



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131850
(43) 공개일자 2022년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/5415 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/5415 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0035077
(22) 출원일자 2022년03월22일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
63/200,672 2021년03월22일 미국(US)

(71) 출원인
크레이튼 폴리머즈 리서치 비.브이.
네덜란드, 암스테르담 1031 에이치엘, 아스터베크 19에이1
(72) 발명자
물더맨스, 자비에르 디.디.제이.
미국 텍사스주 77084, 휴스턴 파크 로우 16400 크레이튼 폴리머즈 엘엘씨
손영규
미국 텍사스주 77084, 휴스턴 파크 로우 16400 크레이튼 폴리머즈 엘엘씨
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 실란 작용기화 스티렌계 블록 공중합체

(57) 요약

실란 작용기화 블록 공중합체(SiHSBC)가 개시되며, 상기 SiHSBC는 하기를 포함한다: SiHSBC의 총 중량을 기준으로, 80 내지 99.90 중량%의 수소화된 스티렌계 블록 공중합체(HSBC) 및 0.1 내지 20 중량%의 실란. 상기 HSBC는 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 A, 및 공액(conjugated) 디엔 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 B를 포함하는 스티렌계 블록 공중합체(SBC)의 수소화에 의해 수득된다. 상기 중합체 블록 B는, 상기 중합체 블록 B 내의 중합된 공액 디엔 단량체의 총 중량을 기준으로 80 중량% 초과 중합된 1,3-부타디엔 단량체를 갖는다. 상기 SiHSBC, 및 이 SiHSBC를 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물은 접착제 층 또는 프라이머 층의 필요 없이 극성 및 비극성 기재에 대한 향상된 접착력을 나타낸다.

명세서

청구범위

청구항 1

실란 작용기화된 블록 공중합체로서,

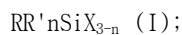
상기 실란 작용기화된 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로,

(a) 80 내지 99.90 중량%의 수소화된 스티렌계 블록 공중합체; 및

(b) 0.1 내지 20 중량%의 실란

을 포함하고,

상기 실란은 하기 일반식 (I)을 가지며:



여기서, R은 알켄기 또는 알킨기이고, R'는 H 또는 알칸기이고, X는 알콕시기이고, n=0, 1 또는 2임;

상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 A, 및 공액(conjugated) 디엔 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 B를 포함하는 스티렌계 블록 공중합체의 수소화에 의해 수득되고;

상기 중합체 블록 B는

상기 중합체 블록 B 내의 중합된 공액 디엔 단량체의 총 몰을 기준으로, 95 몰% 초과인 수소화 수준; 및

상기 중합체 블록 B 내의 중합된 공액 디엔 단량체의 총 중량을 기준으로, 80 중량% 초과인 중합된 1,3-부타디엔 단량체의 양

을 가지며;

상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는

18 내지 38의 고무질 지방족 메틸 지수; 및

상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로, 8 내지 45 중량%의 폴리스티렌 함량

을 가지며;

상기 실란 작용기화된 블록 공중합체는, ASTM F88에 따라 측정된 20 N/cm 초과인 유리 기관에 대한 박리 접착 강도를 갖는 것인,

실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는 300℃ 미만의 질서-무질서-전이 온도(order-disorder-transition temperature), 및 ASTM D1238에 따라 측정된, 2.16 kg 하중 및 190℃에서 1 dg/min 초과인 용융 유량(melt flow rate)을 갖는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 용액 점도가 1800 mPa.s 이하인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는 40 내지 500 kg/mol의 분자량 M_p 를 가지며, 상기 중합체 블록 A는 3 내지 45 kg/mol의 분자량 M_p 를 가지며, 상기 중합체 블록 B는 5 내지 400 kg/mol의 분자량 M_p 를 가지는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체는 1.45 내지 1.55의 굴절률(refractive index)을 갖는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 메틸 스티렌, 파라-메틸스티렌, 에틸 스티렌, 프로필 스티렌, 부틸 스티렌, tert-부틸 스티렌, 디메틸 스티렌, 할로겐화 스티렌, 메톡시 스티렌, 아세톡시 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 톨루엔의 이성질체, 비닐 자일렌, 1,1-비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되며;

상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 미르센, 파르네센, 1,3-시클로헥사디엔, 피페틸렌, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체는, 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로, 상기 블록 공중합체 상에 0.1 내지 10 중량%의 그래프팅된 실란을 포함하는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체의 총 몰(mol)을 기준으로, 상기 중합체 블록 A는 수소화 수준이 30 몰% 미만이고, 상기 중합체 블록 B는 수소화 수준이 70 몰% 초과인 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 스티렌계 블록 공중합체는 A-B, A-B-A, (A-B)_nX, (A-B-B')_nX, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택된 구조를 가지며,

여기서 A는 폴리스티렌 블록이고; B 및 B'는 동일하거나 상이하고, 폴리부타디엔, 폴리(이소프렌-r-부타디엔), 및 폴리(부타디엔-r-스티렌)의 군으로부터 선택되고; n은 양의 정수이고; X는 커플링제의 잔기인,

실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실란은 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 비닐

디메톡시에톡시실란, 비닐디메톡시부톡시실란, 비닐디에톡시부톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시메틸비닐실란, p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체는 45 내지 250 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는 것인, 실란 작용기화된 블록 공중합체.

청구항 12

열가소성 중합체 조성물로서,

상기 열가소성 중합체 조성물 총 중량을 기준으로,

제1항 또는 제2항의 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체 5 내지 95 중량부; 및

열가소성 엘라스토머 화합물 5 내지 95 중량부

를 포함하며,

상기 열가소성 엘라스토머 화합물은 1종 이상의 열가소성 엘라스토머 100 중량부, 및 상기 열가소성 엘라스토머 100 중량부를 기준으로, 가소제 50 내지 250 중량부, 및 적어도 첨가제 0 내지 50 중량부를 포함하고;

상기 열가소성 엘라스토머는 폴리올레핀, 수소화된 스티렌계 블록 공중합체, 스티렌계 블록 공중합체, 열가소성 코폴리에스테르 또는 코폴리에스테르-에테르, 열가소성 가황물, 열가소성 폴리우레탄, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인,

열가소성 중합체 조성물.

청구항 13

열가소성 중합체 조성물로서,

제1항 또는 제2항의 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체 100 중량부, 및

상기 실란 작용기화된 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로,

폴리올레핀 0 내지 150 중량부;

식물성 오일, 프로세스 오일, 미네랄 오일, 프탈레이트, 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 가소제 30 내지 300 중량부; 및

적어도 첨가제 0 내지 50 중량부

를 포함하는, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 14

열가소성 중합체 조성물로서,

제1항 또는 제2항의 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체 100 중량부, 및

상기 실란 작용기화된 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene), 저밀도 폴리오레핀(LDPE, low density polyolefin), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, linear low density polyethylene),

초고분자량 폴리에틸렌(UHMW-PE, ultra high molecular weight polyethylene), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE, very low-density polyethylene), 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 폴리올레핀 10 내지 150 중량부;

가소제 0 내지 300 중량부; 및

적어도 첨가제 0 내지 50 중량부

를 포함하는, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항의 상기 실란 작용기화된 블록 공중합체를 포함하는, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 실란 작용기화된 스티렌계 블록 공중합체, 조성물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리, 세라믹, 금속을 기반으로 하는 기관 재료는 내열성이 높고, 기계적 특성이 우수하며, 내구성이 높아 전기 제품, 전자 부품, 자동차 부품, 태양 전지판 및 기타 여러 응용 분야에 유용하다. 일부 응용 분야에서, 이러한 재료는 열가소성 엘라스토머에 접착되거나 열가소성 엘라스토머와의 복합체(composite)로서 제조된다. 열가소성 엘라스토머의 우수한 유연성과 가공 용이성으로 인해, 이러한 재료는 구조 부재(structural member) 제조, 충격 흡수, 손상 방지 및 씰링(sealing)에 적합하다. 그러나, 열가소성 엘라스토머, 예를 들어, 스티렌계 열가소성 엘라스토머의 낮은 극성으로 인해, 극성 기관과 이러한 엘라스토머의 접착 강도는 일부 최종 사용 용도를 위해 충분하지 않다.

[0003] 극성 및 비극성을 포함하는 기관과 열가소성 엘라스토머의 접착 강도를 향상시키기 위해, 접착 촉진제/프라이머의 사용이 시도되었다. 더 나은 접착력을 얻기 위한 또 다른 일반적으로 알려진 접근 방식은 열가소성 엘라스토머를 도포하기 전에 기관을 표면 처리하는 것이다. 실란 작용기화된 블록 공중합체는 기관에 더 나은 접착력을 제공하지만, 유연성, 탄성, 가공성, 저장 안정성, 공정 안정성, 투명도, 기계적 특성 등과 같은 다른 특성에 영향을 미칠 수 있다.

[0004] 따라서, 다른 특성에 영향을 미치지 않으면서 기관에 대한 증가된 접착력을 제공하는 향상된 실란 작용기화된 블록 공중합체가 필요하다.

발명의 내용

[0005] [발명의 요약]

[0006] 제1 측면에서, 본 개시는, 실란 작용기화된 블록 공중합체(SiHSBC, silane functionalized block copolymer)의 총 중량을 기준으로, (a) 80 내지 99.90 중량%의 수소화된 스티렌계 블록 공중합체(HSBC, hydrogenated styrenic block copolymer); 및 (b) 0.1 내지 20 중량%의 실란을 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진 실란 작용기화된 블록 공중합체에 관한 것이다. 상기 실란은 RR'_nSiX_{3-n} 의 일반식 (I)을 가지며, 여기서 R은 알킬기 또는 알킨기이고, R'는 H 또는 알칸기이고, X는 알콕시기이고, n= 0, 1, 또는 2이다. 상기 HSBC는 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 A, 및 공액 디엔 단량체(conjugated diene monomer)로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 B를 포함 하는 스티렌계 블록 공중합체(SBC, styrenic block copolymer)의 수소화에 의해 수득된다. 상기 중합체 블록 B는, 상기 중합체 블록 B 내의 중합된 공액 디엔 단량체의 총 몰을 기준으로 95 몰% 초과인 수소화 수준; 및 상기 중합체 블록 B 내의 중합된 공액 디엔 단량체의 총 중량을 기준으로 80 중량% 초과인 중합된 1,3-부타디엔 단량체의 양을 갖는다. 상기 HSBC는 18 내지 38의 고무질 지방족 메틸 지수(RAMI, rubbery aliphatic methyl index); 및 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체 의 총 중량을 기준으로 10 내지 45 중량%의 폴리스티렌 함량(PSC, polystyrene content)을 갖는다. 상기 SiHSBC는 ASTM F88에 따라 측정된 20 N/cm 초과인 유리 기관에 대한 박리 접착 강도를 갖는다.

- [0007] 제2 측면에서, 상기 HSBC는 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 용액 점도가 ≤ 1800 mPa.s이다.
- [0008] 제3 측면에서, 상기 중합체 블록 A는 3 내지 45 kg/mol의 분자량(M_p)을 가지며, 상기 중합체 블록 B는 5 내지 400 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는다.
- [0009] 제4 측면에서, 상기 HSBC는 40 내지 500 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본원 명세서에서 사용되는 하기 용어들의 의미는 다음과 같다:
- [0011] "[A, B, 및 C와 같은 군(group)] 중 적어도 하나" 또는 "[A, B, 및 C와 같은 군] 중 임의의 것"은 상기 군의 단일 구성원, 상기 군의 둘 이상의 구성원 또는 상기 군의 구성원들의 조합을 의미한다. 예를 들어, A, B 및 C 중 적어도 하나는, 예를 들어, A 단독, B 단독 또는 C 단독 뿐만 아니라 A 및 B, A 및 C, B 및 C; 또는 A, B, 및 C, 또는 A, B 및 C의 임의의 다른 모든 조합들을 포함한다. "A, B, 또는 C"로서 제시된 구현예들의 목록은, A만, B만, C만, "A 또는 B", "A 또는 C", "B 또는 C", 또는 "A, B 또는 C"의 구현예들을 포함하는 것으로서 해석될 것이다.
- [0012] "공중합체(copolymer)"는 2종 이상의 단량체로부터 유래된 중합체를 지칭한다.
- [0013] "블록 공중합체(block copolymer)"는 2종 이상의 단량체를 포함하는 공중합체를 지칭하며, 상기 중합된 단량체는 블록으로 존재한다. 각 블록은, 동일한 블록 공중합체에서 연결된 주변 블록들의 단량체 집합과 상이한 단량체 단위들의 집합으로 구성된다. 각 블록은 단독중합체 또는 랜덤 공중합체로서 구성될 수 있다.
- [0014] "가소제(plasticizer)"는, 재료를 더 부드럽고 유연하게 만들거나, 가소성을 높이거나, 점도를 낮추거나, 제조 공정에서 취급하는 동안 마찰을 줄이기 위해 재료에 첨가되는 화합물을 지칭한다. 가소제는 플라스틱 및 고무와 같은 중합체에 첨가되어, 제조 중 원재료의 취급을 용이하게 하거나 최종 사용 응용분야의 요구를 충족시킨다.
- [0015] "질서-무질서-전이 온도(order-disorder-transition temperature)" 또는 ODT는 블록 공중합체가 상(phase) 분리 상태와 상 분리되지 않은 상태 사이의 전이를 경험하는 온도를 지칭한다. ODT는 동적 유동학(dynamic rheology)에 의해 제로 전단 점도(zero shear viscosity)가 측정될 수 있는 온도 초과와 온도로서 정의된다. ODT 온도는 동적 기계 분석(DMA, dynamic mechanical analysis)을 사용하여 측정될 수 있으며, 온도 스위프(sweep)은 다양한 주파수(frequency)에서 수행되며, 여기서 상기 ODT는 저주파에서 복소 점도(complex viscosity)가 단일 값으로 붕괴되기 시작하는 온도로서 식별된다.
- [0016] "커플링 효율(coupling efficiency)" 또는 CE는 커플링된 중합체의 중량% 및 커플링되지 않은 중합체의 중량% 값을 지칭한다. 상기 커플링된 중합체 및 커플링되지 않은 중합체의 중량%는 GPC 및 미분 굴절계(RI, differential refractometer) 검출기의 출력을 사용하여 결정될 수 있다. 특정 용출(elution) 부피에서 신호의 강도는 그 용출 부피에서 검출된 재료의 양에 비례한다. 커플링된 중합체에 해당하는 M_w 범위에 걸친 곡선 아래 면적은 상기 커플링된 중합체의 중량%를 나타내며, 커플링되지 않은 중합체에 대해서도 마찬가지이다. 백분율 CE는 $[\text{커플링된 중합체의 중량\%} / (\text{커플링된 중합체의 중량\%} + \text{커플링되지 않은 중합체의 중량\%})] \times 100$ 에 의해 주어진다. 상기 CE는 GPC로부터의 데이터를 계산함으로써 측정되며, [2-암(arm), 3-암, 4-암 등 공중합체를 포함하는] 모든 커플링된 중합체의 GPC 곡선 아래의 적분된 면적을 커플링 및 커플링되지 않은 중합체 둘 다의 GPC 곡선 아래의 적분된 면적의 동일 영역으로 나누어 측정할 수 있다.
- [0017] 블록 공중합체의 "폴리스티렌 함량(polystyrene content)" 또는 PSC는, 예를 들어, 블록 공중합체 중 스티렌과 같은 중합된 비닐 방향족 단량체의 중량%를 의미하며, 모든 중합된 비닐 방향족 단위들의 분자량의 합을 상기 블록 공중합체의 총 분자량으로 나눔으로써 계산된다. PSC는 양성자 핵자기공명(NMR, nuclear magnetic resonance)과 같은 적절한 방법을 사용함으로써 결정될 수 있다.
- [0018] 중합체에서 "고무질 지방족 메틸 지수(Rubbery Aliphatic Methyl Index)" 또는 RAMI는 수소화 전 중합체 중 중합된 1,3-부타디엔 단량체의 특정 양의 비닐 함량과 관련이 있다. 예를 들어, 18 내지 38의 RAMI는, 중합체 중 중합된 1,3-부타디엔 모노머의 총 몰(mol)을 기준으로, 수소화 전 중합된 1,3-부타디엔 모노머의 48 내지 100 몰%의 비닐 함량에 해당하며, 모든 상기 중합된 1,3-부타디엔 단량체는 수소화된다. RAMI는, 중합된 비닐 방향족 단량체(예컨대, 중합된 스티렌 단위)의 양성자로부터 지방족 양성자로서의 기여를 제거하기 위한 보정 후, 고무질 단위(예컨대, 중합된 1,3-부타디엔 단량체, 중합된 이소프렌 단량체 등과 같은 중합된 공액 디엔 단량체)

내부에 존재하는 총 지방족 양성자에 대한 수소화된 중합된 공액 디엔 단량체의 메틸기에 존재하는 지방족 양성자(H)의 비율로서 계산될 수 있다. 상기 지방족 양성자(H)는 H-1 NMR 분광법을 사용하여 측정할 수 있다. RAMI는 하기와 같이 표현된다:

$$[0019] \quad \text{RAMI} = 100 \times (\text{Integral-2}) / (\text{Integral-1} - (0.6 \times \text{Integral-3}));$$

[0020] 여기서 Integral-1은 0.6 ppm 내지 2.99 ppm의 H-1 NMR 스펙트럼을 적분함으로써 결정되고; Integral-2는 0.6 ppm과 0.8 ppm 내지 1.0 ppm의 최소 영역 사이의 H-1 NMR 스펙트럼을 적분함으로써 결정된다. Integral-3은 6.2 ppm 내지 7.4 ppm의 H-1 NMR HSBC 스펙트럼을 적분함으로써 결정된다.

[0021] "분자량(molecular weight)" 또는 Mw는 중합체 블록 또는 블록 공중합체의 kg/mol 단위의 폴리스티렌 등가 분자량을 지칭한다. Mw는 ASTM 5296-19에 따라 수행되는 것과 같이, 폴리스티렌 보정 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography)에 의해 측정될 수 있다. 상기 GPC 검출기는 자외선 검출기 또는 굴절률 검출기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이 크로마토그래프는 시판되는 폴리스티렌 분자량 표준을 사용하여 보정된다. 이렇게 보정된 GPC를 사용하여 측정된 중합체의 Mw는 폴리스티렌 등가 분자량 또는 겔보기(apparent) 분자량이다. 본원에서 표현된 Mw는 GPC 트레이스의 피크에서 측정되며 일반적으로 M_p 로 지정된 폴리스티렌 등가 "피크 분자량"으로서 지칭된다. 상기 중합체 GPC가 여러 피크를 표시하는 경우, 선택된 M_p 는 주요 종(species)의 피크 분자량(최대 중량%)이다.

[0022] "투명도(transparency)"는 물체를 통한 광(light) 투과를 나타낸다. 상기 투명도는 ASTM D-1003에 따라 측정될 수 있다. 이 시험 방법은 정의된 시편(specimen) 두께에 대해 투명 물체의 전체 광 투과 및 산란을 평가한다.

[0023] "선명도(clarity)"는 빛이 평평한(flat) 물질을 통과하면서 산란될 때 불명확하거나 스모키한 효과를 낼 수 있는 물질의 특성을 의미한다. 따라서, 상기 재료를 통해 볼 때 물체가 흐릿하게(hazy) 보인다.

[0024] "열가소성 블록 공중합체"는 더 높은 온도에서 가공될 수 있고, 가공 전에 의도적으로 가교되지 않는 블록 공중합체를 의미한다.

[0025] 본 개시는, 실란 작용기화된 블록 공중합체(SiHSBC, silane functionalized block copolymer)의 총 중량을 기준으로, 80 내지 99.90 중량%의 수소화된 스티렌계 블록 공중합체(HSBC, hydrogenated styrenic block copolymer)를 0.1 내지 20 중량%의 실란 화합물에 의해 작용기화 또는 그래프팅(grafting)함으로써 수득된 상기 SiHSBC에 관한 것이다. 상기 SiHSBC는 접착제나 프라이머 층 없이도 유리, 실리콘 웨이퍼, 세라믹, 금속, 플라스틱, 강화 섬유 등을 포함한 극성 및 비극성 기판에 향상된 접착력을 제공한다.

[0026] 수소화된 스티렌계 블록 공중합체("HSBC"): 상기 HSBC는 스티렌계 블록 공중합체(SBC, styrenic block copolymer)의 수소화에 의해 수득되는 열가소성 블록 공중합체이다.

[0027] 구현예들에서, 상기 SBC는, 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 A 및 공액 디엔 단량체로부터 유도된 하나 이상의 중합체 블록 B를 포함하는 선형 또는 분지형[멀티-암(arm)] 블록 공중합체 중 임의의 것이다. 상기 비닐 방향족 단량체는 상기 공액 디엔 블록에 임의의 순서 및 임의의 분포로 도입되거나 공중합될 수 있다.

[0028] 구현예들에서, 상기 SBC는 A-B, A-B-A, (A-B)_nX, A-B-B', (A-B-B')_nX, A-I-B-I-A, (A-I-B)_nX 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 구조를 가지며, 여기서 n은 양의 정수이고, X는 커플링제의 잔기이고, 각 I는 주로 중합된 이소프렌 단량체의 중합체 블록이다. 구현예들에서, 상기 중합체 블록 B 및 B'는 동일하거나 상이하고, 폴리부타디엔, 폴리(이소프렌-r-부타디엔), 및 폴리(부타디엔-r-스티렌)의 군으로부터 선택되고, 여기서 -r-은 랜덤(random) 공중합체를 지칭하며, 예컨대, "폴리(이소프렌-r-부타디엔)"은 폴리이소프렌 부타디엔 랜덤 공중합체를 의미한다.

[0029] 구현예들에서, 상기 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 메틸 스티렌, 파라-메틸 스티렌, 에틸 스티렌, 프로필 스티렌, 부틸 스티렌, tert-부틸 스티렌, 디메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 톨루엔의 이성질체, 비닐 자일렌, 1,1-비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택된다.

[0030] 구현예들에서, 상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 미르센(myrcene), 파르네센(farnesene), 1,3-시클로헥사디엔, 피페릴렌(piperylene), 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택된다.

[0031] 구현예들에서, 상기 중합체 블록 B는, 상기 중합체 블록 B 중 상기 중합된 공액 디엔 단량체의 총 중량을 기준

으로, > 80 중량%, 또는 > 85 중량%, 또는 > 90 중량%, 또는 > 95 중량%, 또는 최대 100 중량%의 양의 상기 중합된 1,3-부타디엔 단량체를 갖는다.

[0032] 구현예들에서, 상기 중합체 블록 B에서, 상기 중합된 1,3-부타디엔 단량체는, 상기 중합된 1,3-부타디엔 단량체의 총 중량을 기준으로, 48 내지 95 중량%, 또는 50 내지 90 중량%, 또는 55 내지 85 중량%, 60 내지 85 중량%, 또는 > 55 중량%, 또는 < 90 중량%의 수소화 전 비닐 함량을 갖는다.

[0033] 구현예들에서, 상기 중합된 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 상기 중합체 블록 A는 본질적으로 수소화되지 않은 채로 남아있고, 상기 중합된 공액 디엔 단량체에 기초한 상기 중합체 블록 B는 수소화된다. 구현예들에서, 상기 중합체 블록 A는, 상기 중합된 비닐 방향족 단량체의 총 물을 기준으로, < 30 몰%, 또는 < 20 몰%, 또는 < 10 몰%, 또는 < 5 몰%의 수소화 수준을 갖는다. 구현예들에서, 상기 중합체 블록 B는, 상기 중합체 블록 B 중 상기 중합된 공액 디엔 단량체의 총 물을 기준으로, > 70 몰%, 또는 > 80 몰%, 또는 > 90 몰%, 또는 > 95 몰%, 또는 > 98 몰%, 또는 > 99 몰%의 수소화 수준을 갖는다. 상기 수소화 수준(hydrogenation level)은, UV-VIS 분광광도법 및/또는 양성자 NMR 및/또는 오존분해(ozonolysis) 적정을 이용하여 결정될 수 있는 것으로서, 수소화 시 포화되는 본래 불포화 결합의 %를 의미한다.

[0034] 구현예들에서, 상기 SBC는 스티렌-부타디엔(SB), 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS), 스티렌-이소프렌(SI), 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS), 스티렌-이소프렌/부타디엔(S-I/B), 스티렌-이소프렌/부타디엔-스티렌(SIBS), 스티렌-부타디엔/스티렌(S-B/S), 스티렌-부타디엔/스티렌-스티렌(S-B/S-S), 스티렌-이소프렌/스티렌(S-I/S), 스티렌-이소프렌/스티렌-스티렌(S-I/S-S), 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되지만 이에 제한되지 않는다. 구현예들에서, 상기 HSBC는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(SEBS), 스티렌-에틸렌/부틸렌(SEB), 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌(SEPS), 스티렌-에틸렌/에틸렌/프로필렌-스티렌(SEEPS), 스티렌-에틸렌/부틸렌/스티렌-스티렌(SE/B/SS), 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되지만, 이에 제한되지 않는다.

[0035] 구현예들에서, 상기 중합체 블록 A는, 3 내지 45 kg/mol, 또는 3.5 내지 30 kg/mol, 또는 4 내지 25 kg/mol, 또는 4.5 내지 20 kg/mol, 또는 5 내지 15 kg/mol, 5 내지 10 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는다.

[0036] 구현예들에서, 상기 중합체 블록 B는, 5 내지 400 kg/mol, 또는 10 내지 250 kg/mol, 또는 15 내지 150 kg/mol, 또는 5 내지 80 kg/mol, 또는 20 내지 70 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는다.

[0037] 구현예들에서, 상기 HSBC는 40 내지 500 kg/mol, 또는 50 내지 300 kg/mol, 또는 60 내지 200 kg/mol, 또는 70 내지 150 kg/mol, 또는 80 내지 120 kg/mol의 분자량(M_p)을 갖는다.

[0038] 구현예들에서, 상기 HSBC는, 상기 HSBC의 총 중량을 기준으로 8 내지 45 중량%, 또는 10 내지 40 중량%, 또는 12 내지 35 중량%, 또는 14 내지 30 중량%, 15 내지 25 중량%의 폴리스티렌 함량(PSC)을 갖는다.

[0039] 구현예들에서, 상기 HSBC는 < 300℃, 또는 150℃ 내지 300℃, 또는 170℃ 내지 280℃, 또는 180℃ 내지 260℃, 190℃ 내지 250℃의 질서-무질서-전이 온도(ODT)를 갖는다.

[0040] 구현예들에서, 상기 HSBC는 18 내지 38, 또는 19 내지 36, 또는 20 내지 35, 또는 22 내지 34, 또는 25 내지 32의 고무질 지방족 메틸 지수(RAMI)를 갖는다.

[0041] 구현예들에서, 상기 HSBC는 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 $\leq$ 1800 mPa.s, 또는 < 1600 mPa.s, 또는 < 1400 mPa.s, 또는 50 내지 1800 mPa.s 또는 80 내지 1200 mPa.s의 용액 점도를 갖는다.

[0042] 작용기화/그래프팅을 위한 실란: 상기 HSBC가 하기 일반식(I)의 실란에 의해 작용기화되어 실란 작용기화된 블록 공중합체(SiHSBC)가 수득된다: RR'_nSiX_{3-n} ; 여기서 R은 알켄기 또는 알킨기이고, R'는 H 또는 알칸기이고, X는 알콕시기이고, n = 0, 1 또는 2임. 구현예들에서, R기는 비닐, 알릴, 부테닐, 시클로헥세닐, 시클로펜타디에닐 등의 군으로부터 선택된다. R'는 H 또는 C₁ 내지 C₁₀의 알칸으로부터 선택될 수 있고, X는 메톡시, 에톡시, 부톡시, 아실옥시 등의 군으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 적합한 실란의 예는 비닐트리메톡시실란(VTMS, vinyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(VTEOS, vinyltriethoxysilane), 비닐트리부톡시실란, 비닐디메톡시에톡시실란, 비닐디메톡시부톡시실란, 비닐디에톡시부톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시메틸비닐실란, p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, 및 이들의 혼합물들의 군을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

- [0044] 상기 HSBC에 첨가되는 상기 실란의 양은 실란 작용기화의 원하는 수준에 따라 다르다. 일반적으로, 이 양은, 상기 HSBC와 상기 실란의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 또는 0.5 내지 15 중량%, 또는 1 내지 12 중량%, 또는 2 내지 10 중량% 범위이다.
- [0045] 유리, 실리콘 웨이퍼, 세라믹, 금속, 플라스틱, 강화 섬유 등과 같은 기판에 대한 SiHSBC의 원하는 접착력을 수득하기 위해 상기 HSBC에 충분한 수준의 실란 그래프팅이 필요하다. 구현예들에서, 상기 HSBC 상에 그래프팅된 실란의 수준(실란 작용기화도)은, 상기 SiHSBC의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 20, 또는 0.2 내지 15, 또는 0.5 내지 12, 또는 0.1 내지 10, 또는 0.2 내지 5, 또는 0.2 내지 4의 범위이다.
- [0046] 그래프팅을 위해 실란이 HSBC에 첨가될 때, 일부는 그래프팅되지 않은 상태로 남을 수 있다. 구현예들에서, 그래프팅되지 않은 실란의 양은, 상기 HSBC 상에 그래프팅하기 위해 첨가된 실란의 총 중량을 기준으로, < 40 중량%, 또는 < 30 중량%, 또는 < 20 중량%, 또는 < 10 중량%이다.
- [0047] 상기 SiHSBC를 형성하기 위해 상기 HSBC 상에 상기 실란을 그래프팅한 후, 상기 SiHSBC는 45 내지 250 kg/mol, 또는 50 내지 220 kg/mol, 또는 60 내지 200 kg/mol의 분자량(M_n)을 갖는다.
- [0048] SiHSBC의 제조 방법: 먼저, 적어도 하나의 중합체 블록 A 및 적어도 하나의 중합체 블록 B를 함유하는 SBC를 제조한다. 상기 SBC는 음이온 중합 또는 순차(또는 연속) 중합에 의해 제조될 수 있다. 구현예들에서, 상기 단량체들의 중합은 개시제를 함유하는 용액에 상기 단량체를 단계적으로 첨가한 후, 생성된 순차적 블록 공중합체 사슬을 커플링제(존재하는 경우)와 커플링시킴으로써 수행된다.
- [0049] 구현예들에서, 상기 SBC는, -30 내지 150℃, 또는 10 내지 100℃, 또는 30 내지 90℃의 온도에서, 음이온 중합에 사용되는 단계들과 유사한 단계들에 의해, 순차 중합을 통해 제조된다. 이것은, 불활성 분위기, 예를 들어, 질소에서, 또는 약 0.5 내지 65 bar 범위 내의 압력 하에서 수행된다. 상기 중합은 일반적으로 온도, 단량체 성분의 농도, 중합체의 분자량 등의 요인에 따라 < 12시간, 또는 5분 내지 5시간을 필요로 한다.
- [0050] 커플링(coupling)이 있는 구현예들에서, 상기 커플링제는 디비닐아렌 화합물 또는 멀티비닐아렌 화합물; 디에폭사이드 또는 멀티에폭사이드; 디이소시아네이트 또는 멀티이소시아네이트; 디알콕시실란 또는 멀티알콕시실란; 디이민 또는 멀티이민; 디알데히드 또는 멀티알데히드; 디케톤 또는 멀티케톤; 알콕시틴 화합물; 규소 할로겐화물 및 할로실란과 같은 디할로겐화물 또는 멀티할로겐화물; 모노무수물, 디무수물, 또는 멀티무수물; 모노알코올과 폴리카르복실산의 에스테르와 같은 디에스테르 또는 멀티에스테르; 1가 알코올과 디카르복실산의 에스테르인 디에스테르; 글리세롤과 같은 다가알코올과 일염기산의 에스테르인 디에스테르; 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0051] 구현예들에서, 실란계 커플링제가 커플링된 SBC의 제조에 사용된다. 구현예들에서, 상기 커플링제로서의 실란 및 작용기화제로서의 실란 화합물은 동일하거나 상이하다.
- [0052] 구현예들에서, 상기 SBC에 대한 원하는 커플링 효율을 얻기 위해 임의의 유효량의 커플링제가 사용된다. 구현예들에서, 상기 SBC가 커플링될 때 > 50%, 또는 > 60%, 또는 > 70%, 또는 > 80%, 또는 > 90%의 커플링 효율을 갖는다.
- [0053] 다음, 상기 SBC 전구체는 수소화 공정을 사용하여 상기 수소화된 스티렌계 블록 공중합체(HSBC)를 수득하기 위해 수소화된다. 상기 공액 디엔 블록의 이중 결합에 대해 선택적이고, 폴리스티렌 블록의 방향족 불포화를 실질적으로 손상시키지 않는 임의의 수소화 공정을 사용하여 HSBC를 제조할 수 있다.
- [0054] 구현예들에서, 상기 수소화 공정은, 금속, 예를 들어, 니켈, 티타늄 또는 코발트, 및 알루미늄 알킬과 같은 적합한 환원제를 포함하는 촉매 또는 촉매 전구체를 사용한다. 촉매 농도는 10 내지 500 중량 ppm 범위 내이다. 상기 SBC의 수소화는, 25℃ 내지 175℃, 또는 35℃ 내지 150℃, 또는 50℃ 내지 100℃ 범위의 비교적 낮은 수소화 온도를 사용함으로써 제어된다. 일반적으로, 상기 수소화는 5분 내지 8시간, 또는 30분 내지 4시간 범위의 기간 동안 수행된다. 상기 수소화는 수소 압력 약 3,000 psig 미만, 또는 100 내지 1500 psig, 또는 200 내지 800 psig의 오토클레이브에서 수행될 수 있다. 상기 수소화가 완료된 후, 상기 촉매와 촉매 잔류물이 상기 중합체로부터 분리된다.
- [0055] 실란을 이용한 HSBC의 작용기화/그래프팅: 구현예들에서, HSBC 상에 실란을 그래프팅하는 것은, 본 기술분야에 공지된 장비, 예컨대, 단축 압출기 또는 쌍축 압출기를 통해, 160℃ 내지 240℃, 또는 170℃ 내지 230℃, 또는 180℃ 내지 220℃의 온도에서 용융상(melt phase)에서 수행된다.

- [0056] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는 고체상(solid phase) 방법을 통해 제조된다. 상기 HSBC, 실란 및 개시제가 40℃ 내지 HSBC의 용융 온도 또는 연화 온도의 범위에서 반응기에서 고체상 실란 작용기화를 위해 사용된다. 실란 작용기화도가 0.1 내지 20 중량%인 SiHSBC는 반응기 말단에서 배출된다.
- [0057] 개시제의 예에는 유기 과산화물(peroxide)이 포함되고, 이것은 주어진 반응 온도에서 HSBC에 자유 라디칼을 생성할 수 있어 작용기화 온도에서 반감기(half-life)가 < 6분, 또는 < 1분이 되게 한다. 구현예들에서, 상기 유기 과산화물은 디쿠밀 퍼옥사이드(DCP, dicumyl peroxide) 및 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디아실 퍼옥사이드, 알킬 퍼에스테르, 퍼카보네이트, 디라우로일퍼옥사이드(DLPO, dilauroylperoxide), 디벤조일 퍼옥사이드(DBPO, dibenzoyl peroxide), tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(TBPEH, tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate), tert-부틸퍼옥시-이소부티레이트(TBPIB, tert-butylperoxy-isobutyrate), 1,1-디-(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산[DTBPC, 1,1-di-(tert-butylperoxy)cyclohexane], tert-부틸 퍼벤조에이트(TBPP, tert-butylperbenzoate), 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산[DHBP, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane], 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3[DYBP, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy) hexyne-3], 디-tert부틸 퍼옥사이드(TBP, di-tertbutyl peroxide), 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP, cumene hydroperoxide), tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP, tert-butyl hydroperoxide), 라우로일 퍼옥사이드(lauroyl peroxide), 디프로피오닐 퍼옥사이드, p-멘탄(p-menthane) 하이드로퍼옥사이드, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택되지만 이에 제한되지 않는다.
- [0058] 구현예들에서, 50℃ 내지 160℃, 또는 60℃ 내지 150℃, 또는 70℃ 내지 140℃ 범위의 온도에서 1분 반감기를 갖는 자유 라디칼을 형성하는 유기 과산화물은 용융상 압출 방법에서, 또는 고체상 작용기화 방법에서 50℃ 내지 200℃의 반응 온도에서 상기 HSBC 상에 실란을 그래프팅하기 위해 첨가된다.
- [0059] 구현예들에서, 개시제는, HSBC 및 실란의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 2 중량%, 또는 0.2 내지 1 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0060] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는 물 또는 습한 공기를 이용하여 처리함으로써 가교된다. 상기 물은, 0.5 내지 12 시간 또는 1 내지 10 시간, 또는 1 주일 이상 동안의, 40℃ 내지 90℃, 또는 65℃ 내지 85℃, 또는 70℃ 내지 80℃의 온도의 뜨거운 물/수증기일 수 있다.
- [0061] 실란 작용기화된 블록 공중합체 기반 조성물: 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은, 상기 열가소성 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 SiHSBC 5 내지 95 중량부, 및 열가소성 엘라스토머 화합물(TPEC, thermoplastic elastomer compound) 5 내지 95 중량부를 포함하여 제조된다.
- [0062] 열가소성 엘라스토머 화합물(TPEC)은, 1종 이상의 열가소성 엘라스토머(TPE, thermoplastic elastomer), 및 상기 TPE 100 중량부를 기준으로, 가소제 50 내지 250 중량부 및 적어도 첨가제 0 내지 50 중량부를 포함하는 조성물을 지칭한다. 구현예들에서, 상기 TPE는 폴리올레핀, 수소화된 스티렌계 블록 공중합체 기반 TPE(TPE-HSBC, TPE based on hydrogenated styrenic block copolymer), 스티렌계 블록 공중합체 기반 TPE(TPE-SBC, TPE based on styrenic block copolymer), 열가소성 코폴리에스터 또는 열가소성 코폴리에스터-에테르(TPE-E, thermoplastic copolyester-ether), 열가소성 가황물(TPE-V, thermoplastic vulcanizate), 열가소성 폴리우레탄(TPE-U, thermoplastic polyurethane), 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0063] 대안적으로, 열가소성 중합체 조성물은 TPEC 없이 간단히 가소제 또는 폴리올레핀을 이용하여 제형화될 수 있다. 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은 상기 SiHSBC, 및 상기 SiHSBC 100 중량부를 기준으로, 폴리올레핀 0 내지 150 중량부, 가소제 30 내지 300 중량부 및 적어도 첨가제 0 내지 50 중량부를 포함한다. 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은 상기 SiHSBC, 및 상기 SiHSBC 100 중량부를 기준으로, 폴리올레핀 0 내지 150 중량부, 가소제 0 내지 300 중량부 및 적어도 첨가제 0 내지 50 중량부를 포함한다.
- [0064] 상기 폴리올레핀은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene), 저밀도 폴리올레핀(LDPE, low density polyolefin), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, linear low density polyethylene), 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW-PE, ultra high molecular weight polyethylene), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE, very low-density polyethylene), C₃-C₂₀ 공단량체를 포함하는 α-올레핀 및 에틸렌의 공중합체, 예를 들어, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 랜덤 폴리프로필렌 또는 블록 폴리프로필렌과 같은 에틸렌-프로필렌 공중합체, 및 이들의 혼합물들의 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 구현예들에서, 상기 열가소성 중합체 조성물은 다른 중합체, 예를 들어, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리

락트산, 폴리아미드, 폴리페닐설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 메틸메타크릴레이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리에테르이미드, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리에스테르, 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리페닐렌 에테르, 셀룰로오스, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 및 이들의 혼합물들을 더 포함한다.

[0066] 예시적인 첨가제는 활성화제, 경화제, 안정제, 중화제, 증점제, 유착제(coalescing agent), 슬립제(slip agent), 이형제(release agent), 항균제(antimicrobial agent), 계면활성제, 산화방지제, 오존방지제, 색상 변화 pH 지시제, 가소제, 점착부여제(tackifier), 필름 형성 첨가제, 염료, 안료, 가교제, UV 흡수제, UV 안정제, 촉매, 충전제, 기타 수지, 산화환원 커플(redox couple), 섬유, 난연제(flame retardant), 점도 개질제, 습윤제(wetting agent), 탈기제(deaerator), 강화제, 접착 촉진제, 착색제, 열 안정제, 광 안정제, 윤활제, 유동 개질제, 적하 지연제(drip retardant), 블록킹 방지제, 대전 방지제, 가공 보조제, 응력 완화 첨가제, 왁스, 및 이들의 혼합물들을 포함한다.

[0067] 가소제는 식물성 오일, 프로세스 오일, 광유, 프탈레이트, 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택될 수 있다. 프로세스 오일은 파라핀계 오일, 나프텐계 오일로 이루어진 군의 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 구현예들에서, 파라핀계 오일은 포화 탄소 골격이고, 나프텐계 오일은 방향족 함량이 거의 없는 다중불포화 탄소 구조 또는 고리 구조를 갖는다.

[0068] 왁스는 천연 왁스, 석유 유래 왁스, 및 이들의 혼합물들일 수 있다.

[0069] 예시적인 비반응성 충전제(filler)

[0070] 는 CaCO_3 , 카본 블랙, 흑연, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 반응성 충전제는 실리카, 유리 비드, 모래, 활석, 운모, 점토, 규회석(wollastonite), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 산화철, 산화주석, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 반응성 충전제는 본원에서 상기 실란 화합물과 반응하는 충전제 재료이다.

[0071] 구현예들에서, 상기 열가소성 중합체 조성물은 본 기술분야에 공지된 장치, 예컨대, 블렌더, 믹서, 니더(kneader), 롤러, 이중 스크류 압출기, 또는 압출기에 의해 제조된다.

[0072] 구현예들에서, 상기 열가소성 중합체 조성물은 상기 조성물의 성분을 건식 혼합함으로써 제조된다. 대안적으로, 상기 열가소성 중합체 조성물은 적합한 용매에서 성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 상기 용매는 유기 용매, 예를 들어, 시클로헥산, 나프타, 톨루엔, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트와 같은 에스테르 용매, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매의 양은 상기 SiHSBC 100 부를 기준으로 100 내지 2000 부일 수 있다.

[0073] 실란 작용기화된 블록 공중합체의 특성: 상기 SiHSBC는, 처리될 때(예를 들어, 가열, 용매 등으로) 기관에 원하는 접착력을 발현시킨다. 구현예들에서, 상기 기관은 유리, 실리콘 웨이퍼, 세라믹, 금속, 플라스틱, 강화 섬유, 목재, 가죽, 석조, 콘크리트, 암석, 종이, 판지, 직물, 유리, 벽돌, 석고, 시멘트, 타일, 모르타르, 및 아스팔트의 군으로부터 선택되지만 이에 제한되지 않는다.

[0074] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는 프라이머 층 없이 유리 기관에 접착되고 고온/고습도 조건에 장기간, 예를 들어, 1주, 1개월, 3개월, 또는 그 이상 노출된 후에도 상기 유리 기관에 대하여 우수한 접착력을 유지한다.

[0075] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는, 2 mm 두께의 압축 성형 플레이트로부터 절단된 타입 2 덤벨(dumbbell)을 사용함으로써 ISO37에 따라 측정되고 500 mm/min의 인장 속도를 사용하여 23°C에서 시험된 > 3 MPa, 또는 > 5 MPa, 또는 > 10 MPa, 또는 < 30 MPa의 인장 강도를 갖는다.

[0076] 구현예들에서, 뜨거운 물에 노출되어 가교된 후 상기 SiHSBC는 > 3 MPa, 또는 > 5 MPa, 또는 > 10 MPa, 또는 < 30 MPa의 인장 강도를 갖는다.

[0077] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는, 시편을 23°C의 물에서 1주일 동안 숙성 전과 후에, ASTM F88에 따라 측정된, > 20 N/cm, 또는 > 30 N/cm, 또는 > 40 N/cm, 또는 > 50 N/cm, 또는 > 60 N/cm, 또는 < 100 N/cm의 유리 기관에 대한 박리 접착 강도를 갖는다.

[0078] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는, ASTM D2240에 따라 측정된, 10 내지 70, 또는 20 내지 70, 또는 30 내지 60, 또는 > 15, 또는 > 20의 쇼어(Shore) A 경도를 갖는다.

[0079] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는, ASTM D1238에 따라 측정된, 2.16 kg 하중 및 190°C에서 > 1 dg/min, 또는 > 3

dg/min, 또는 > 5 dg/min, 또는 > 15 dg/min의 용융 유량(MFR, melt flow rate)을 갖는다.

- [0080] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는 1 mm 플레이트 상에서 측정된, > 70%, 또는 > 75%, 또는 > 80%, 또는 > 85%의 선명도(clarity)를 갖는다.
- [0081] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는, ASTM D-1003에 따라 측정된, 1 mm 플레이트 상에서 > 70%, 또는 > 75%, 또는 > 80%, 또는 > 85%의 투명도(transparency)를 갖는다.
- [0082] 구현예들에서, 상기 SiHSBC는 1.45 내지 1.55, 또는 1.48 내지 1.54, 또는 1.51 내지 1.525의 굴절률(RI, refractive index)을 갖는다.
- [0083] 열가소성 중합체 조성물의 특성: 상기 SiHSBC를 함유하는 열가소성 중합체 조성물은 다양한 기관에 대하여 향상된 접착 특성을 갖는 것을 특징으로 한다. 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은 시편을 23℃의 물에서 1주일 동안 숙성 전과 후에, ASTM F88에 따라 측정된, > 10 N/cm, 또는 > 20 N/cm, 또는 > 30 N/cm, 또는 > 40 N/cm, 또는 > 50 N/cm, 또는 < 100 N/cm의 유리 기관에 대한 박리 접착 강도를 갖는다.
- [0084] 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은, ASTM D2240에 따라 측정된, 10 내지 80, 또는 15 내지 70, < 70, 또는 < 50, 또는 > 15, 또는 > 20의 쇼어 경도 A를 갖는다.
- [0085] 구현예들에서, 열가소성 중합체 조성물은, ASTM D1238에 따라 측정된, 2.16 kg 하중 및 190℃에서 > 1 dg/min, 또는 > 3 dg/min, 또는 > 5 dg/min, 또는 > 10 dg/min, 또는 > 15 dg/min의 용융 유량(MFR, melt flow rate)을 갖는다.
- [0086] 구현예들에서, 경화 후 열가소성 중합체 조성물은, 120℃ 또는 180℃에서 24시간 후 < 80%, 또는 < 70%, 또는 > 40%, 또는 > 50%의 압축 영구변형률(compression set)을 갖는 경화된 조성물을 제공한다.
- [0087] 최종 용도: 상기 SiHSBC 및 이의 열가소성 중합체 조성물은, 예를 들어, 창유리(window pane), 전면유리(windshield) 등과 함께 사용하기 위한 씰(seal)과 같은 물품을 형성하는 데 사용할 수 있다. SiHSBC 및 그 조성물의 기타 산업적 응용에는, 와이어 및 케이블에서 윈도우용 태양 전지판용 투명 고무질 층으로서, 난연성 시스템, 고온 내성 경화물 TPE 등에서 섬유 코팅용으로, 접착제, 실리콘트, 프라이머, 타이(tie) 층, 캡슐화제(encapsulating agent)가 포함된다.
- [0088] **[실시예]** 하기 실시예들이, 본 개시내용을 추가로 예시하기 위해 하기에 나타난 바와 같은 특성 또는 측정 방법과 함께 제공된다.
- [0089] 재료: 하기 재료들이 사용된다.
- [0090] BC1은 스티렌과 1,3-부타디엔 단량체로부터 수득되는 선택적으로 수소화되어 커플링된 블록 공중합체이고, 93%의 커플링 효율, 75 kg/mol의 M_p , 20%의 폴리스티렌 함량(PSC), 29의 RAMI, 99.2 몰%의 수소화 수준, 2.16 kg 하중 및 190℃에서 38 dg/min의 MFR, 200℃의 ODT, 52의 경도 쇼어 A, 및 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 측정 시 90 mPa.s의 용액 점도를 갖는 (S-E/B)_nX 구조를 갖는다.
- [0091] BC2는 스티렌과 1,3-부타디엔 단량체로부터 수득되는 선택적으로 수소화되어 커플링된 블록 공중합체이고, 235 kg/mol의 M_p , 31 중량%의 PSC, 26의 RAMI, 99.2 몰%의 수소화 수준, 60의 경도 쇼어 A, 및 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 측정 시 > 50 mPa.s의 용액 점도를 갖는 S-E/B-S 구조를 갖는다.
- [0092] BC3은 선택적으로 수소화된 블록 공중합체이고, 92%의 커플링 효율, 242 kg/mol의 M_p , 13 중량%의 PSC, 30의 RAMI, 2.16 kg 하중 및 190℃에서 0.4 dg/min의 MFR, 99 몰%의 수소화 수준, 255℃의 ODT, 35의 경도 쇼어 A, 및 25℃에서 톨루엔 중 25 중량%에서 측정 시 650 mPa.s의 용액 점도를 갖는 (S-E/B)_nX 구조를 갖는다.
- [0093] BC4는 스티렌과 1,3-부타디엔 단량체로부터 수득되는 선택적으로 수소화된 블록 공중합체이고, 80 kg/mol의 M_p , 30 중량%의 PSC, 15의 RAMI, 2.16 kg 하중 및 230℃에서 2 dg/min의 MFR, 99.2 몰%의 수소화 수준, 70의 경도 쇼어 A, 및 25℃에서 톨루엔중 25 중량%에서 측정 시 1800 mPa.s의 용액 점도를 갖는 S-E/B-S 구조를 갖는다.
- [0094] BC5는 스티렌과 1,3-부타디엔 단량체로부터 수득되는 선택적으로 수소화된 블록 공중합체이다. 이것은 150 kg/mol의 M_p , 60 중량%의 PSC, 14의 RAMI, 99.5 몰%의 수소화 수준, 및 79의 경도 쇼어 A를 갖는 S-E/B/S-S 구조를 갖는다.

[0095] BC6은 BC4의 2 중량% 말레산 무수물 작용기화된 버전이다.

[0096] BC7은 스티렌과 1,3-부타디엔 단량체로부터 수득되는 선택적으로 수소화된 블록 공중합체이고, 280 kg/mol의 M_p , 31 중량%의 PSC, 15의 RAMI, 99 몰%의 수소화 수준, 70의 경도 쇼어 A, 및 25℃에서 톨루엔중 25 중량%에서 측정 시 50 mPa.s 초과인 용액 점도를 갖는 S-E/B-S 구조를 갖는다.

[0097] Kristalex™ 5140은 Eastman사의 연화점이 140℃인 탄화수소 수지이다.

[0098] 규산염계 유리 플레이트가 특별한 표면처리 없이 길이(L)*너비(W)*높이(H) = 135*25.4*3 mm의 치수를 갖는 기판으로서 사용되었다.

[0099] SiHSBC의 제조 공정: SiHSBC는, 30 mm 동회전 이축 압출기를 사용하여 서로 상이한 실란(VTMOS 및 VTEOS)과 과산화물에 의해 BC1 내지 BC7을 별도로 압출함으로써 제조되었다. 실시예들에서, 구성 요소들은 HSBC의 100당 부(parts)로서 추가된다. 작용기화 동안 상기 압출기의 온도 프로파일, 각 실란의 양 및 과산화물의 양이 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0100]

SiHSBC	HSBC	실란	실란의 양	과산화물	첨가제	압출기 최대 온도 (℃)	압출기 다 이 온도 (℃)	MFR (190℃/ 2.16)	그래프팅된 실란 (중량%)
SiHSBC1	BC1	VTMOS	10	0.6	-	180	140	132	3.7
SiHSBC2	BC1	VTEOS	5	0.6	-	180	140	68	4.1
SiHSBC3	BC1	VTMOS	3.2	0.6	1 ZnO	180	140	84	-
SiHSBC4	BC1	VTMOS	8	0.6	-	180	140	101	6
SiHSBC5	BC1	VTEOS	3	0.6	-	180	140	61	2.4
SiHSBC6	BC1	VTMOS	2	0.2	-	180	160	52	1.3
SiHSBC7	BC1	VTMOS	5	0.2	-	180	160	62	2.2
SiHSBC8	BC1	VTMOS	5	0.4	-	180	160	78	3
SiHSBC9	BC1	VTMOS	1.5	0.6	-	180	140	71	1.3
SiHSBC10	BC1	VTMOS	3.2	0.6	-	180	140	93	2.1
SiHSBC11	BC1	VTEOS	3	0.6	0.3 실리카	180	140	85	-
SiHSBC12	BC2	VTMOS	3	0.6	-	230	140	< 1	-
SiHSBC13	BC2	VTMOS	5	0.6	-	230	140	< 1	-
SiHSBC14	BC3	VTMOS	3	0.6	-	200	190	18	-
SiHSBC15	BC4	VTEOS	3	0.6	-	200	200	0.8 (230℃ /2.16)	-

[0101] HSBC 및 SiHSBC의 특성이 표 2에 제시된다.

표 2

[0102]

HSBC	RAMI	MFR (190℃/ 2.16kg)	MFR (230℃/ 2.16kg)	SiHSBC	MFR (190℃/ 2.16kg)	MFR (230℃/ 2.16kg)
BC1	29	38	-	SiHSBC2	68	-
BC1	29	38	-	SiHSBC7	62	-
BC1	29	38	-	SiHSBC8	78	-
BC2	26	-	< 1	SiHSBC5	61	-
BC3	30	0.4	-	SiHSBC13	-	< 1
BC4	15	-	2	SiHSBC14	18	-
				SiHSBC15	-	0.8

[0103] MFR(190℃/2.16kg)에 대한 저장 기간의 효과가 다양한 SiHSBC에 대해 평가되었다. 샘플들을 건조시키고 85℃에

서 다양한 기간 동안 알루미늄 호일 백(bag) 안에 보관했다. MFR 결과는 표 3에 제공된다.

표 3

SiHSBC 저장 기간	MFR(190℃/2.16kg)				
	SiHSBC9	SiHSBC10	SiHSBC1	SiHSBC3	SiHSBC2
0 일	71	93	132	84	68
2 일	68	87	117	82	66
7 일	58	73	81	75	61
21 일	91	79	86	93	64
40 일	58	84	65	78	50
실온 건조 상태에서 15 개월	65	87	-	-	-

유동성을 연구하기 위해 용융 상태에서의 저장 기간에 대한 SiHSBC의 MFR(230℃/2.16 kg)을 표 4와 같이 측정하였다.

표 4

SiHSBC 저장 기간	SiHSBC4 MFR(230℃/2.16kg)	SiHSBC5 MFR(230℃/2.16kg)
230℃에서 5분	690	442
230℃에서 10분	663	437
230℃에서 20분	623	400
230℃에서 30분	600	400
230℃에서 40분	600	400

HSBC 및 SiHSBC 샘플들은 80℃의 물에 12시간 동안 노출되었다. 물에 노출되거나 노출되지 않은 경우에 대하여, 샘플들의 특성을 측정하고 표 5에 나타내었다.

표 5

	BC1	SiHSBC6	SiHSBC7	SiHSBC8	SiHSBC12
물에 침지 전					
MFR(190℃/2.16kg)(dg/min)	44	52	62	78	<1
쇼어 A 경도(10초)	60	56	54	53	48
인장강도(MPa)	9.1	5.9	6.6	5.5	3
파단신율(%)	620	660	750	350	334
인열강도(N/mm)	42	29	30	29	20
압축 영구변형률(24시간, 120℃)(%)	-	-	-	-	100
압축 영구변형률(24시간, 180℃)(%)	-	-	-	-	100
80℃에서 12시간 동안 물에 침지 후					
MFR(190℃/2.16kg)(dg/min)	43	<1	<1	<1	<1
쇼어 A 경도(10초)	61	63	65	66	69
인장강도(MPa)	6.4	6	6.6	4.7	6.1
파단신율(%)	520	560	560	430	146
인열강도(N/mm)	28	35	38	34	34
압축 영구변형률(24시간, 120℃)(%)	-	-	-	-	60
압축 영구변형률(24시간, 180℃)(%)	-	-	-	-	55

180℃에서 5분 동안 유리 기관 상에 상기 SiHSBC의 2 mm 플레이트를 압축 성형함으로써 유리 기관의 SiHSBC에 대한 박리 접착력 테스트를 수행했다. 결과는 표 6에 나와 있다.

표 6

	BC1	SiHSBC9	SiHSBC10	SiHSBC5
MFR(플레이트 압축 전) (190℃/2.16)	30	80	89	61

1일 후 유리 기판 상의 SiHSBC				
유리에 대한 박리 접착력(N/cm)	0.6	> 40	> 40	34
실패 유형	접착성	응집성	응집성	접착성
MFR(플레이트 압축 후) (190℃/2.16)	31	62	73	55

[0111] HSBC, SiHSBC, 및 말레산 무수물 작용기화된 HSBC의 박리 접착력 성능의 비교가 표 7에 나와 있다. 2 mm 플레이트의 각 샘플이 유리 기판 상으로 압축 성형된다.

표 7

[0112]

	BC2	SiHSBC13	BC6
HSBC에 결합된 말레산 무수물(%w)	-	-	1.7
사출 온도(℃)	240	240	240
금형 온도(℃)	70	70	70
샘플의 플레이트 두께(mm)	5	5	5
1일 후			
유리에 대한 박리 접착력(N/cm)	0.3	> 60	2
실패 유형	접착성	응집성	접착성

[0113] SiHSBC를 10 중량% 농도의 톨루엔과 혼합하여 프라이머를 수득하였다. 수득된 프라이머를 유리 기판 상에 도포하여 표 8에 제시된 바와 같이 상기 유리 기판 상의 상기 프라이머의 박리 접착력 및 투명도를 조사했다.

표 8

[0114]

	프라이머 SiHSBC1 ₄	프라이머 SiHSBC11	유리 (프라이머 없음)
유리 상에 프라이머 도포	있음	있음	없음
유리(프라이머 포함) 투명도(%)	91	91	90.4
유리(프라이머 포함) 선명도(%)	89.8	98.4	99.6
유리(프라이머 포함)를 70℃에서 예열한 다음 250℃에서 BC 2를 오버몰딩 하고 실온으로 냉각	수행함	수행함	수행함
박리 접착력(물에 침지 전) (N/cm)	없음	6.6	6.8
물에 침지 후 박리 접착력(70℃에서 2시간) (N/cm)	49.5	23.8	4.6

[0115] 열가소성 엘라스토머 화합물(TPEC)과 상기 SiHSBC를 건식 블렌딩함으로써 열가소성 중합체 조성물을 제조하였다. 180℃ 내지 230℃ 사이의 온도에서 열가소성 중합체 조성물의 2 mm 플레이트들이 수득되었다. 이 플레이트들을 200℃에서 5분 동안 유리 기판 상에 압축 성형하고 박리 접착 강도를 측정했으며, 자세한 내용은 표 9에 제시된다.

표 9

[0116]

	조성물-1	조성물-2	조성물-3	조성물-4
SiHCBC4	100	50	15	0
TPEC(BC7 100부 + 미네랄 화이트 오일 100부 + BC7 100부를 기준으로 한 폴리프로필렌 34부)	0	50	85	100
박리 접착력(상온에서 1일 후) (N/cm)	21	31	7	접착력 없음
7일 동안 물에 침지				
박리 접착력(물에 침지 후) (N/cm)	39	26	6	-
실패 유형	응집성	응집성	접착성	-

[0117] 다양한 기판들에 대한 상기 열가소성 중합체 조성물의 박리 접착 성능을 표 10과 같이 평가하였다. 몰드는 70℃

에서 예열되었고 상기 열가소성 중합체 조성물은 240℃에서 각 기판 상에 직접 사출 오버몰딩되었다. 상기 조성물이 포함된 기판은 박리 접착력을 측정하기 전에 1일 동안 실온에서 보관되었다.

표 10

	조성물-5	조성물-6	조성물-7
SiHSBC13	100	29.5	-
BC5	-	29.5	59
미네랄 화이트 오일	-	30	30
Kristalex TM 5140	-	11	11
유리에 대한 박리 접착력(N/cm)	58	-	-
폴리옥시메틸렌(POM)에 대한 박리 접착력(N/cm)	5	25	7
철에 대한 박리 접착력(N/cm)	56	-	-
알루미늄에 대한 박리 접착력 (N/cm)	39	-	-

본원에서 사용된 바와 같이, 상기 용어 "포함하는(comprising)"은 그 용어 다음에 식별되는 요소 또는 단계를 포함하는 것을 의미하지만, 임의의 이러한 요소 또는 단계는 최종적이지 않으며, 구현에는 다른 요소 또는 단계를 포함할 수 있다. 용어 "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)"은 다양한 측면을 설명하기 위해 본원에서 사용되었지만, 용어 "~로 본질적으로 이루어진(consisting essentially of)" 및 "~로 이루어진(consisting of)"은 본 개시의 보다 구체적인 측면을 제공하기 위해 "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)" 대신에 사용될 수 있으며 또한 개시된다.