R¹이 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 인 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -S-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, q는 2이고, r은 2이고, X는 -O-이고; 특정 실시양태에서, p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -O-이다.
- [0170] R¹이 $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ 인 특정 실시양태에서, 각 R³은 수소이고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R³은 메틸이다.
- [0171] 적합한 다이티올의 예는 예컨대, 1,2-에탄다이티올, 1,2-프로판다이티올, 1,3-프로판다이티올, 1,3-부탄다이티올, 1,4-부탄다이티올, 2,3-부탄다이티올, 1,3-펜탄다이티올, 1,5-펜탄다이티올, 1,6-헥산다이티올, 1,3-다이머캡토-3-메틸부탄, 다이펜텐다이머캡탄, 에틸사이클로헥실다이티올(ECHDT), 다이머캡토다이에틸설파이드, 메틸-치환된 다이머캡토다이에틸설파이드, 다이메틸-치환된 다이머캡토다이에틸설파이드, 다이머캡토다이옥사옥탄, 1,5-다이머캡토-3-옥사펜탄, 및 전술된 것들의 조합을 포함한다. 폴리티올은 저급(예컨대, C₁₋₆) 알킬 기, 저급 알콕시 기, 및 하이드록실 기로부터 선택되는 하나 이상의 펜던트 기를 가질 수 있다. 적합한 알킬 펜던트 기는, 예컨대, C₁₋₆ 선형 알킬, C₃₋₆ 분지형 알킬, 사이클로펜틸, 및 사이클로헥실을 포함한다.
- [0172] 적합한 다이티올의 다른 예는 다이머캡토다이에틸설파이드(DMDS) (화학식 5에서, R¹은 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ 이고, 이때 p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -S-이다); 다이머캡토다이옥사옥탄(DMDO)(화학식 5에서, R¹은 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ 이고, 이때 p는 2이고, q는 2이고, r은 2이고, X는 -O-이다); 및 1,5-다이머캡토-3-옥사펜탄(화학식 5에서, R¹은 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ 이고, 이때 p는 2이고, r은 2이고, q는 1이고, X는 -O-이다)를 포함한다. 또한, 탄소 골격 및 펜던트 알킬 기, 예컨대 메틸 기에서 모두 헤테로원자를 포함하는 다이티올을 사용할 수도 있다. 이런 화합물은, 예컨대, 메틸-치환된 DMDS, 예컨대 HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH 및 다이메틸 치환된 DMDS, 예컨대 HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH 및 HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH를 포함한다.
- [0173] 폴리티오에터 및 폴리티오에터 부가물의 제조에 적합한 다이비닐 에터는, 예컨대, 하기 화학식 6의 다이비닐 에터를 포함한다:
- [0174] [화학식 6]
- [0175] $\text{CH}_2=\text{CH-O-}(\text{-R}^2\text{-O-})_m\text{-CH}=\text{CH}_2$
- [0176] 상기 식에서,
- [0177] 화학식 6의 R²는 C₂₋₆ n-알칸다이일 기, C₃₋₆ 분지형 알칸다이일 기, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일 기, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일 기, 및 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ 로부터 선택되고, 이때 p는 2 내지 6의 정수이고, q는 1 내지 5의 정수이고, r은 2 내지 10의 정수이다. 화학식 6의 다이비닐 에터의 특정 실시양태에서, R²는 C₂₋₆ n-알칸다

이일 기, C₃₋₆ 분지형 알칸다이일 기, C₆₋₈ 사이클로알칸다이일 기, C₆₋₁₀ 알칸사이클로알칸다이일 기, 특정 실시양태에서, $-[(-CH_2-)_p-O]_q-(-CH_2-)_r-$ 이다.

[0178] 적합한 다이비닐 에터는, 예컨대, 하나 이상의 옥시알칸다이일 기, 예컨대 1 내지 4개의 옥시알칸다이일 기를 갖는 화합물, 즉, 화학식 6의 m이 1 내지 4의 정수인 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 화학식 6의 m은 2 내지 4의 정수이다. 또한, 분자 당 옥시알칸다이일 유닛의 수에 대한 비-인티그럴(n-integral) 평균 값을 특징으로 하는 상업적으로 입수가 가능한 다이비닐 에터 혼합물을 사용할 수도 있다. 따라서, 화학식 6의 m은 0 내지 10.0, 예컨대 1.0 내지 10.0, 1.0 내지 4.0, 또는 2.0 내지 4.0의 유리수 값을 가질 수도 있다.

[0179] 적합한 다이비닐 에터의 예는, 예컨대, 다이비닐 에터, 에틸렌 글리콜 다이비닐 에터(EG-DVE) (화학식 6의 R²는 에탄다이일이고, m은 1임), 부탄다이올 다이비닐 에터(BD-DVE) (화학식 6의 R²는 부탄다이일이고, m은 1임), 헥산다이올 다이비닐 에터(HD-DVE) (화학식 6의 R²는 헥산다이일이고, m은 1임), 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터(DEG-DVE) (화학식 4의 R²는 에탄다이일이고, m은 2임), 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터(화학식 14의 R²는 에탄다이일이고, m은 3임), 테트라에틸렌 글리콜 다이비닐 에터(화학식 6의 R²는 에탄다이일이고, m은 4임), 사이클로헥산다이메탄올 다이비닐 에터, 폴리테트라하이드로푸릴 다이비닐 에터; 트라이비닐 에터 단량체, 예컨대 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터; 테트라작용성 에터 단량체, 예컨대 펜타에리트리톨 테트라비닐 에터; 및 2개 이상의 이런 폴리비닐 에터 단량체들의 조합을 포함한다. 폴리비닐 에터는 알킬 기, 하이드록실 기, 알콕시 기, 및 아민 기로부터 선택되는 하나 이상의 펜던트 기를 가질 수 있다.

[0180] 특정 실시양태에서, 화학식 6의 R²가 C₃₋₆ 분지형 알칸다이일인 다이비닐 에터는 폴리하이드록시 화합물을 아세틸렌과 반응시켜 제조될 수 있다. 이런 유형의 다이비닐 에터의 예는, 화학식 6의 R²가 알킬-치환된 메탄다이일 기 예컨대 $-CH(CH_3)-$ 인 화합물(예컨대 플루리올[®] 블렌드 예컨대 플루리올[®]E-200 다이비닐 에터(뉴저지주 파실페니 소재의 바스프 코퍼레이션), 이때 화학식 6의 R²는 에탄다이일이고, m은 3.8임) 또는 알킬-치환된 에탄다이일 예컨대 $-CH_2CH(CH_3)-$ 인 화합물(예컨대 DPE-2 및 DPE-3(뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠)를 비롯한 DPE 중합체 블렌드)을 포함한다.

[0181] 다른 유용한 다이비닐 에터는 화학식 6의 R²가 폴리테트라하이드로푸릴(폴리-THF) 또는 폴리옥시알칸다이일, 예컨대 약 3 단량체 유닛 평균을 갖는 것들인 화합물을 포함한다.

[0182] 2개 이상의 유형의 화학식 6의 폴리비닐 에터 단량체가 사용될 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 2개의 화학식 5의 다이티올 및 1개의 화학식 6의 폴리비닐 에터 단량체, 1개의 화학식 5의 다이티올 및 2개의 화학식 6의 폴리비닐 에터 단량체, 2개의 화학식 5의 다이티올 및 2개의 화학식 6의 다이비닐 에터 단량체, 및 2개 초과, 화학식 5 및 화학식 6 중 하나 또는 이들 모두의 화합물이 다양한 티올-작용성 폴리티오에터를 생성하기 위해 사용될 수 있다.

[0183] 특정 실시양태에서, 폴리비닐 에터 단량체는 20 내지 50 몰% 미만, 특정 실시양태에서, 30 내지 50 몰% 미만의 티올-작용성 폴리티오에터의 제조에 사용되는 반응물을 포함한다.

[0184] 본원에 의해 제공된 특정 실시양태에서, 다이티올 및 다이비닐 에터의 상대량은 말단 티올 기를 갖는 폴리티오에터를 수득하도록 선택된다. 따라서, 화학식 5의 다이티올 또는 2개 이상의 상이한 화학식 5의 다이티올들의 혼합물은 티올 기 대 비닐 기의 몰 비가 1:1 초과, 예컨대 1.1 내지 2.0:1.0이 되도록 하는 상대량으로 화학식 6의 다이비닐 에터 또는 2개 이상의 상이한 화학식 6의 다이비닐 에터들의 혼합물과 반응된다.

[0185] 다이티올 및 다이비닐 에터 화합물들 사이의 반응은 자유 라디칼 촉매에 의해 촉진될 수 있다. 적합한 자유 라디칼 촉매는, 예컨대, 아조 화합물, 예컨대 아조비스니트릴 예컨대 아조(비스)이소부티로니트릴(AIBN); 유기 퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드 및 t-부틸 퍼옥사이드; 및 무기 퍼옥사이드, 예컨대 과산화수소를 포함한다. 상기 촉매는 자유 라디칼 촉매, 이온성 촉매, 또는 자외선일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 촉매는 산성 또는 염기성 화합물을 포함하지 않고, 분해 시 산성 또는 염기성 화합물을 생성하지 않는다. 자유 라디칼 촉매의 예는 아조형 촉매, 예컨대 V아조[®]-57(듀퐁), V아조[®]-64(듀퐁), V아조[®]-67(듀퐁), V-70[®](와코 스페셜티 케미칼즈), 및 V-65B[®](와코 스페셜티 케미칼즈)를 포함한다. 다른 자유 라디칼 촉매의 예는 알킬 퍼옥사이드,

예컨대 t-부틸 퍼옥사이드이다. 또한, 양이온성 광개시 잔기와 함께 또는 없이 자외선 조사에 의해 수행될 수도 있다.

- [0186] 본원에 의해 제공되는 티올-작용성 폴리티오에터는 하나 이상의 화학식 5의 화합물 및 하나 이상의 화학식 6의 화합물을 합친 후, 적절한 촉매를 첨가하고, 30℃ 내지 120℃, 예컨대 70℃ 내지 90℃의 온도에서, 2 내지 24 시간, 예컨대 2 내지 6 시간의 시간 동안 반응을 수행한다.
- [0187] 본원에 개시된 바와 같이, 티올-말단 폴리티오에터는 다작용성 폴리티오에터를 포함할 수 있고, 즉, 2.0 초과의 평균 작용도를 가질 수 있다. 적합한 다작용성 티올-말단 폴리티오에터는, 예컨대, 하기 화학식 7의 구조를 갖는 화합물을 포함한다:
- [0188] [화학식 7]
- [0189] $B(-A-SH)_z$
- [0190] 상기 식에서,
- [0191] (i) A는, 예컨대 화학식 1의 구조를 포함하고, (ii) B는 다작용화제의 z-가 잔기를 나타내고; (iii) z는 2.0 초과의 평균 값을 갖고, 특정 실시양태에서, 2 내지 3의 값, 2 내지 4의 값, 또는 3 내지 6의 값을 갖고, 특정 실시양태에서는, 3 내지 6의 정수이다.
- [0192] 이런 다작용성 티올-작용성 중합체의 제조에 사용하기에 적합한 다작용화제는 3작용화제, 즉 z가 3인 화합물을 포함한다. 적합한 3작용화제는, 예컨대, 미국 특허 출원 공개 제2010/0010133호, 단락 [0102]-[0105]에 개시된 트라이알릴 시아누레이트(TAC), 1,2,3-프로판트라이티올, 이소시아누레이트-함유 트라이티올, 및 이들의 조합을 포함하고, 이의 인용 부분은 본원에 참고로 인용된다. 다른 유용한 다작용화제는 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터, 및 미국 특허 제4,366,307호; 제4,609,762호; 및 제5,225,472호에 기재된 폴리티올을 포함한다. 다작용화제의 혼합물도 사용될 수 있다.
- [0193] 결과로서, 본원에 의해 제공되는 실시양태에서 사용하기에 적합한 티올-작용성 폴리티오에터는 넓은 범위의 평균 작용도를 가질 수 있다. 예컨대, 3작용화제는 2.05 내지 3.0, 예컨대 2.1 내지 2.6의 평균 작용도를 제공할 수 있다. 보다 넓은 범위의 평균 작용도는 테트라작용성 또는 그 이상의 작용도 다작용화제를 사용함에 의해 성취될 수 있다. 또한, 당업계의 통상의 기술자에게 이해되는 바와 같이, 작용도는 또한 화학양론과 같은 인자에 의해 영향을 받을 수도 있다.
- [0194] 2.0 초과의 작용도를 갖는 티올-작용성 폴리티오에터는 미국 특허 출원 공개 제2010/0010133호에 기재된 2작용성 티올-작용성 폴리티오에터와 유사한 방식으로 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리티오에터는 (i) 본원에 기재된 하나 이상의 다이티올을, (ii) 본원에 기재된 하나 이상의 다이비닐 에터, 및 (iii) 하나 이상의 다작용화제와 혼합함으로써 제조될 수 있다. 그 후 혼합물을 임의적으로 적합한 촉매의 존재 하에 반응시켜 2.0 초과의 작용도를 갖는 티올-작용성 폴리티오에터를 제공할 수 있다.
- [0195] 따라서, 특정 실시양태에서, 티올-말단 폴리티오에터는
- [0196] (a) 하기 화학식 5의 다이티올:
- [0197] [화학식 5]
- [0198] $HS-R^1-SH$
- [0199] [상기 식에서,
- [0200] R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고; 이때
- [0201] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0202] 각 X는 독립적으로 -O-, -S-, -NH-, 및 -NR-로부터 선택되며, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0203] s는 2 내지 6의 정수이고;

- [0204] q는 1 내지 5의 정수이고;
- [0205] r은 2 내지 10의 정수이다]; 및
- [0206] (b) 하기 화학식 6의 다이비닐 에터:
- [0207] [화학식 6]
- [0208] $CH_2=CH-O-[-R^2-O-]_m-CH=CH_2$
- [0209] [상기 식에서,
- [0210] 각 R^2 는 독립적으로 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3-)]_s-X-$
 $]_q-(CHR^3-)_r-$ 로부터 선택되고, 이때 s, q, r, R^3 , 및 X는 상기에서 정의된 바와 같고;
- [0211] m은 0 내지 50의 정수이고;
- [0212] n은 0 내지 60의 정수이고;
- [0213] p는 정수 2 내지 6이다]
- [0214] 를 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.
- [0215] 그리고, 특정 실시양태에서, 상기 반응물은 (c) 다작용성 화합물 예컨대 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ (이때, B, -V, 및 z는 본원에 정의된 바와 같다)을 포함한다.
- [0216] 본원에 의해 제공되는 티올-말단 폴리티오에터는 분자량 분포를 갖는 티올-말단 폴리티오에터를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 유용한 티올-말단 폴리티오에터는 500 달톤 내지 20,000 달톤, 특정 실시양태에서, 2,000 달톤 내지 5,000 달톤, 특정 실시양태에서, 3,000 달톤 내지 4,000 달톤의 수 평균 분자량을 보일 수 있다. 특정 실시양태에서, 유용한 티올-말단 폴리티오에터는 1 내지 20, 특정 실시양태에서, 1 내지 5의 다분산도(M_w/M_n ; 중앙 평균 분자량/수 평균 분자량)를 보인다. 티올-말단 폴리티오에터의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 동정될 수 있다.
- [0217] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 티올-작용성 폴리티오에터는 설펜, 에스터 및/또는 다이설파이드 연결기를 본질적으로 포함하지 않거나, 포함하지 않는다. 본원에서 사용되는 "설펜, 에스터 및/또는 다이설파이드 연결기를 본질적으로 포함하지 않는"은 상기 티올-작용성 중합체의 연결기의 2 몰% 미만인 설펜, 에스터, 및/또는 다이설파이드 연결기인 것을 의미한다. 결과로서, 특정 실시양태에서, 생성된 티올-작용성 폴리티오에터는 또한 설펜, 에스터, 및/또는 다이설파이드 연결기를 실질적으로 포함하지 않거나, 또는 포함하지 않는다.
- [0218] 황-함유 마이클 수용체 부가물을 제조하기 위해, 황-함유 중합체(예컨대 본원에 개시된 것들)는 (b) 상기 황-함유 중합체의 말단 기와 반응성인 기 및 마이클 수용체 기를 갖는 화합물과 반응될 수 있다.
- [0219] 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤, 비닐 설펜, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민, 및 옥사졸리딘으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤이고, 특정 실시양태에서, 비닐 설펜 예컨대 다이비닐 설펜이다. 마이클 수용체 기를 갖는 화합물이 다이비닐 설펜인 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 티올-말단 예컨대 티올-말단 폴리티오에터, 티올-말단 폴리설파이드, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0220] 황-함유 중합체와 마이클 수용체 기 및 상기 황-함유 중합체의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물 사이의 반응은 적절한 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0221] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 촉매 예컨대 아민 촉매를 포함한다. 예컨대, 상기 황-함유 중합체가 티올-말단형이고 상기 화합물이 2작용성 마이클 수용체인 실시양태에서, 상기 반응은 아민 촉매의 존재 하에 일어날 수 있다. 적합한 아민 촉매의 예는, 예컨대, 트라이에틸렌다이아민(1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 닙코), 다이메틸사이클로헥실아민(DMCHA), 다이메틸에탄올아민(DMEA), 비스-(2-다이메틸아미노에틸)에터, N-에틸모폴린, 트라이에틸아민, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 펜타메틸다이에틸렌 트라이아민(PMDETA), 벤질다이메틸아민(BDMA), N,N,N'-트라이메틸-N'-하이드록시에틸-비스(아미노에틸)에터, 및 N'-(3-(다이메틸아미노)프로필)-N,N-다이메틸-1,3-프로판다이아민을 포함한다.

[0222] **조성물**

[0223] 마이클 부가 화학물질(chemistry)이 황-함유 중합체와 연계하여 다양한 방식으로 사용되어 경화성 조성물을 제공할 수 있다. 예컨대, 본원에 의해 제공되는 경화성 조성물은 (a) 황-함유 중합체 및 마이클 수용체 경화제; (b) 황-함유 마이클 수용체 부가물 및 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 경화제; 또는 (c) 황-함유 중합체, 및 단량체 마이클 수용체 및 황-함유 마이클 수용체 부가물의 조합물을 포함하는 경화제를 포함할 수 있다.

[0224] **황-함유 중합체 및 마이클 수용체 경화제**

[0225] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 황-함유 중합체 및 마이클 수용체 경화제를 포함한다. 황-함유 중합체는 마이클 수용체와 반응성인 말단 기를 갖는 폴리티오에터 또는 폴리티오에터들의 조합물; 마이클 수용체와 반응성인 말단 기를 갖는 폴리설파이드 또는 폴리설파이드들의 조합물; 또는 진술된 것들의 조합일 수 있다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 티올-말단형이다. 이런 실시양태에서, 마이클 수용체는 다작용성이고, 상기 황-함유 중합체의 말단 기와 반응성인 마이클 수용체 기를 가질 것이다.

[0226] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 본원에 개시된 임의의 티올-말단 폴리티오에터, 예컨대 화학식 1의 티올-말단 폴리티오에터를 비롯한 티올-말단 폴리티오에터를 포함한다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 티올-말단 폴리티오에터, 예컨대 화학식 4의 티올-말단 폴리티오에터, 화학식 4a의 티올-말단 폴리티오에터, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 2작용성 황-함유 중합체, 3작용성-함유 중합체 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 티올-말단 중합체는 2 내지 3, 특정 실시양태에서, 2.2 내지 2.8의 평균 작용도를 갖는 황-함유 중합체들의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 티올-말단 폴리티오에터는 퍼마폴® 3.1E(PRC-테소토 인터내셔널에서 입수가가능)을 포함한다.

[0227] 다작용성 마이클 수용체는 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는다. 다작용성 마이클 수용체는 평균 마이클 수용체 작용도가 2 내지 6, 2 내지 4, 2 내지 3, 특정 실시양태에서, 2.05 내지 2.5일 수 있다. 특정 실시양태에서, 다작용성 마이클 수용체는 2작용성, 예컨대, 다이비닐 케톤 및 다이비닐 설폰이다. 2 초과와 작용도를 갖는 마이클 수용체는, 적절한 반응 조건을 이용하여 마이클 수용체 기 및 다작용화제(예컨대 본원에 개시된 것들)의 말단 기와 반응성인 기를 갖는 화합물을 반응시킴에 의해 제조될 수 있다.

[0228] 마이클 수용체가 경화제로서 사용되는 특정 실시양태에서, 마이클 수용체의 분자량은 600 달톤 미만, 400 달톤 미만, 특정 실시양태에서, 200 달톤 미만이다.

[0229] 특정 실시양태에서, 마이클 수용체는 상기 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 2 중량% 내지 약 8 중량%, 약 2 중량% 내지 약 6 중량%, 특정 실시양태에서, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%로 포함되며, 이때 중량%는 조성물의 총 건조 고체 중량을 기준으로 한다.

[0230] **황-함유 마이클 수용체 부가물 및 경화제**

[0231] 특정 실시양태에서, 조성물은 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물 및 황-함유 중합체 경화제를 포함한다.

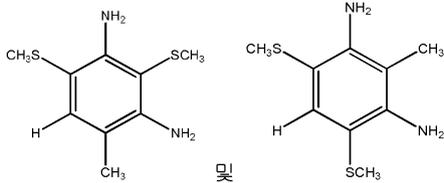
[0232] 이런 조성물에서 황-함유 부가물은 본원에 개시된 임의의 것들을 포함한다. 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 폴리티오에터 부가물을 포함하고, 특정 실시양태에서 폴리티오에터 부가물은 평균 작용도가 2 내지 3, 2.2 내지 2.8, 특정 실시양태에서, 2.4 내지 2.6이다. 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 2의 평균 작용도를 갖는다.

[0233] 특정 실시양태에서, 황-함유 마이클 수용체 부가물은 화학식 3의 화합물, 화학식 3a의 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 황-함유 중합체 경화제는 화학식 4의 폴리티오에터, 화학식 4a의 폴리티오에터, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 부가물은 퍼마폴® 3.1E의 마이클 수용체 부가물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체 경화제는 퍼마폴® 3.1E를 포함한다.

- [0234] 특정 실시양태에서, 황-함유 마이클 수용체 부가물은 화학식 3의 화합물, 화학식 3a의 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 황-함유 중합체 경화제는 폴리설파이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 부가물은 퍼마폴® 3.1E의 마이클 수용체 부가물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 티오클-LP® 폴리설파이드, 티오플라스트® 폴리설파이드, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리설파이드를 포함한다.
- [0235] 이런 조성물에서, 상기 부가물의 마이클 수용체 기는 상기 황-함유 중합체의 말단 기와 반응성이다. 예컨대, 상기 마이클 수용체 기는 활성화된 알켄일 기, 예컨대, 마이클 수용체 기일 수 있고, 상기 황-함유 중합체는 말단 티올 기를 포함한다.
- [0236] 경화제로서 사용되는 황-함유 중합체는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함한다. 이런 조성물에서 경화제로서 사용되는 황-함유 중합체는 폴리티오에터(본원에 개시된 임의의 폴리티오에터를 포함함), 폴리설파이드(본원에 개시된 임의의 폴리설파이드를 포함함), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 황-함유 중합체는 약 2의 평균 작용도 또는 약 2 내지 약 6, 예컨대 약 2 내지 약 4, 또는 약 2 내지 약 3의 작용도를 가질 수 있다.
- [0237] 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체 경화제는 티올-말단 폴리티오에터 예컨대, 퍼마폴® 3.1E를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 티올-말단 폴리설파이드 예컨대, 티오클-LP® 폴리설파이드, 티오플라스트® 폴리설파이드, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0238] 이런 실시양태에서, 경화제로서 사용되는 경우, 황-함유 중합체는, 상기 조성물의 약 20 중량% 내지 약 90 중량%, 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 특정 실시양태에서, 약 50 중량%로 포함되며, 이때 중량%는 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 한다.
- [0239] 이런 실시양태에서, 황-함유 마이클 수용체 부가물은 상기 조성물의 약 20 중량% 내지 약 90 중량%, 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 특정 실시양태에서, 약 50 중량%로 포함되며, 이때 중량%는 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 한다.
- [0240] 황-함유 마이클 수용체 부가물 및 황-함유 중합체 경화제를 포함하는 조성물은 촉매 예컨대 아민 촉매(본원에 개시된 임의의 아민 촉매를 포함함)를 포함할 수 있다.
- [0241] 특정 실시양태에서, 조성물은 폴리티오에터 부가물 및 경화제를 포함한다. 폴리티오에터 부가물은 본원에 개시된 임의의 폴리티오에터 부가물, 예컨대 하기 화학식 3의 폴리티오에터 부가물, 화학식 3a의 폴리티오에터 부가물, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0242] 이런 조성물의 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물, 및 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체, 단량체 티올, 폴리티올, 폴리아민, 블로킹된 폴리아민, 및 전술된 것들의 조합으로부터 선택되는 경화제를 포함한다. 특정 실시양태에서, 경화제는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체; 특정 실시양태에서 단량체 티올; 특정 실시양태에서 폴리티올; 특정 실시양태에서 폴리아민; 특정 실시양태에서, 블로킹된 폴리아민을 포함한다. 이런 조성물의 특정 실시양태에서, 경화제는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체, 및 단량체 티올, 폴리티올, 폴리아민, 블로킹된 폴리아민, 및 전술된 것들의 조합으로부터 선택되는, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 갖는 화합물을 포함한다.
- [0243] 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 황-함유 중합체는, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 폴리티오에터 중합체, 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 폴리설파이드 중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 상기 마이클 수용체 기와 반응성인 말단 기는 말단 티올 기이다. 이런 실시양태에서, 티올-말단 폴리티오에터는 화학식 4의 폴리티오에터, 화학식 4a의 폴리티오에터, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체 경화제는 티올-말단 폴리설파이드 예컨대, 티오클-LP® 및 티오플라스트® 폴리설파이드 중합체를 포함한다.
- [0244] 특정 조성물에서, 상기 경화제는 단량체 티올을 포함한다. 단량체 티올은 2개 이상의 말단 티올 기를 갖는 화합물을 의미한다. 단량체 티올의 예는 화학식 5의 다이티올을 포함한다. 폴리티올은 골격 내에 말단 티올 기 및 티올 기를 갖는 고분자량 화합물을 의미한다.

[0245] 폴리아민의 예는, 예컨대, 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 폴리아민은 독립적으로 1급 아민(-NH₂), 2급 아민(-NH-) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 2개 이상의 작용기를 갖는 폴리아민을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 폴리아민은 2개 이상의 1급 아민기를 갖는다.

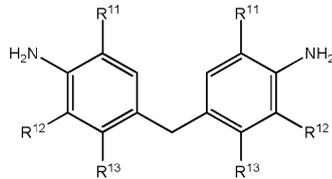
[0246] 특정 실시양태에서, 폴리아민은 황-함유 폴리아민이다. 적합한 황-함유 폴리아민의 예는 하기 구조를 갖는 벤젠다이아민-비스(메틸티오)-의 이성질체, 예컨대 1,3-벤젠다이아민-4-메틸-2,6-비스(메틸티오)- 및 1,3-벤젠다이아민-2-메틸-4,6-비스(메틸티오)-이다:



[0247]

[0248] 이런 황-함유 폴리아민은 예컨대, 상표명 에타큐어[®] 300으로 알베마를 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0249] 또한 적합한 폴리아민은 예컨대, 하기 구조를 갖는 폴리아민을 포함한다:



[0250]

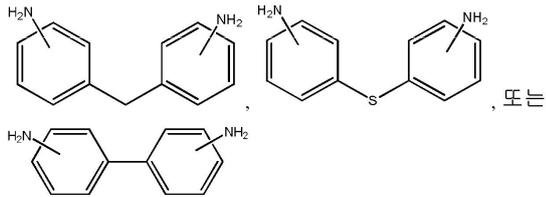
[0251] 상기 식에서,

[0252] 각 R¹¹ 및 각 R¹²는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 및 이소프로필 기로부터 선택되고, 각 R¹³은 독립적으로 수소 및 염소로부터 선택된다. 적합한 아민-함유 경화제의 예는 론자 리미티드(스위스 바젤)로부터 입수가능한 하기의 화합물을 포함한다: 론자큐어[®] M-DIPA, 론자큐어[®] M-DMA, 론자큐어[®] M-MEA, 론자큐어[®] M-DEA, 론자큐어[®] M-MIPA, 론자큐어[®] M-CDEA.

[0253] 특정 실시양태에서, 폴리아민은 다이아민, 예컨대 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-다이에틸아닐린) (론자큐어[®] M-CDEA), 2,4-다이아미노-3,5-다이에틸-톨루엔, 2,6-다이아미노-3,5-다이에틸-톨루엔 및 이들의 혼합물(총괄하여, 다이에틸톨루엔다이아민 또는 DETDA), 황-함유 다이아민, 예컨대 에타큐어[®] 300, 4,4'-메틸렌-비스-(2-클로로아닐린) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 다이아민은 4,4'-메틸렌-비스(다이알킬아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이에틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-에틸-6-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이이소프로필아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-이소프로필-6-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이에틸-3-클로로아닐린), 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0254] 또한, 적합한 폴리아민의 예는, 에틸렌아민, 예컨대, 에틸렌다이아민(EDA), 다이에틸렌트리아민(DETA), 트라이에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 피페라진, 모폴린, 치환된 모폴린, 피페리딘, 치환된 피페리딘, 다이에틸렌다이아민(DEDA), 2-아미노-1-에틸피페라진, 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, 폴리아민은 하나 이상의 C₁₋₃ 다이알킬 톨루엔다이아민의 이성질체, 예컨대, 3,5-다이메틸-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이메틸-2,6-톨루엔다이아민, 3,5-다이에틸-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이에틸-2,6-톨루엔다이아민, 3,5-다이이소프로필-2,4-톨루엔다이아민, 3,5-다이이소프로필-2,6-톨루엔다이아민, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리아민은 메틸렌 다이아닐린, 트라이메틸렌글리콜 다이(파라-아미노벤조에이트), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

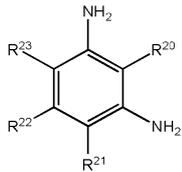
[0255] 특정 실시양태에서, 폴리아민은 하기 구조를 갖는 화합물을 포함한다:



[0256]

[0257] 특정 실시양태에서, 폴리아민은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 출원 공개 제2011/0092639호, 단락 [0072]에 개시된 일반 구조로 표시될 수 있는, 하나 이상의 메틸렌 비스 아닐린, 하나 이상의 아닐린 설페이트, 및/또는 하나 이상의 바이아닐린을 포함한다.

[0258] 특정 실시양태에서, 폴리아민은 하기 구조로 표시되는 화합물을 포함한다:



[0259]

[0260] 상기 식에서,

[0261] R²⁰, R²¹, R²², 및 R²³은 독립적으로 C₁₋₃ 알킬, CH₃-S- 및 할로젠, 예컨대 비제한적으로 염소 또는 브롬으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 바로 위에 도시된 구조로 표시되는 폴리아민은 다이에틸 톨루엔 다이아민 (DETA)(R²³이 메틸이고, R²⁰ 및 R²¹이 각각 에틸이고, R²²가 수소임)일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 폴리아민은 4,4'-메틸렌다이아닐린이다.

[0262] 블로킹된 폴리아민의 예는 케티민, 엔아민, 옥사졸리딘, 알디민, 및 이미다졸리딘을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 블로킹된 폴리아민은 베스타민[®] 139이다.

[0263] **황-함유 중합체 부가물, 황-함유 중합체, 및 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물**

[0264] 특정 실시양태에서, 조성물은 황-함유 중합체, 및 황-함유 마이클 수용체 부가물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 조성물은 황-함유 중합체, 다작용성 마이클 수용체, 및 황-함유 마이클 수용체 부가물을 포함한다.

[0265] 이런 조성물에서, 황-함유 중합체는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함한다. 이런 조성물에서, 상기 황-함유 중합체는 본원에 의해 제공되는 적합한 폴리티오에터 중합체 또는 폴리설페이트 중합체를 비롯한 폴리티오에터 중합체, 폴리설페이트 중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0266] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 상기 말단 기가 상기 다작용성 마이클 수용체 및 상기 황-함유 마이클 수용체 부가물과 반응성이 되도록 선택된다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 본원에 개시된 임의의 티올-말단 폴리티오에터, 티올-말단 폴리설페이트, 및 이들의 조합을 비롯한 말단 티올 기를 포함한다.

[0267] 이런 조성물의 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체 부가물은 본원에 의해 제공되는 폴리티오에터 중합체 부가물, 본원에 의해 제공되는 폴리설페이트 중합체 부가물, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0268] 조성물이 다작용성 단량체 마이클 수용체를 포함하는 경우, 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 임의의 적합한 단량체 마이클 수용체(예컨대, 다이비닐 설펜) 또는 본원에 개시된 임의의 것들을 포함하는 다른 마이클 수용체가 사용될 수 있다.

[0269] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 화학식 3의 폴리티오에터, 화학식 3a의 폴리티오에터, 및 이들의 조합으로부터 선택되고; 다작용성 마이클 수용체 부가물은 화학식 4의 부가물, 화학식 4a의 부가물, 및 이들의 조합으로부터 선택되고; 다작용성 단량체 마이클 수용체는 2개 이상의 활성화된 알켄일 기 예컨대 비닐 케톤 또는 비닐 설펜, 예컨대 다이비닐 설펜을 갖는 화합물들로부터 선택된다.

[0270] 이런 실시양태에서, 상기 다작용성 마이클 수용체 및 마이클 수용체 부가물은 조성물의 10 중량% 내지 90 중량%, 20 중량% 내지 80 중량%, 30 중량% 내지 70 중량%, 특정 실시양태에서, 40 중량% 내지 60 중량%로 포함되며, 이때 조성물의 총 건조 고체 중량을 기준으로 한다.

[0271] 황-함유 중합체, 다작용성 마이클 수용체, 및 황-함유 중합체 부가물을 포함하는 조성물은 촉매 예컨대 아민 촉매(본원에 개시된 아민 촉매를 포함함)를 포함할 수 있다.

[0272] **에폭시 블렌드**

[0273] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 에폭시 경화제를 포함한다. 따라서, 마이클 수용체 경화제, 황-함유 중합체 경화제, 및/또는 황-함유 마이클 수용체 부가물 경화제 이외에, 조성물은 하나 이상의 폴리에폭시 경화제를 포함할 수 있다. 적합한 에폭사이드의 예는, 예컨대, 폴리에폭사이드 수지 예컨대 하이단 토인 다이에폭사이드, 비스페놀-A의 다이글리시딜 에터, 비스페놀-F의 다이글리시딜 에터, 노볼락® 유형 에폭사이드 예컨대 DEN™ 438(다우로부터 입수가능), 특정한 에폭시화된 불포화 수지, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 폴리에폭사이드는 2개 이상의 반응성 에폭시 기를 갖는 화합물을 의미한다.

[0274] 특정 실시양태에서, 폴리에폭시 경화제는 에폭시-작용성 중합체를 포함한다. 적합한 에폭시-작용성 중합체의 예는 미국 특허 출원 제13/050,988호에 개시된 에폭시-작용성 폴리포말(polyformal) 중합체 및 미국 특허 제 7,671,145호에 개시된 에폭시-작용성 폴리티오에터 중합체를 포함한다. 일반적으로, 경화제로서 사용되는 경우, 에폭시-작용성 중합체는 약 2,000 달톤 미만, 약 1,500 달톤 미만, 약 1,000 달톤 미만, 특정 실시양태에서, 약 500 달톤 미만의 분자량을 갖는다.

[0275] 이런 조성물에서, 에폭시는 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 2 중량% 내지 약 8 중량%, 약 2 중량% 내지 약 6 중량%, 특정 실시양태에서, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%로 포함될 수 있으며, 이때 중량%는 조성물의 총 고체 중량을 기준으로 한다.

[0276] **이소시아네이트 블렌드**

[0277] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 이소시아네이트 경화제를 포함한다. 따라서, 마이클 수용체 경화제, 황-함유 중합체 경화제, 및/또는 황-함유 마이클 수용체 부가물 경화제 이외에, 조성물은 티올 기와는 반응성이지만 마이클 수용체 기 예컨대 비닐 설폰 기와는 반응성이지 않은 하나 이상의 폴리이소시아네이트 경화제를 포함할 수 있다. 적합한 이소시아네이트 경화제의 예는 알릴 이소시아네이트, 3-이소프로필렌- α , α -다이메틸벤질 이소시아네이트, 툴루엔 다이이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 이소시아네이트 경화제는 상업적으로 입수가능하고, 예컨대, 상표명 바이두르®(바이어 머티리얼사이언스), 데스모두르®(바이어 머티리얼사이언스), 솔루본드®(DSM), ECCO(ECCO), 베스타넛®(에보닉), 이로드루®(헌츠맨), 로도캣™(퍼스트프), 및 반캠®(V.T. 반더빌트) 하의 제품들을 포함한다. 특정 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 경화제는 티올 기와는 반응성이고 마이클 수용체 기와는 덜 반응성인 이소시아네이트 기를 포함한다.

[0278] 특정 실시양태에서, 이소시아네이트 경화제는 이소시아네이트-작용성 중합체를 포함한다. 적합한 이소시아네이트-작용성 중합체의 예는 미국 특허 출원 제13/051,002호에 개시된 이소시아네이트-작용성 폴리포말 중합체를 포함한다. 일반적으로, 경화제로서 사용되는 경우, 이소시아네이트-작용성 중합체는 약 2,000 달톤 미만, 약 1,500 달톤 미만, 약 1,000 달톤 미만, 특정 실시양태에서, 약 500 달톤 미만의 분자량을 갖는다.

[0279] 이런 조성물에서, 에폭시는, 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 2 중량% 내지 약 8 중량%, 약 2 중량% 내지 약 6 중량%, 특정 실시양태에서, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%로 포함될 수 있으며, 이때 중량%는 조성물의 총 고체 중량을 기준으로 한다.

[0280] **하이드록실 및 아민 경화**

[0281] 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물은 특정 적용 및 경화제에서 사용하기 위해 개질될 수도 있다. 예컨대, 분무 밀봉 적용은 가열 없이 신속한 경화를 필요로 한다. 에폭시 경화제를 사용하는 아민계 시스

템이 이런 적용에 매우 적합하다. 따라서, 황-함유 마이클 수용체 부가물은 말단 마이클 수용체 기를 예컨대, 하이드록실 기 또는 아민 기로 개질 또는 캡핑함에 의해 다른 경화제로 개조될 수 있다.

[0282] 하이드록실-말단 황-함유 부가물은 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물, 예컨대 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 3a의 부가물과 말단 티올 기 및 말단 하이드록실 기를 갖는 화합물을 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 말단 티올 기 및 말단 하이드록실 기를 갖는 화합물은 하기 구조를 갖는다:

[0283] $HS-R^{11}-OH$

[0284] 상기 식에서,

[0285] R^{11} 은 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, C_{6-8} 아렌다이일, C_{6-10} 알칸아렌다이일, C_{5-8} 헤테로아렌다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ (이때 q, r, s, X, 및 R^3 은 화학식 5에 대해 정의된 바와 같다)로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 황-함유 부가물은 퍼마폴® 3.1E로부터 유도된다. 반응은 촉매의 존재 하에 약 25°C 내지 약 50°C의 온도에서 일어날 수 있다.

[0286] 특정 실시양태에서, 하이드록실-말단 황-함유 부가물은 하기 화학식 8의 하이드록실-말단 폴리티오에터 부가물, 하기 화학식 8a의 하이드록실-말단 폴리티오에터 부가물, 및 이들의 조합을 포함한다:

[0287] [화학식 8]

[0288] $R^9-R^{6'}-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^{6'}-R^9$

[0289] [화학식 8a]

[0290] $\{R^9-R^{6'}-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'\}_zB$

[0291] 상기 식에서,

[0292] 각 R^1 은 독립적으로 C_{2-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때:

[0293] s는 2 내지 6의 정수이고;

[0294] q는 1 내지 5의 정수이고;

[0295] r은 2 내지 10의 정수이고;

[0296] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

[0297] 각 X는 독립적으로 -O-, -S-, 및 -NHR-로부터 선택되고, 이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택되고;

[0298] 각 R^2 는 독립적으로 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때 s, q, r, R^3 , 및 X는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;

[0299] m은 0 내지 50의 정수이고;

[0300] n은 0 내지 60의 정수이고;

[0301] p는 2 내지 6의 정수이고;

[0302] B는 z-가의 비닐-말단 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때,

[0303] z는 3 내지 6의 정수이고;

[0304] 각 V는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;

[0305] 각 -V'는 -V와 티올의 반응으로부터 유도되고;

- [0306] 각 $R^{6'}$ -은 $-CH_2-C(R^4)_2-S(O)_2-C(R^4)_2-CH_2-$ 이고, 이때 각 R^4 는 독립적으로 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택되고;
- [0307] 각 R^9 -는 말단 하이드록실 기를 갖는 잔기이다.
- [0308] 화학식 8 및 화학식 8a의 특정 실시양태에서, R^9 는 $-S-R^{11}-OH$ 이며, 이때 R^{11} 은본원에 정의된 바와 같다.
- [0309] 특정 실시양태에서, 조성물은 하나 이상의 하이드록실-말단 황-함유 부가물 및 하나 이상의 폴리이소시아네이트 경화제를 포함한다. 적합한 이소시아네이트 경화제의 예는 톨루엔 다이이소시아네이트, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 이소시아네이트 경화제는 상업적으로 입수가능하고, 예컨대, 상표명 바이두르®(바이어 머티리얼사이언스), 테스모두르®(바이어 머티리얼사이언스), 솔루본드®(DSM), ECCO(ECCO), 베스타넛®(에보닉), 이로드루®(헨츠맨), 로도캣™(퍼스토프), 및 반캠®(V.T. 반더빌트) 하의 제품들을 포함한다.
- [0310] 아민-말단 황-함유 부가물은 본원에 의해 제공되는 황-함유 마이클 수용체 부가물, 예컨대 화학식 1, 3, 또는 3a의 부가물 및 말단 티올 기 및 말단 아민 기를 갖는 화합물을 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 말단 티올 기 및 말단 하이드록실 기를 갖는 화합물은 하기 구조를 갖는다:
- [0311] $HS-R^{11}-N(R^{12})H$
- [0312] 상기 식에서,
- [0313] R^{11} 은 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, C_{6-8} 아렌다이일, C_{6-10} 알칸아렌다이일, C_{5-8} 헤테로아렌다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때 q , r , s , X , 및 R^3 은화학식 5에 대해 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, R^{12} 는 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택되고, 특정 실시양태에서, R^{12} 는 수소이다. 특정 실시양태에서, 황 함유 부가물은 퍼마폴® 3.1E로부터 유도된다. 반응은 촉매의 존재 하에 약 25°C 내지 약 50°C의 온도에서 일어날 수 있다.
- [0314] 특정 실시양태에서, 아민-말단 황-함유 부가물은 하기 화학식 8의 아민-말단 폴리티오에터 부가물, 하기 화학식 8a의 아민-말단 폴리티오에터 부가물, 및 이들의 조합을 포함한다:
- [0315] [화학식 8]
- [0316] $R^9-R^{6'}-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^{6'}-R^9$
- [0317] [화학식 8a]
- [0318] $\{R^9-R^{6'}-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'\}_zB$
- [0319] 상기 식에서,
- [0320] 각 R^1 은 독립적으로 C_{2-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택되고, 이때:
- [0321] s 는 2 내지 6의 정수이고;
- [0322] q 는 1 내지 5의 정수이고;
- [0323] r 은 2 내지 10의 정수이고;
- [0324] 각 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0325] 각 X 는 독립적으로 $-O-$, $-S-$, 및 $-NHR-$ 로부터 선택되고, 이때 R 은 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0326] 각 R^2 는 독립적으로 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^3)_s-X-$

$]_q(-CHR^3-)_r$ -로부터 선택되고, 이때 s, q, r, R^3 , 및 X 는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;

- [0327] m 은 0 내지 50의 정수이고;
- [0328] n 은 0 내지 60의 정수이고;
- [0329] p 는 2 내지 6의 정수이고;
- [0330] B 는 z -가의 비닐-말단 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때,
- [0331] z 는 3 내지 6의 정수이고;
- [0332] 각 V 는 말단 비닐 기를 포함하는 기이고;
- [0333] 각 $-V'$ -는 $-V$ 와 티올의 반응으로부터 유도되고;
- [0334] 각 $-R^{6'}$ -은 $-CH_2-C(R^4)_2-S(O)_2-C(R^4)_2-CH_2-$ 이고, 이때 각 R^4 는 독립적으로 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택되고;
- [0335] 각 R^9 -는 말단 하이드록실 기를 갖는 잔기이다.
- [0336] R^9 는 $HS-R^{11}-N(R^{12})H$ 이고, 화학식 8 및 화학식 8a의 특정 실시양태에서, R^9 는 $-S-R^{11}-NH_2$ 이다.
- [0337] 특정 실시양태에서, 조성물은 하나 이상의 아민-말단 황-함유 부가물 및 하나 이상의 폴리이소시아네이트 경화제, 예컨대 본원에 개시된 임의의 폴리이소시아네이트 경화제를 포함한다.

[0338] **조성물**

- [0339] 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 마이클 수용체(예컨대 활성화된 알켄일 기)와 티올 기 사이의 반응에서 사용하기에 적절한 촉매는 염기 촉매 예컨대 아민을 포함한다. 적합한 아민 촉매의 예는, 예컨대, 트리아에틸렌디아민(1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 닥코), 다이메틸사이클로헥실아민(DMCHA), 다이메틸에탄올아민(DMEA), 비스-(2-다이메틸아미노에틸)에터, N-에틸모폴린, 트리아에틸아민, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA), 벤질다이메틸아민(BDMA), N,N,N'-트리아메틸-N'-하이드록시에틸-비스(아미노에틸)에터, 및 N'-(3-(다이메틸아미노)프로필)-N,N-다이메틸-1,3-프로판다이아민을 포함한다.
- [0340] 에폭시를 포함하는 조성물에서, 상기 조성물은 아민 촉매, 예컨대 본원에 개시된 임의의 아민 촉매를 비롯한 염기 촉매를 포함할 수 있다.
- [0341] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 화합물은 본원에 의해 제공되는 하나 이상의 황-함유 화합물 이외에 하나 이상의 추가적인 접착 촉진제를 포함한다. 하나 이상의 추가적인 접착 촉진제는 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 조성물의 0.1중량% 내지 15중량%, 예컨대 5중량% 미만, 2중량% 미만, 특정 실시양태에서는 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 접착 촉진제의 예는 메틸론(Methylon)[®] 페놀계 수지 같은 페놀, 및 에폭시, 머캅토 또는 아미노 작용성 실란 같은 유기 실란, 예를 들어 실퀘스트(Silquest)[®] A-187 및 실퀘스트[®] A-1100을 포함한다. 다른 유용한 접착 촉진제는 당 업계에 공지되어 있다.
- [0342] 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 상이한 유형의 충전제를 포함할 수 있다. 적합한 충전제는 카본블랙 및 탄산칼슘($CaCO_3$) 같은 무기 충전제, 실리카, 중합체 분말 및 경량 충전제를 비롯한 당 업계에 통상적으로 공지되어 있는 것을 포함한다. 적합한 경량 충전제는 예를 들어 미국 특허 제6,525,168호에 기재되어 있는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 조성물은, 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 5 중량% 내지 60 중량%, 10 중량% 내지 50 중량%, 특정 실시양태에서는 20 중량% 내지 40 중량%의 충전제 또는 충전제의 조합을 포함한다. 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 착색제, 요변성제, 가속화제, 난연제, 접착 촉진제, 용매, 마스크제 또는 이들의 임의의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 조성물에 사용되는 충전제 및 첨가제는 서로뿐만 아니라 중합체 성분, 경화제 및/또는 촉매와 상용성이 되도록 선택될 수 있다.
- [0343] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 저밀도 충전제 입자를 포함한다. 본원에 사용되는 저밀도(입자와 관련하여 사용될 때)는 입자가 0.7 이하, 특정 실시양태에서는 0.25 이하, 특정 실시양태에서는 0.1 이

하의 비중을 가짐을 의미한다. 적합한 경량 충전제 입자는 흔히 두 가지 범주, 즉 미소구 및 비정질 입자에 속한다. 미소구의 비중은 0.1 내지 0.7일 수 있고, 예를 들어 폴리스티렌 발포체, 폴리아크릴레이트 및 폴리올레핀의 미소구, 및 5 내지 100 마이크론의 입자 크기 및 0.25의 비중을 갖는 실리카 미소구[에코스피어즈(Eccospheres)[®]]를 포함한다. 다른 예는 5 내지 300 마이크론의 입자 크기 및 0.7의 비중을 갖는 알루미늄/실리카 미소구[필라이트(Fillite)[®]], 약 0.45 내지 약 0.7의 비중을 갖는 알루미늄 실리케이트 미소구[지-라이트(Z-Light)[®]], 0.13의 비중을 갖는 탄산칼슘-코팅된 폴리비닐리덴 공중합체 미소구[듀얼라이트(Dualite)[®] 6001AE], 및 약 40 μ m의 평균 입자 크기 및 0.135g/cc의 밀도를 갖는 탄산칼슘 코팅된 아크릴로나이트릴 공중합체 미소구[듀얼라이트[®] E135][헥켈(Henkel)]를 포함한다. 조성물의 비중을 감소시키는데 적합한 충전제는 예를 들어 익스판셀(Expancel)[®] 미소구(아크조 노벨에서 입수가가능) 또는 듀얼라이트[®] 저밀도 중합체 미소구(헥켈에서 입수가가능) 같은 중공 미소구를 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 공보 제2010/0041839호의 단락 [0016] 내지 [0052]에 기재된 것들과 같은, 얇은 코팅으로 코팅된 외면을 포함하는 경량 충전제 입자를 포함한다.

[0344] 특정 실시양태에서, 저밀도 충전제는, 조성물의 2중량% 미만, 1.5중량% 미만, 1.0중량% 미만, 0.8중량% 미만, 0.75중량% 미만, 0.7중량% 미만, 특정 실시양태에서는 0.5중량% 미만으로 포함되며, 이때 중량%는 조성물의 충전조 고체 중량을 기준으로 한다.

[0345] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은, 조성물의 비중을 감소시키는데 효과적인 하나 이상의 충전제를 포함한다. 특정 실시양태에서, 조성물의 비중은 0.8 내지 1, 0.7 내지 0.9, 0.75 내지 0.85, 특정 실시양태에서는 0.8이다. 특정 실시양태에서, 조성물의 비중은 약 0.9 미만, 약 0.8 미만, 약 0.75 미만, 약 0.7 미만, 약 0.65 미만, 약 0.6 미만, 특정 실시양태에서는 약 0.55 미만이다.

[0346] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 전기 전도성 충전제를 포함한다. 전기 전도도 및 EMI/RFI 차폐 효과는 중합체 내에 전도성 물질을 혼입시킴에 의해 조성물에 부여될 수 있다. 전도성 소자는, 예컨대, 금속 또는 금속-도금된 입자, 패브릭, 메쉬, 섬유, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 금속은 예컨대, 필라멘트, 입자, 플레이크, 또는 구(sphere)의 형태일 수 있다. 금속의 예는 구리, 니켈, 은, 알루미늄, 주석, 및 스틸을 포함한다. EMI/RFI 차폐 효과를 중합체 조성물에 부여하기 위해 사용될 수 있는 다른 전도성 물질은 전도성 입자 또는 탄소 또는 흑연을 포함하는 섬유를 포함한다. 전도성 중합체 예컨대 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리(p-페닐렌) 비닐렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌, 및 폴리아세틸렌가 또한 사용될 수 있다.

[0347] 전기적으로 비-전도성인 충전제의 예는, 물질 예컨대, 비제한적으로, 칼슘 카보네이트, 운모, 폴리아마이드, 발연 실리카, 분자체 분말, 미소구, 이산화 티탄, 초크(chalk), 알칼리 블랙(alkaline black), 셀룰로즈, 아연 설파이드, 헤비 스파(heavy spar), 알칼리 토 옥사이드, 알칼리 토 하이드록사이드, 등을 포함한다. 또한, 충전제는 고 밴드 갭 물질, 예컨대 아연 설파이드 및 무기 바륨 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기 전도성 염기 조성물은 염기 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 10 중량%의 양으로 전기적으로 비-전도성인 충전제를 포함할 수 있고, 특정 실시양태에서, 3 중량% 내지 7 중량%일 수 있다. 특정 실시양태에서, 경화제 조성물은 전기적으로 비-전도성인 충전제를 경화제 조성물의 총 중량을 기준으로 6 중량% 미만의 양으로, 특정 실시양태에서는 0.5% 내지 4 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[0348] 중합체 조성물에 전기 전도도 및 EMI/RFI 차폐 효과를 부여하기 위해 사용되는 충전제는 당업계에 공지되어 있다. 전기 전도성 충전제의 예는 전기 전도성 귀금속계 충전제 예컨대 순 은; 귀금속-도금된 비-귀금속, 예컨대 은 도금된 구리, 니켈 또는 알루미늄, 예컨대, 은-도금된 알루미늄 코어 입자 또는 백금-도금된 구리 입자; 귀금속 도금된 유리, 플라스틱 또는 세라믹, 예컨대 은-도금된 유리 미소구, 귀금속 도금된 알루미늄 또는 귀금속 도금된 플라스틱 미소구; 귀금속 도금된 운모; 및 기타 이러한 귀금속 전도성 충전제를 포함한다. 비-귀금속계 물질이 또한 사용될 수 있고, 예컨대, 비-귀금속-도금된 비-귀금속, 예컨대 구리-코팅된 철 입자 또는 니켈 도금된 구리; 비-귀금속, 예컨대, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트; 비-귀금속-도금된-비-금속, 예컨대, 니켈-도금된 흑연 및 비-금속 물질 예컨대 카본 블랙 및 흑연을 포함할 수 있다. 전기 전도성 충전제들의 조합물이 또한 목적하는 전도도, EMI/RFI 차폐 효과, 경도, 및 특정 제품에 적합한 다른 특성을 충족시키기 위해 사용될 수도 있다.

[0349] 본 발명의 조성물에서 사용되는 전기 전도성 충전제의 형상 및 크기는 EMI/RFI 차폐 효과를 경화된 조성물에 부여하는 임의의 적절한 형상 및 크기일 수 있다. 예컨대, 충전제는 구형, 플레이크형, 소판형, 입자형, 분말형,

불규칙형, 섬유형, 등을 비롯한 전기 전도성 충전제의 제조에 일반적으로 사용될 수 있는 입자의 형상의 것일 수 있다. 본 발명의 특정 밀봉제 조성물에서, 염기 조성물은 입자, 분말 또는 플레이크로서 Ni-코팅된 흑연을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 염기 조성물 중의 Ni-코팅된 흑연의 양은 염기 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 내지 80 중량%일 수 있고, 특정 실시양태에서는 50 중량% 내지 70 중량%일 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기 전도성 충전제는 Ni 섬유를 포함할 수 있다. Ni 섬유는 10 μm 내지 50 μm의 직경을 가질 수 있고, 250 μm 내지 750 μm의 길이를 가질 수 있다. 염기 조성물은 염기 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 10 중량%, 특정 실시양태에서, 4 중량% 내지 8 중량%의 양으로 Ni 섬유를 포함할 수 있다.

[0350] 탄소 섬유, 특히 흑연화된 탄소 섬유가 또한 본 발명의 조성물에 전기 전도도를 부여하기 위해 사용될 수도 있다. 증기상 열분해법으로 형성되고 열처리로 흑연화되고 중공형이거나 0.1 마이크로미터 내지 수 마이크로미터의 직경을 갖는 섬유로 된 고체형의 탄소 섬유가 높은 전기 전도도를 갖는다. 미국 특허 제6,184,280호에 개시된 바와 같이, 0.1 μm 미만 내지 수십 나노미터의 외부 직경을 갖는 탄소 마이크로섬유, 나노튜브 또는 탄소 피브릴이 전기 전도성 충전제로서 사용될 수 있다. 본 발명의 전도성 조성물에 적합한 흑연화된 탄소 섬유의 예는 파넥스 30MF(미주리주 세인트 루이스 소재의 졸텍 캄파니즈 인코포레이티드), 0.00055 Ω-cm의 전기 저항률을 갖는 0.921 μm 직경의 원형 섬유를 포함한다.

[0351] 전기 전도성 충전제의 평균 입자 크기는 중합체 조성물에 전기 전도도를 부여하기에 유용한 범위 내에서 존재할 수 있다. 예컨대, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 충전제의 입자 크기는 0.25 μm 내지 250 μm일 수 있고, 특정 실시양태에서 0.25 μm 내지 75 μm일 수 있고, 특정 실시양태에서 0.25 μm 내지 60 μm일 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 케첸 블랙 EC-600 JD(일리노이주 시카고 소재의 아크조 노벨 인코포레이티드)[1000-11500 mg/g(J0/84-5 시험 방법)의 요오드 흡수 및 480-510 cm³/100 gm(DBP 흡수, KTM 81-3504)의 공극 부피를 특징으로 하는 전기 전도성 카본 블랙]을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기 전도성 카본 블랙 충전제는 블랙 펄즈 2000(매사추세츠주 보스턴 소재의 캐봇 코포레이션)이다.

[0352] 특정 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 본 발명의 조성물의 전기 전도도를 부여 또는 개질하기 위해 사용될 수 있다. 폴리페닐렌 설파이드, 및 폴리티오펜에서와 같이 방향족 기로 혼입되거나 이중 결합에 인접한 황 원자를 갖는 중합체가 전기 전도성이나 것으로 공지되어 있다. 다른 전기 전도성 중합체는, 예컨대, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리(p-페닐렌) 비닐렌, 및 폴리아세틸렌을 포함한다. 특정 실시양태에서, 염기 조성물을 형성하는 황-함유 중합체는 폴리설파이드 및/또는 폴리티오에터일 수 있다. 이와 같이, 상기 황-함유 중합체는 방향족 황 기 및 공액 이중 결합에 인접한 황 원자, 예컨대 비닐사이클로헥센-다이머캡토다이옥사옥탄 기를 포함하여 본 발명의 조성물의 전기 전도도를 증진시킬 수 있다.

[0353] 본 발명의 조성물은 하나 초과와 전기 전도성 충전제를 포함할 수 있고, 상기 하나 초과와 전기 전도성 충전제는 동일하거나 상이한 물질 및/또는 형상의 것일 수 있다. 예컨대, 밀봉제 조성물은 분말, 입자 또는 플레이크 형태의 전기 전도성 Ni 섬유, 및 전기 전도성 Ni-코팅된 흑연을 포함할 수 있다. 전기 전도성 충전제의 양 및 유형은 경화 시에 0.50 Ω/cm² 미만의 시트 저항(4점 저항), 특정 실시양태에서, 0.15 Ω/cm² 미만의 시트 저항을 보이는 밀봉제 조성물을 생성하도록 선택될 수 있다. 충전제의 양 및 유형은 본 발명의 밀봉제 조성물을 사용하여 밀봉된 개구에서 1 MHz 내지 18 GHz의 주파수에 걸쳐 유효 EMI/RFI 차폐성을 제공하도록 선택될 수도 있다.

[0354] 이중(dissimilar) 금속 표면 및 본 발명의 전도성 조성물의 갈바닉(galvanic) 부식은 상기 조성물에 부식 억제제를 첨가함에 의해, 및/또는 적절한 전도성 충전제를 선택함에 의해 최소화되거나 방지될 수 있다. 특정 실시양태에서, 부식 억제제는 스트론튬 크로메이트, 칼슘 크로메이트, 마그네슘 크로메이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 미국 특허 제5,284,888호 및 미국 특허 제5,270,364호는 알루미늄 및 스틸 표면의 부식을 억제하기 위해 방향족 트리아아졸을 사용하는 것을 개시한다. 특정 실시양태에서, 희생적 산소 소거제, 예컨대 Zn이 부식 억제제로서 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 부식 억제제는 전기 전도성 조성물의 총 중량의 10 중량% 미만으로 포함될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 부식 억제제는 전기 전도성 조성물의 총 중량의 2 중량% 내지 8 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 이중 금속 표면 사이의 부식은 또한 상기 조성물에 포함된 전도성 충전제의 유형, 양 및 특성의 선택에 의해 최소화되거나 방지될 수도 있다.

[0355] 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체 및/또는 황-함유 중합체 부가물은 조성물의 약 50 중량% 내지 약 90 중량%, 약 60 중량% 내지 약 90 중량%, 약 70 중량% 내지 약 90 중량%, 특정 실시양태에서, 약 80 중량% 내지 약 90 중량%로 포함되며, 이때 조성물의 총 건조 고체 중량을 기준으로 한다.

[0356] 조성물은 또한 목적하는 임의의 수의 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예는 가소화제, 안료, 계면활성제, 접착 촉진제, 요변성제, 난연제, 마스킹제 및 가속화제(예를 들어, 1,4-다이아자-바이사이클로[2.2.2]옥탄, DABCO®를 비롯한 아민) 및 이들중 임의의 조합을 포함한다. 사용되는 경우, 첨가제는 예를 들어 약 0중량% 내지 60중량%의 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 첨가제는 약 25중량% 내지 약 60중량%의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0357] **제어 방출형 촉매를 함유하는 조성물**

[0358] 이런 조성물에 대한 추가적 개선으로서, 가용 시간을 연장시키고 경화 속도를 제어하는 것이 바람직하다. 이런 특성 및 다른 특성들은 제어 방출형 아민 촉매를 사용하여 성취될 수 있다. 따라서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 (a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물; (b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물; 및 (c) 제어 방출형 아민 촉매를 포함하며, 이때 (a) 및 (b) 중 하나 이상은 폴리티오에터 중합체를 포함한다.

[0359] 제어 방출형 아민 촉매가 열분해 메커니즘, 가수분해 메커니즘, 열 메커니즘 또는 초음파 메커니즘에 의해 방출되는 시스템이 개시된다. 상기 메커니즘 중 어느 하나에 의해 아민 촉매가 방출되는 경우, 촉매적 아민은 마이클 수용체 기, 예컨대 말단 티올 기와 반응성인 기로 종결된 화합물과 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물 사이의 마이클 부가 반응을 촉진시킨다. 마이클 수용체 기를 갖는 화합물과 반응성인 2개 이상의 말단 기는 소분자, 예컨대 400 달톤 미만의 분자량을 갖는 분자, 황-함유 중합체 예컨대 폴리티오에터, 또는 이들의 조합일 수 있다. 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물은 소분자일 수 있고/이거나 마이클 수용체 부가물일 수 있다. 하나의 적합한 마이클 수용체 부가물은 황-함유 화합물 예컨대 마이클 수용체 기로 종결된 폴리티오에터를 포함한다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기와 반응성인 기로 종결된 화합물 및 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물 중 하나 이상은 폴리티오에터를 포함한다.

[0360] 특정 실시양태에서, 연장된 가용 시간 및 제어된 경화 속도를 갖는 조성물은 제어 방출형 아민 촉매를 사용하여 실현될 수 있다. 이들 시스템에서, 신속한 반응 속도를 제공하는 아민 촉매 예컨대 강 염기 또는 1급 아민은 보호 또는 캡슐화되고 상기 조성물에 분산된다. 노출 시에, 예컨대, 자외선, 습기 또는 온도에 노출 시에, 촉매적 아민이 방출되고, 마이클 부가 반응을 촉진시킨다. 특정 실시양태에서, 시스템은 2 시간 초과 내지 12 시간의 가용 시간 및 유용한 작업 시간 후 24 내지 72 시간 내의 경화를 제공한다.

[0361] 특정 실시양태에서, 조성물은 (a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물; (b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물; 및 (c) 제어 방출형 아민 촉매를 포함하며, 이때 (a) 및 (b) 중 하나 이상은 폴리티오에터 중합체를 포함한다.

[0362] 특정 실시양태에서, (a) 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물; (b) 2개 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 화합물; 및 (c) 제어 방출형 아민 촉매를 포함하며, 이때 (a) 및 (b) 중 하나 이상은 폴리티오에터 중합체를 포함하는 조성물의 사용 방법이 제공된다.

[0363] **제어 방출형 아민 촉매**

[0364] 제어 방출형 아민 촉매는 방출될 때까지는 화학적으로 또는 물리적으로 활성이 거의 없거나 없다. 특정 실시양태에서, 제어 방출형 아민 촉매는 자외선 조사, 열, 초음파 또는 습기에 노출 시에 방출될 수 있다.

[0365] 자외선 조사 또는 습기에 의해 방출되는 제어 방출형 아민 촉매의 경우, 상기 아민 촉매는, 자외선 조사 또는 습기에 노출 시에 반응하여 반응성 아민 촉매를 방출하거나 또는 차단해제시키는(unblock) 블로킹 기를 포함한다. 매트릭스 캡슐화제 시스템에서, 상기 아민 촉매는 결정질 또는 반-결정질 중합체의 측쇄 사이에 포획된다. 승온에서, 상기 중합체는 용융되어 상기 아민 촉매를 조성물로 확산시켜 반응을 촉진시킨다.

[0366] 특정 실시양태에서, 제어 방출형 아민 촉매는 제어 방출형 아민 촉매를 포함한다. 특정 실시양태에서, 제어 방출형 아민 촉매는 제어 방출형 1급 아민 촉매, 제어 방출형 2급 아민 촉매, 또는 제어 방출형 3급 아민 촉매일 수 있다. 적합한 1급 아민 촉매의 예는 예컨대, C₃₋₁₀ 지방족 1급 아민, 예컨대 헵탄 아민, 헥실아민, 및 옥타민을 포함한다. 적합한 2급 아민 촉매의 예는 예컨대, 지환족 다이아민 예컨대 제프링크® 754 및 지방족 다이아민 예컨대 클리어링크® 1000를 포함한다. 적합한 3급 아민 촉매의 예는, 예컨대, N,N-다이메틸에탄올아민

(DMEA), 다이아미노바이사이클로옥탄(답코), 트라이에틸렌 다이아민(TEDA), 비스(2-다이메틸아미노에틸)에터(BDMAEE), N-에틸모폴린, N'N'-다이메틸피페라진, N, N, N', N', N''-펜타메틸-다이에틸렌-트라이아민(PMDETA), N, N'-다이메틸사이클로헥실아민(DMCHA), N,N-다이메틸벤질아민(DMBA), N, N-다이메틸세틸아민, N, N, N', N'', N''-펜타메틸-다이프로필렌-트라이아민(PMDPTA), 트라이에틸아민, 및 1-(2-하이드록시프로필) 이미다졸을 포함한다. 다른 적합한 아민 촉매는 아미딘 촉매 예컨대 테트라메틸구아니딘(TMG), 다이아자바이사이클로노넨(DBN), 다이아자바이사이클로 운데센(DBU) 및 이미다졸; 및 바이사이클릭 구아니딘 예컨대 1,5,7,-트라이아자바이사이클로[4.4.0]데스-5-엔(TBD) 및 1,5,7,-트라이아자바이사이클로[4.4.0]데스-5-엔, 7-메틸(MTBD)을 포함한다.

- [0367] 특정 실시양태에서, 아민 촉매는 DBU, 답코, IPDA, C₆₋₁₀ 1급 아민, 및 전술된 것들의 조합으로부터 선택된다.
- [0368] 조성물은 하나 이상의 상이한 유형의 아민 촉매를 포함할 수 있다.
- [0369] 방출 시에, 본원에 의해 제공되는 제어 방출형 아민 촉매는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 함유하는 화합물과 2개 이상의 마이클 수용체 기를 화합물 사이의 반응을 촉진시킨다.
- [0370] 제어 방출형 본원에 의해 제공되는 조성물에서, 상기 조성물의 가용 시간은, 촉매가 방출되지 않은 경우보다 2주 더 길 수 있다. 화학적, 광화학적 또는 물리적 메커니즘에 의해 촉매가 방출되는 경우, 경화 시간은 72 시간 미만, 60 시간 미만, 48 시간 미만, 36 시간 미만, 특정 실시양태에서 24 시간 미만일 수 있다. 가열 없이 주변 습도의 존재 하에서의 경화 시간은 수 일, 예컨대 7일일 수 있다.

[0371] **광분해성(photolabile) 제어 방출형 아민 촉매**

- [0372] 본원에 의해 제공되는 특정 조성물은 광분해성 촉매를 포함한다. 이런 시스템에서, UV 선은 블로킹된 아민 촉매를 차단해제시키며, 이는 마이클 수용체 기와 반응성인 2개 이상의 말단 기를 포함하는 화합물 및 2개 이상의 마이클 수용체 기를 포함하는 화합물 사이의 마이클 부가 반응을 촉진시킨다. 특정 실시양태에서, UV 조사는 상기 반응을 개시시키고, 이는 소정 시간, 예컨대 수 시간에 걸쳐 일어난다. 저속 경화는 표면 접촉을 개선하고 가용 시간을 연장시켜 보다 긴 작업 시간을 제공하는 데에 유용할 수 있다.
- [0373] 광분해성 아민은 아민에 결합되는 광분해성 잔기를 포함한다.
- [0374] 특정 실시양태에서, 광분해성 촉매는 CGI 90(BASF)을 포함하고, 그 후 UV 활성화되어 4급 아민인 1,5-다이아자바이사이클로(4.3.0)비-5-엔(DBN)을 생성한다. 다른 적합한 광분해성 아민은 국제 공보 WO 2003/033500 및 이에 인용된 문헌에 개시되어 있다.
- [0375] 광분해성 아민 촉매를 포함하는 조성물에서, 상기 광분해성 아민 촉매는 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.3 중량% 내지 2 중량%, 특정 실시양태에서, 0.5 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.

[0376] **습기-방출 아민 촉매**

- [0377] 특정 실시양태에서, 제어 방출형 아민 촉매는 습기-방출형 블로킹된 아민 촉매를 포함한다. 이런 시스템에서, 상기 블로킹된 아민 촉매는 습기의 존재 하에 차단해제되어 마이클 부가 반응을 촉진시킬 수 있는 아민 촉매를 방출한다. 습기-방출 블로킹된 아민 촉매의 예는 케티민, 엔아민, 옥사졸리딘, 알디민, 및 이미다졸리딘을 포함한다. 습기의 존재 하에, 상기 블로킹 기, 예컨대, 상기 케티민, 엔아민, 옥사졸리딘, 알디민, 및 이미다졸리딘 블로킹 기는 물과 반응하여 촉매적 아민 촉매 및 케톤 또는 알코올을 제공한다.
- [0378] 특정 실시양태에서, 습기-방출형 아민 촉매를 포함하는 조성물은 0.1 중량% 내지 2 중량% 물, 0.2 중량% 내지 1.5 중량% 물, 특정 실시양태에서, 0.5 중량% 내지 1 중량% 물을 포함한다. 상기 조성물은 저온, 예컨대 0°C 미만, -20°C 미만, 또는 특정 실시양태에서, -40°C 미만의 온도에서 보관된다. 조성물이 적용 이전 및/또는 적용 동안 가열되는 경우, 물은 블로킹된 아민을 차단해제시켜 마이클 부가 반응을 촉진시킨다.
- [0379] 특정 실시양태에서, 습기-방출형 블로킹된 아민 촉매는 1급 아민, 2급 아민, 특정 실시양태에서 4급 아민을 방출한다. 특정 실시양태에서, 습기-방출형 블로킹된 아민 촉매는 베스타민[®] A139이며, 이는 블로킹된 지환족 다이아민이다. 특정 실시양태에서, 차단해제된 아민은 이소포론 다이아민(IPDA)이다.

- [0380] 습기-방출형 아민 촉매를 포함하는 조성물에서, 습기 방출형 아민 촉매는 조성물의 0.1 중량% 내지 4 중량%, 0.5 중량% 내지 3 중량%, 특정 실시양태에서, 1 중량% 내지 2 중량%로 포함할 수 있다.
- [0381] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물 중의 습기-방출형 아민 촉매(중량%)에 대한 물(중량%)의 비(중량%/중량%)는 1 내지 4, 1 내지 2, 특정 실시양태에서, 1 내지 1일 수 있다.
- [0382] 또한, 습기-방출형 블로킹된 아민 촉매를 포함하는 조성물은 저온에서 보관될 수 있는 것 이외에, 예컨대 주변 습도에의 노출을 방지하도록 보관될 수 있다.
- [0383] **매트릭스 캡슐화**
- [0384] 매트릭스 캡슐화는, 액체 또는 고체 물질의 소적 또는 입자가 결정질 중합체의 측쇄 사이에 포획되게 하는 공정이다. 온도가 증가함에 따라, 결정질 중합체는 비정질이되고, 매질로 소적 또는 입자를 방출한다. 본원에 의해 제공되는 매트릭스 캡슐화제는, 아민 촉매를 포함하는 소적 또는 입자를 혼입한 결정질 매트릭스 물질을 포함한다. 따라서, 반응 속도는 결정질 중합체로부터의 아민 촉매의 열 의존성 확산에 의해 어느 정도 제어된다. 결정질 중합체는 예리하게 한정된 용점을 가질 수 있거나 용점 범위를 보일 수 있다. 마이클 부가 조성물에서 사용되는 아민 촉매의 캡슐화에 왁스질 중합체를 사용하는 것이 미국 특허 출원 공개 제 2007/0173602호에 개시되어 있다.
- [0385] 적합한 매트릭스 캡슐화제의 예는 인텔리머[®] 중합체(에어 프로덕츠), 예컨대 인텔리머[®] 13-1 및 인텔리머[®] 13-6을 포함한다. 인텔리머[®] 중합체의 특성은 2008년 9월 15-16일에 일리노이주 시카고에서의 열경화성 수지 제조 업체 연합회 회의에서 발표된 문헌[Lowry et al., Cure evaluation of Intelimer latent curing agents for thermoset resin applications]에 개시되어 있다.
- [0386] 매트릭스 캡슐화제는 짧은 고온 노출(예컨대, 10분 미만, 5분 미만, 또는 2분 미만) 후에 아민 촉매를 방출하도록 선택될 수 있다. 이런 짧은 온도 처리(excursion) 동안, 아민 촉매는 매트릭스로부터 방출되어 반응성 중합체 성분으로 확산된다. 상기 조성물은 경화 공정 동안 가열될 수 있거나 주변 온도에 놓여 질 수 있다. 주변 온도에 놓여 지는 경우, 방출된 아민 촉매 조성물은 2시간 미만, 4시간 미만, 특정 실시양태에서, 6시간 미만 내에 경화될 수 있다.
- [0387] 아민 촉매는, 매트릭스 캡슐화제의 용융 온도보다 높은 온도에서 블렌딩하고, 혼합물을 신속하게 냉각시키고, 고체를 분말로 분쇄함으로써 매트릭스 캡슐화제로 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 평균 입자 크기는 200 μm 미만, 150 μm 미만, 100 μm 미만, 50 μm 미만이고, 특정 실시양태에서, 25 μm 미만이다.
- [0388] 특정 실시양태에서, 조성물은 0.1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 15 중량%, 특정 실시양태에서, 5 중량% 내지 10 중량%의 아민 촉매를 포함하는 매트릭스 캡슐화제를 포함할 수 있다. 이는 약 0.01 중량% 내지 2 중량%, 0.05 중량% 내지 1.5 중량%, 특정 실시양태에서, 0.5 중량% 내지 1 중량%의 아민 촉매와 연관된다.
- [0389] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물에 사용하기에 적합한 매트릭스 캡슐화제는 1 내지 15, 2 내지 10, 특정 실시양태에서, 5 내지 8의 중량% 매트릭스 중합체에 대한 중량% 아민 촉매의 비(중량%/중량%)를 포함한다.
- [0390] 황-함유 화합물, 다작용성 마이클 수용체, 및 황-함유 부가물을 포함하는 조성물은 본원에 개시된 것들을 비롯한 제어 방출형 촉매를 포함한다.

[0391] **용도**

[0392] 본원에 의해 제공되는 조성물은 예를 들어 밀봉제, 코팅, 캡슐화제 및 포팅(potting) 조성물에 사용될 수 있다. 밀봉제는 수분 및 온도 같은 작동 조건에 저항하고 물, 연료 및 다른 액체 및 기체 같은 물질의 투과를 적어도 부분적으로 차단하는 능력을 갖는 필름을 생성시킬 수 있는 조성물을 포함한다. 코팅 조성물은 예를 들어 외관, 접착성, 습윤성, 내식성, 내마모성, 내연료성 및/또는 내연마성 같은 기재의 특성을 개선하기 위하여 기재의 표면에 도포되는 외피를 포함한다. 포팅 조성물은 충격 및 진동에 대한 저항성을 제공하고 수분 및 부식제를 배제하기 위하여 전자 어셈블리에 유용한 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 밀봉제 조성물은 예를 들어 항공우주용 밀봉제로서, 또한 연료 탱크용 라이닝으로서 유용하다.

- [0393] 특정 실시양태에서, 밀봉제 같은 조성물은 2-팩 조성물 같은 멀티-팩 조성물로서 제공될 수 있는데, 이 경우에는 하나의 패키지가 본원에 의해 제공되는 하나 이상의 티올-종결된 폴리티오에터를 포함하고 두 번째 패키지가 본원에 의해 제공되는 하나 이상의 다작용성 황-함유 에폭시를 포함한다. 첨가제 및/또는 다른 물질은 원하거나 필요한 바에 따라 어느 한 패키지에 첨가될 수 있다. 두 패키지를 사용 전에 합치고 혼합할 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 혼합된 티올-종결된 폴리티오에터와 에폭시의 가용 시간은 30분 이상, 1시간 이상, 2시간 이상이고, 특정 실시양태에서는 2시간보다 길며, 이 때 가용 시간은 혼합된 조성물이 혼합 후 밀봉제로서 사용하기에 적합한 상태로 유지되는 시간을 가리킨다.
- [0394] 2-부분 조성물에서, 하나 이상의 제어 방출형 아민 촉매는 한 성분 또는 두 성분 모두에 포함될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 제어 방출형 촉매는, 사용 이전에 폴리티오에터 및 마이클 수용체 성분과 혼합되는 제 3의 성분일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 1-부분 조성물로서 제공된다. 이런 1-부분 조성물은, 상기 제어 방출형 촉매가 실질적으로 방출되지 않는 조건 하에 유지 및 보관된다. 예컨대, 광분해성 촉매를 포함하는 조성물은 UV 조사로부터 차폐될 수 있고, 습기 방출 촉매는 습기 및 동결로부터 밀봉될 수 있고, 매트릭스 캡슐화제를 포함하는 조성물은 매트릭스 캡슐화제 중합체의 용점 미만의 온도에서 보관될 수 있다.
- [0395] 본원에 의해 제공되는, 밀봉제를 비롯한 조성물은, 다양한 임의의 기재에 적용될 수 있다. 조성물이 적용될 수 있는 기재의 예는, 금속, 예컨대 티탄, 스테인레스 스틸, 및 알루미늄(이들 중 어느 것은 양극산화처리되고, 프 라이머처리되고, 유기-코팅된 또는 크로메이트-코팅됨); 에폭시; 우레탄; 흑연; 섬유유리 복합재; 케블라®; 아 크릴; 및 폴리카보네이트를 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 기재 상의 코팅, 예 컨대 폴리우레탄 코팅으로 적용될 수 있다.
- [0396] 본원에 의해 제공되는 조성물은 당업계의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 적합한 코팅 공정에 의해 기재의 표 면 상으로 또는 하부층 위에 직접적으로 적용될 수 있다.
- [0397] 또한, 본원에 의해 제공되는 조성물을 사용하여 개구를 밀봉하기 위한 방법이 제공된다. 이런 방법은, 예컨대 본원에 의해 제공되는 조성물을 표면에 적용하여 개구를 밀봉하고, 상기 조성물을 경화시키는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 개구를 밀봉하는 방법은 (a) 밀봉제 본원에 의해 제공되는 조성물을 개구를 한정하는 하나 이상의 표면에 적용하는 단계, (b) 상기 개구를 한정하는 표면들을 집합시키는 단계, 및 (c) 상기 밀봉제를 경 화시켜 밀봉된 개구를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0398] 특정 실시양태에서, 조성물은 주변 조건 하에 경화될 수 있고, 이때 주변 조건은 20℃ 내지 25℃의 온도, 및 대 기 습도를 의미한다. 특정 실시양태에서, 조성물은 0℃ 내지 100℃의 온도 및 0% 상대 습도 내지 100% 상대 습 도를 포함하는 조건 하에 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 예컨대 30℃ 이상, 40℃ 이상, 특정 실시양태에서, 50℃ 이상의 고온에서 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 실온에서, 예컨대, 25℃에 서 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 화학선 조사, 예컨대 자외선 조사에 노출 시에 경화될 수 있 다. 이해되는 바와 같이, 상기 방법은, 항공기 및 항공우주 운송수단을 비롯한 항공우주 운송수단 상의 개구를 밀봉하기 위해 이용될 수 있다.
- [0399] 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 2 시간 미만, 약 4 시간 미만, 약 6 시간 미만, 약 8 시간 미만, 특정 실 시양태에서, 약 10 시간 미만 내에 200°F의 온도에서 지축 건조(tack-free) 경화를 성취할 수 있다.
- [0400] 본원의 경화성 조성물을 사용하여 실효성 있는 밀봉을 형성하는 시간은 당 업자가 알 수 있는 바와 같이 또한 적용가능한 기준 및 사양의 조건에 의해 한정되는 바와 같이 몇 가지 인자에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 본원의 경화성 조성물은 24시간 내지 30시간 내에 접착 강도를 발현시키고, 혼합하여 표면에 도포 한 후 2일 내지 3일에 전체 접착 강도의 90%를 발현시킨다. 일반적으로, 본원의 경화된 조성물의 전체 접착 강 도 및 다른 특성은 경화성 조성물을 혼합하여 표면에 도포한 후 7일 이내에 완전히 발현된다.
- [0401] 경화된 밀봉제 같은 경화된 조성물은 항공우주 용도에 사용하기에 허용가능한 특성을 나타낸다. 일반적으로, 항공 및 항공우주 용도에 사용되는 밀봉제는 하기 특성을 나타내는 것이 바람직하다: AMS 3265B 시험 사양에 따 라 JRF에 7일간 침지시킨 다음 3% NaCl 용액에 침지시킨 후 건조 조건하에서 결정된, 미국 항공우주 재료 사양 (Aerospace Material Specification; AMS) 3265B 기재 상에서 20파운드/선형 인치(pli)보다 큰 박리 강도; 300 파운드/제곱 인치(psi) 내지 400psi의 인장 강도; 50파운드/선형 인치(pli)보다 큰 인열 강도; 250% 매지 300% 의 연신율; 및 40뉴로미터 A보다 큰 경도. 항공 및 항공우주 용도에 적절한 이들 및 다른 경화된 밀봉제 특성 은 본원에 참고로 인용되는 AMS 3265B에 개시되어 있다. 또한, 항공 및 항공우주 용도에 사용되는 본원의 경화 된 경화성 조성물이 60℃(140°F) 및 주위 압력에서 JRF 유형 1에 1주일 동안 침지된 후 25% 이하의 %부피 팽창

을 나타내는 것이 바람직하다. 다른 특성, 범위 및/또는 문턱값이 다른 밀봉제 용도에 적절할 수 있다.

[0402] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 내연료성이다. 본원에 사용되는 용어 "내연료성"은 기재에 도포된 후 경화될 때 조성물이 ASTM D792[미국 재료 시험 협회(American Society for Testing and Materials)] 또는 AMS 3269(항공우주 재료 사양)에 기재되어 있는 것과 유사한 방법에 따라 140°F(60°C) 및 주위 압력에서 제트 레퍼런스 유체(Jet Reference Fluid; JRF) 유형 1에 1주일 동안 침지된 후 40% 이하, 일부 경우 25% 이하, 몇몇 경우 20% 이하, 또 다른 경우 10% 이하의 % 부피 팽창을 나타내는 경화형 생성물(예컨대, 밀봉제)을 제공할 수 있음을 의미한다. 내연료성을 결정하는데 사용되는 제트 레퍼런스 유체 JRF 유형 1은 하기 조성을 갖는다: 톨루엔: 28±1부피%; 사이클로헥산(기술 등급): 34±1부피%; 이소옥탄: 38±1부피%; 및 3급 다이부틸 다이설파이드: 1±0.005부피%[미국 자동차 공학자 협회(Society of Automotive Engineers; SAE)에서 입수가능한 AMS 2629, 1989년 7월 1일 발표, § 3.1.1. 등].

[0403] 특정 실시양태에서, 조성물은 AMS 3279, § 3.3.17.1, 시험 절차 AS5127/1, § 7.7에 기재된 절차에 따라 측정될 때 100% 이상의 연신율 및 400psi 이상의 인장 강도를 나타내는 경화형 생성물(예컨대, 밀봉제)을 제공한다.

[0404] 특정 실시양태에서, 조성물은 SAE AS5127/1 단락 7.8에 기재되어 있는 절차에 따라 측정할 때 200psi보다 큰, 일부 경우에는 400psi 이상인 중첩 전단 강도를 나타내는 경화형 생성물(예컨대, 밀봉제)을 제공한다.

[0405] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물을 포함하는 경화형 밀봉제는 AMS 3277에 개시된 항공우주용 밀봉제에 대한 요건을 충족하거나 이를 초과한다.

[0406] 본원에 의해 제공되는 조성물로 밀봉된 개구(항공우주 운송수단의 개구 포함)가 또한 개시된다.

[0407] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 전기 전도성 밀봉제 조성물은 500°F에서 24 시간 동안 노출 후에 실온에서 측정 시 하기의 특성을 나타낸다: 1 오옴/스퀘어 미만의 표면 저항률, 200 psi 초과인 인장 강도, 100 초과의 신율, 및 MIL-C-27725에 따라 측정 시 100%의 응집 파괴.

[0408] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 경화형 밀봉제는 2 일 동안 실온, 1 일 동안 140°F, 및 1 일 동안 200°F에서 경화 시 하기 특성을 보인다: 49의 건조 경도, 428 psi의 인장 강도, 및 266%의 신율; 및 JRF에서 7 일 후, 36의 경도, 312 psi의 인장 강도, 및 247%의 신율.

[0409] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 10 초과, 20 초과, 30 초과, 특정 실시양태에서, 40 초과의 쇼어 경도(7-일 경화); 10 psi 초과, 100 psi 초과, 200 psi 초과, 특정 실시양태에서, 500 psi 초과의 인장 강도; 100% 초과, 200% 초과, 500% 초과, 특정 실시양태에서, 1,000% 초과의 신율; 및 JRF(7 일)에 노출 후에 서의 20% 미만의 팽창을 나타낸다.

[0410] **실시예**

[0411] 본원에 의해 제공된 실시양태들은 하기의 실시예를 참고로 하여 추가적으로 예시되며, 이는 특정 황-함유 중합체, 마이클 수용체 부가물, 및 황-함유 중합체, 마이클 수용체 부가물, 및 마이클 수용체를 포함하는 조성물의 합성, 성질, 용도를 기재한다. 물질 및 방법 모두에 대한 많은 변형이 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 실시될 수 있음은 당업계의 기술자에게 자명할 것이다.

[0412] **실시예 1**

[0413] **단량체 다이비닐 설펜으로 경화된 폴리티오에터**

[0414] 수지 혼합물 A를 제조하기 위해, 미국 특허 제6,172,179호에 기재된 유형의 티올-말단 폴리티오에터(평균 티올 작용도: 2.05-2.95, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데스토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능), HB-40 가소제(솔루티아 인코포레이티드), 님코[®] 33LV(헌츠맨), 윈노필[®] SPM(솔베이), 시퍼나트[®] D13(에보닉) 및 텡 오일(알노 오일 캄파니, 인코포레이티드)을 표 1에 열거된 순서 및 양으로 맥스 300(플렉텍) 자(jar)에 첨가하였다. 상기 물질들을 DAC 600.1 FVZ 혼합기(플렉텍)으로 45 초 동안 혼합하였다. 그 후 비닐 설펜(알드리치) (4.99 g)을 수지 혼합물 A에 첨가하고, 1분 동안 혼합하였다. 그 혼합물을 즉시 폴리에틸렌 시트에 붓고, 평탄하게 압축하여 1/8" 시트를 형성하였다. 샘플들을 2주 동안 실온에서 경화하였다. 그 후 시트 물질을 경도, 인장 강도, 신율, 및 내유체성에 대해 시험하였다. 결과는 표 2에 제공된다.

[0415] 표 1. 수지 혼합물 A의 성분들

수지 혼합물 A	
물질	양 (g)
폴리티오에터*	140.05
HB-40	1.18
답코 [®] 33LV	1.58
윈노필 [®] SPM	43.08
시퍼나트 [®] D13	9.11

[0416]

[0417] * 미국 특허 제6,172,179호에 기재된 티올-말단 폴리티오에터(평균 티올 작용도: 2.05-2.95, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능).

[0418] 표 2. 시험 특성, 방법 및 결과

설명	시험	결과
경도계 (쇼어 A)	ASTM D2240	53
신율	ASTM D412	390%
인장 강도	ASTM D412	3006 Kpas
팽창, 증류수	SAE AS5271/1 7.4	8.3%
팽창, 3% NaCl	SAE AS5271/1 7.4	3%
팽창, JRF	SAE AS5271/1 7.4	16.7%

[0419]

[0420] 실시예 2

[0421] 단량체 다이비닐 설펜으로 경화된 폴리설파이드 중합체

[0422] 혼합물, 뚜껑을 가진 60 g 플라스틱 용기에서 수행하였다. 다이비닐 설펜(1.22 g), 트라이에틸렌다이아민(0.17 g) 및 티오클(Thiokol) LP-32(33.01 g, 토레이 파인 케미칼로부터 입수가능한 액체 폴리설파이드 중합체)를 상기 60 g 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질을 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 14의 쇼어 A이었다.

[0423] 실시예 3

[0424] 단량체 다이비닐 설펜으로 경화된 폴리티오에터

[0425] 다이비닐 설펜(3.05 g), 트라이에틸렌다이아민(0.39 g) 및 퍼마폴[®] P3.1E(74.7 g, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능한 티올-말단 폴리티오에터 중합체)를 플라스틱 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다.

[0426] 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 42의 쇼어 A이었다.

[0427] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 696 psi의 인장 강도 및 933%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0428] 실시예 4

[0429] 다이비닐 설펜으로 경화된 폴리티오에터

[0430] 다이비닐 설펜(3.05 g), 트라이에틸렌다이아민(0.62 g), 퍼마폴[®] P3.1E(74.70 g, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능한 티올-말단 폴리티오에터 중합체), 및 칼슘 카보네이트(48.50 g)를 100 그램 플라스틱 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다.

[0431] 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 경화된 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 25의 쇼어 A이었다.

[0432] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시

트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 546 psi의 인장 강도 및 1,077%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0433] 실시예 5

[0434] 다이비닐 설펜-말단 폴리티오에터 부가물의 합성

[0435] 기계적 교반기가 장착된 300 mL 3구 환저 플라스크 내에, 티올-말단 폴리티오에터 중합체 퍼마폴® P3.1E(149.40 g, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 다이비닐 설펜(12.18 g), 및 트라이에틸렌다이아민(0.81 g)을 실온에서 첨가하였다. 그 혼합물을 10 분 동안 교반하여, 309.0 poise의 점도를 갖는 비닐 설펜-말단 폴리티오에터 부가물을 생성하였다. 점도는 CAP2000 점도계(50 RPM)에 의해 스피들 #6로 측정하였다.

[0436] 실시예 6

[0437] 티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0438] 혼합을, 뚜껑을 가진 60 그램 플라스틱 용기에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(9.27 g) 및 티오클 LP-980(5.90 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 토레이 파인 케미칼즈로부터 입수가능)을 상기 60 그램 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질을 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 11의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 19.20%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

[0439] 실시예 7

[0440] 티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0441] 혼합을, 뚜껑을 가진 60 g 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(9.27 g) 및 티오클 LP-32(9.17 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 토레이 파인 케미칼즈로부터 입수가능)를 60 g 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질을 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 24의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 18.81%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

[0442] 실시예 8

[0443] 티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0444] 혼합을, 뚜껑을 가진 60 g 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(9.27 g) 및 티오클 LP-12(9.17 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 토레이 파인 케미칼즈로부터 입수가능)를 상기 60 g 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질을 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 25의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 19.41%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

[0445] 실시예 9

[0446] 티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0447] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(74.13 g) 및 티오플라스트® G4(19.12 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 아크조 노벨로부터 입수가능)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 25의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 18.70%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

다.

[0448] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 92 psi의 인장 강도 및 181%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0449] **실시예 10**

[0450] **티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**

[0451] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(74.13 g) 및 티오플라스트® G21(48.80 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 아크조 노벨로부터 입수가능)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 32의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 18.48%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

[0452] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 88 psi의 인장 강도 및 107%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0453] **실시예 11**

[0454] **티올-말단 폴리설파이드 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**

[0455] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(55.60 g) 및 티오클 LP-2(57.48 g, 액체 폴리설파이드 중합체, 토레이 파인 케미칼즈로부터 입수가능)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 33의 쇼어 A이었고, 조질 물질의 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 18.06%이었다. 경도 및 제트 레퍼런스 유체 유형 I(JRF 유형 I) 중 부피 팽창 퍼센트는 각각 ASTM D 2240 및 SAE AS5127/1 섹션 7.4에 따라 측정하였다.

[0456] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 108 psi의 인장 강도 및 113%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0457] **실시예 12**

[0458] **티올-말단 폴리티오에터 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**

[0459] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(32.56 g) 및 퍼마폴® P3.1E(29.96 g, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능한 티올-말단 폴리티오에터 중합체), 및 트라이에틸렌디아민(0.31 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조질 물질의 경도는 31의 쇼어 A이었다. 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정하였다.

[0460] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 446 psi의 인장 강도 및 504%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0461] **실시예 13**

[0462] **티올-말단 폴리티오에터 중합체로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**

[0463] 표 1a에 기재된 조성에 따라 밀봉체를 제조하였다.

[0464] 표 1a: 실시예 13의 배합물

조성	투입 중량, g
실시예 5 부가물	34.17
퍼마폴® P3.1E	29.96
카본 블랙	20.00
트라이에틸렌다이아민	0.32

[0465]

[0466] 혼합을, 뚜껑을 가진 100 그램 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 취득된 부가물(34.17 g), 퍼마폴® P3.1E(29.96 g, 티올-말단 폴리티오에터 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 카본 블랙(20.00 g), 및 트라이에틸렌다이아민(0.32 g)을 상기 100 그램 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7일 경화 후, 조절 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 43의 쇼어 A이었다.

[0467] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 1810 psi의 인장 강도 및 950%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0468] 실시예 14

[0469] 티올-말단 폴리티오에터 중합체(저밀도)로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0470] 표 2a에 기재된 조성에 따라 밀봉체를 제조하였다:

[0471] 표 2a: 실시예 14의 배합물

조성	투입 중량, g
실시예 5 부가물	34.17
퍼마폴® P3.1E	29.96
카본 블랙	7.20
트라이에틸렌다이아민	0.32
듀얼라이트® E135-040D	7.20

[0472]

[0473] 혼합을, 뚜껑을 가진 100 그램 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 취득된 부가물(34.17 g), 퍼마폴® P3.1E(29.96 g, 티올-말단 폴리티오에터 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 카본 블랙(7.20 g), 트라이에틸렌다이아민(0.32 g) 및 듀얼라이트® E135-040D(7.20 g, 헨켈로부터 입수가능)을 상기 100 그램 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, 조절 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 35의 쇼어 A이다.

[0474] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 252 psi의 인장 강도 및 772%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다. 산정된 비중은 0.706이었다.

[0475] 실시예 15

[0476] 티올-말단 폴리티오에터 및 에폭시 블렌드로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0477] 혼합을, 뚜껑을 가진 60 g 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 5에서 취득된 부가물(16.28 g) 및 퍼마폴® P3.1E(29.96 g, 티올-말단 폴리티오에터 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 트라이에틸렌다이아민(0.23 g), 및 노발락® DEN™ 431(1.75 g, 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 입수가능한 에폭시 수지)을 상기 60 그램 용기에 첨가하였다. 그 용기를 고속 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7일 경화 후, 조절 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 35의 쇼어 A이었다.

[0478] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12"x18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 228 psi의 인장 강도 및 276%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0479] 실시예 16

[0480] 티올-말단 폴리티오에터 및 이소시아네이트 블렌드로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물

[0481] 혼합을, 뚜껑을 가진 60 그램 플라스틱 용기에서 수행하였다. 실시예 5에서 수득된 부가물(33.04 g), 퍼마폴® P3.1E(38.05 g, 티올-말단 폴리티오에터 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테스토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 이소시아네이트-말단 예비중합체(5.0 g, 미국 특허 출원 제13/050,988호의 실시예 5). 그 용기를 고속 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7일 경화 후, 조질 물질의 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정 시 35의 쇼어 A이었다.

[0482] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 309 psi의 인장 강도 및 576%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.

[0483] 실시예 17

[0484] 결과 요약

[0485] 실시예 1 내지 16에 제공된 경화된 조성물의 특성이 표 3에 요약된다. 일반적으로, 항공우주용 밀봉제 제품에서, 경화된 조성물은 약 10의 쇼어 초과와 경도, 약 10 psi 초과와 인장 강도, 약 100% 초과와 신율, 및 20 부피% 미만의 JRF 팽창을 보이는 것이 바람직하다. 실시예 13 및 14는 충전제를 포함하는 반면, 다른 조성물들은 단지 중합체만을 함유함에 주목한다. 단지 중합체만을 함유하는 조성물에서, 상기 조성물이 80 psi 초과와 인장 강도 및 100% 초과와 신율을 보이는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0486] 표 3. 조성물 특성의 요약

실시예	중합체	경화제	쇼어 A 경도 7-일 경화	인장 강도 (psi)	신율 (%)	JRF 팽창 (부피%)
1	PTE*	DVS**	- [†]	-	-	-
2	PTE	DVS	14	-	-	-
3	PTE	DVS	42	696	933	-
4	PTE	DVS	25	546	1077	-
5				-	-	-
6	PTE 부가물	PS [§] LP-980	11	-	-	19.2
7	PTE 부가물	PS LP-32	24	-	-	18.8
8	PTE 부가물	PS LP-12	25	-	-	19.4
9	PTE 부가물	PS G4	25	92	181	18.7
10	PTE 부가물	PS G21	32	88	107	18.5
11	PTE 부가물	PS LP-2	33	108	113	18.1
12	PTE 부가물	PTE	31	446	504	-
13	PTE 부가물	PTE	43	1810	950	-
14	PTE 부가물	PTE (저 밀도)	35	252	772	-
15	PTE 부가물	PTE 에폭시 블렌드	35	228	276	-
16	PTE 부가물	PTE 이소시아네이트 블렌드	35	309	576	-

[0487] * 폴리티오에터.
[0488]

[0489] ** 다이비닐 설펜.

- [0490] § 폴리설파이드.
- [0491] † 측정 안됨.
- [0492] **실시예 18**
- [0493] **다이아민으로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**
- [0494] 실시예 5에서 수득된 다이비닐 설펜-말단 폴리티오에터 부가물(83.99 g), 이소포론 다이아민(4.26 g), Cab-O-Sil[®] M5(3.68 g) 및 트라이에틸렌다이아민(0.69 g)을 플라스틱 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 그 내용물을 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, ASTM D 2240에 따라 측정된 조질 물질의 경도는 24의 쇼어 A이었다.
- [0495] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 562 psi의 인장 강도 및 1170%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.
- [0496] **실시예 19**
- [0497] **다이아민으로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**
- [0498] 실시예 5에서 수득된 다이비닐 설펜-말단 폴리티오에터 부가물(83.99 g), 이소포론 다이아민(4.26 g) 및 Cab-O-Sil M5(3.68 g)를 플라스틱 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 그 내용물을 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기 내부에서 7 일 동안 실온에서 경화시켰다. 7 일 후, ASTM D 2240에 따라 측정된 조질 물질의 경도는 20의 쇼어 A이었다.
- [0499] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12" x 18" x 1/4" 평면형 유리 기관 상으로 붓고, 압축하여 균일한 1/8"-두께의 시트를 형성하였다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 420 psi의 인장 강도 및 1209%의 신율을 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였다.
- [0500] **실시예 20**
- [0501] **블로킹된 다이아민으로 경화된 폴리티오에터 마이클 수용체 부가물**
- [0502] 실시예 5에서 수득된 부가물(16.80 g), 베스타민[®] 139(1.39 g, 에보닉으로부터 입수가능) 및 트라이에틸렌다이아민(0.27 g)을 플라스틱 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 60 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기에서 5 주 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 5 주 후, 혼합된 물질이 경화되어, 고체 엘라스토머를 형성하였다.
- [0503] **실시예 21**
- [0504] **캡슐화된 촉매 제조**
- [0505] 9.3 그램의 인텔리머[®] 13-6(펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈로부터 입수) 및 0.7 그램의 이소포론 다이아민(3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민, 베스타민[®] IPD, 에보닉 인더스트리즈)을 80℃에서 30 분 동안 블렌딩하였다. 그 혼합물을 신속하게 실온으로 냉각시킨 후, 25 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 분말로 분쇄하였다.
- [0506] **실시예 22**
- [0507] **캡슐화된 촉매 제조**
- [0508] 9.0 그램의 인텔리머[®] 13-1(펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈) 및 1.0 그램의 이소포론 다이아민을 80℃에서 30 분 동안 블렌딩하였다. 그 혼합물을 신속하게 실온으로 냉각시킨 후, 분말로 분쇄하였다.
- [0509] **실시예 23**

[0510] 캡슐화된 촉매 제조

[0511] 9.5 그램의 인텔리머® 13-1 (펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈) 및 0.5 그램의 이소포론 다이아민을 80°C에서 30 분 동안 블렌딩하였다. 그 혼합물을 신속하게 실온으로 냉각시킨 후, 분말로 분쇄하였다.

[0512] 실시예 24

[0513] 비닐 설펜-캡핑된 폴리티오에터 부가물의 합성

[0514] 기계적 교반기가 장착된 300 mL 3구 환저 플라스크 내에, 티올-말단 폴리티오에터 중합체 퍼마폴® P3.1E(149.40 g, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 다이비닐 설펜(12.18 g), 및 트라이에틸렌다이아민(0.81 g)을 실온에서 첨가하였다. 그 혼합물을 10 분 동안 교반하여, 309.0 poise의 점도를 갖는 비닐 설펜-말단 폴리티오에터 부가물을 생성하였다. 점도는 CAP2000 점도계(50 RPM)에 의해 스피들 #6로 측정하였다.

[0515] 실시예 25

[0516] 폴리티오에터 중합체의 합성

[0517] 2 L 플라스크 내에, 524.8 g(3.32 mol)의 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터(DEG-DVE) 및 706.7 g(3.87 mol)의 다이머캡토다이옥사옥탄(DMDO)을 19.7 g(0.08 mol)의 트라이알릴시아누레이드(TAC)와 혼합하고, 77°C로 가열하였다. 가열된 반응 혼합물에 4.6 g(0.024 mol)의 아조비스니트릴 자유 라디칼 촉매(바조® 67, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 듀퐁으로부터 상업적으로 입수가능)를 첨가하였다. 반응이 진행되어 2 시간 후에 실질적으로 완료되어 -68°C의 T_g 및 65 poise의 점도를 갖는 1,250 g(0.39 mol, 수율 100%)의 액체 폴리티오에터 수지를 제공하였다. 그 수지는 옅은 황색이었고, 약한 냄새를 가졌다.

[0518] 상기 폴리티오에터 및 다른 적합한 폴리티오에터의 합성은 미국 특허 제6,172,179호에 개시되어 있다.

[0519] 실시예 26

[0520] 캡슐화된 촉매 제조

[0521] 9.5 그램의 인텔리머® 13-1(펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈) 및 0.5 그램의 이소포론 다이아민을 80°C에서 30 분 동안 블렌딩하였다. 그 혼합물을 신속하게 실온으로 냉각시킨 후, 분말로 분쇄하였다.

[0522] 실시예 27

[0523] 열-촉발형(heat-triggered) 방출 - 매트릭스 캡슐화

[0524] 혼합물, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리티오에터 부가물(20 g), T-5314(32 g, 실시예 25에 기재된 중합체를 포함하는 티올-말단 중간체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 실시예 21의 매트릭스-캡슐화된 촉매(1.86 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 10 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 그 혼합물의 일부를 표 1b에 기재된 가열 스케줄에 따라 가열하고, 그 혼합물의 다른 부분을 주변 조건에서 유지시켰다. 샘플들의 물리적 상태는 표 1b에 기재되어 있다.

[0525] 표 1b

실시예 27 조성물	
가열 스케줄	샘플의 물리적 상태
가열 없음	48 시간 동안 액체로 유지됨
180°F/5분	가열 후 4 시간 내에 경화됨
200°F/5분	가열 후 4 시간 내에 경화됨

[0526]

[0527] 실시예 28

[0528] 매트릭스 캡슐화

[0529] 혼합물, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리티오에터 부가물(20 g), T-5314(32

g, 실시예 25에 기재된 중합체를 포함하는 티올-말단 중간체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 실시예 22의 캡슐화된 촉매(1.86 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 그 물질들을 10 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 그 혼합물의 일부를 표 2b에 기재된 가열 스케줄에 따라 가열하고, 그 혼합물의 다른 부분을 주변 조건에서 유지시켰다. 샘플들의 물리적 상태는 표 2b에 기재되어 있다.

[0530] 표 2b

실시예 28 조성물	
가열 스케줄	샘플의 물리적 상태
가열 없음	24 시간 동안 액체로 유지됨
160°F/5분	가열 후 4 시간 내에 경화됨
170°F/5분	가열 후 4 시간 내에 경화됨

[0531]

[0532] 실시예 29

[0533] 매트릭스 캡슐화제

[0534] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리티오에터 부가물(53.79 g), 퍼마폴® P3.1E(53.27 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 실리카(7.28 g), 및 실시예 23의 캡슐화된 촉매(13.45 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 30 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 5개의 개별 금속 캔으로 옮겼다. 각 캔은 약 11 그램의 혼합 물질을 보유하였다. 5개의 캔 중 3개를 도 1에 도시된 가변 온도 및 시간에서 오븐에서 가열하였다. 5개의 캔 중 2개를 각각 3 분 및 5 분 동안 적외선 히터로 가열하였다. 상기 물질을 열에 노출시킨 후에 그 물질에 대해 경도 값을 측정하였다. 도 1은 그 결과를 도시한다.

[0535] 혼합된 물질의 제 2 부분을 4 일 동안 주변 조건에 노출시켰다. 4 일 후, 혼합된 물질은 여전히 작업가능한 상태로 남아 있었다.

[0536] 실시예 30

[0537] 매트릭스 캡슐화제 - 초음파 방출

[0538] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리티오에터 부가물(11.76 g), 퍼마폴® P3.1E(1.65 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), Cab-O-Sil® M5(1.46 g), 및 실시예 23의 캡슐화된 촉매(2.69 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 30 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 2개의 알루미늄 플레이트 절편 사이에 위치시키되, 각 플레이트는 3 인치 x 3 인치 x 0.001 인치의 치수를 갖는다. 두 판 사이의 거리는 0.002 인치였다. 혼합된 물질을 갖는 알루미늄 판 세트를 20 KHz에서 3 초 동안 초음파기(Model 2000X, 코넥티컷주 덴버리 소재의 에머슨으로부터 입수가능)의 호른(horn)과 접촉하게 위치시켰다. 이 후, 두 알루미늄 플레이트 사이의 혼합물은 2일 내에 경화되었다.

[0539] 혼합된 물질의 제 2 부분을 4일 동안 주변 조건에 노출시켰다. 4 일 후, 혼합된 물질은 여전히 반죽같이(pasty) 유지되었다.

[0540] 실시예 31

[0541] 광분해성 촉매

[0542] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리티오에터 부가물(50.39 g), 퍼마폴® P3.1E(46.74 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-테소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 CGI 90 촉매(1.86 g, 광분해성 아민, 바스프로부터 입수가능)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 고속 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 물질들을 10 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 플라스틱 용기 내부에서 4 일 동안 실온에서 남겨 두었다. 4 일 후, 혼합물은 여전히 액체로 유지되었고, 경과는 관찰되지 않았다.

[0543] 혼합된 물질의 제 2 부분을 12 인치 x 18 인치 x 1/4 인치 평면형 유리 기판에 붓고, 압축하여 약 1/8 인치 두

께를 갖는 균일한 시트를 형성하였다. 상기 시트를 60 초 동안 오리건주 힐스보로 소재의 포세온 테크놀로지로부터 입수가능한 포세온 파이어플라이(Phoseon Firefly) UV 라인을 사용하여 UV 에너지에 노출시켰다. 그 시트를 7 일 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 경화된 시트는 경화된 시트는 605 psi의 인장 강도, 987%의 신율 및 35 A의 경도를 가졌다. 인장 강도 및 신율은 ASTM D412에 따라 측정하였고, 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정하였다.

[0544] **실시예 32**

[0545] **습기-방출 촉매**

[0546] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리우레탄 부가물(16.80 g), 퍼마폴® P3.1E(15.22 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 베스타민® 139(0.32 g, 블로킹된 이소포론 다이아민, 예보닉으로부터 상업적으로 입수가능)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 30 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질의 일부를 상기 플라스틱 용기(습기 노출 없음) 내부에서 1 일 동안 실온에서 유지시켰다. 1 일 후, 혼합물은 여전히 액체로 유지되었고, 경과는 관찰되지 않았다.

[0547] 혼합된 물질의 제 2 부분을 주변 조건에 노출시키고, 8 시간 동안 주변 조건에서 경화시켰다. 혼합된 물질은 고체 엘라스토머로서 경화되었다.

[0548] **비교예 33**

[0549] **비-캡슐화된 트라이에틸아민을 촉매로서 사용한 마이클 부가 반응**

[0550] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리우레탄 부가물(8.40 g), 퍼마폴® P3.1E(7.61 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), Cab-O-Sil® M5(0.66 g) 및 트라이에틸아민(0.16 g)을 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 30 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다.

[0551] 혼합된 물질을 주변 조건에서 경화시켰다. 혼합된 물질은 5 주 내에 고체 엘라스토머로서 경화되었다. 그러나, 경화된 중합체의 표면은 점성이었다.

[0552] **비교예 34**

[0553] **비-캡슐화된 IPDA를 촉매로서 사용한 마이클 부가 반응**

[0554] 혼합을, 뚜껑을 가진 플라스틱 용기 내에서 수행하였다. 실시예 24의 폴리우레탄 부가물(8.40 g), 퍼마폴® P3.1E(7.61 g, 실시예 25에 기재된 티올-말단 중합체, 캘리포니아주 실마 소재의 PRC-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 입수가능), 및 이소포론 다이아민(0.16 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 그 용기를 혼합기(DAC 600 FVZ)에 위치시키고, 30 초 동안 2,300 rpm에서 혼합하였다. 혼합된 물질을 주변 조건에서 경화시켰다.

[0555] 혼합된 물질은 2 시간 내에 고체 엘라스토머로서 경화되었다.

[0556] 최종적으로, 본원에 개시된 실시양태를 수행하는 대체 방식이 존재한다는 것을 주지해야 한다. 따라서, 본 실시양태는 예시적인 것으로 고려되어야 하고, 제한적인 것으로 고려되지 않는다. 또한, 특허청구범위는 본원에 제공된 세부사항에 한정되지 않고, 이의 전체 범주 및 이의 균등물을 포함한다.

도면

도면1

