



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077182
(43) 공개일자 2016년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/06 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 11/06 (2013.01)
C08K 5/0091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7014161
(22) 출원일자(국제) 2014년10월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년05월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/062577
(87) 국제공개번호 WO 2015/065977
국제공개일자 2015년05월07일
(30) 우선권주장
14/065,521 2013년10월29일 미국(US)

(71) 출원인
피알시-테소토 인터내셔널, 인코포레이티드
미국 캘리포니아주 91342 실마 산 페르난도 로드 12780
(72) 발명자
라오 찬드라 비
미국 캘리포니아주 91355 발렌시아 비아 브라바 25563
덩 준
미국 펜실베이니아주 15668 머리스빌 존스톤 코트 3103
런 레네
미국 캘리포니아주 91381 스티븐슨 랜치 와튼 드라이브 25440
(74) 대리인
제일특허법인

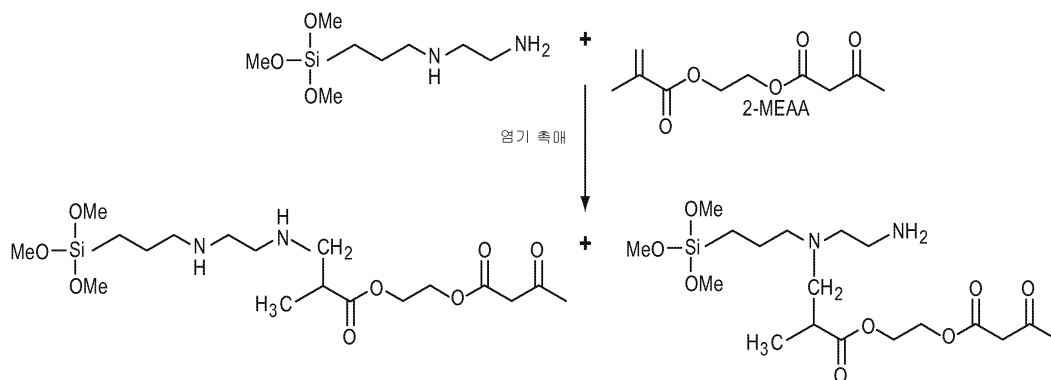
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 금속 리간드-함유 접착 촉진 부가물, 이의 조성물 및 이의 용도

(57) 요약

접착 촉진 기 및 금속 리간드를 함유하는 접착 촉진 부가물 및 상기 접착 촉진 부가물을 포함하는 항공우주 적용에 유용한 실란트 조성물과 같은 조성물이 개시된다. 상기 접착 촉진 부가물은 중합체 조성물에서 접착 촉진 첨가제로서 또는 공중합가능한 반응물로서 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/544 (2013.01)

C09K 3/1006 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

접착 촉진 기 및 금속 리간드를 포함하는 접착 촉진 부가물(adduct).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

반응성 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 접착 촉진 기가 폴리알콕시실릴, 포스포네이트, 아민, 카복실산 및/또는 포스포산을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

접착 촉진 기 및 제 1 작용기를 포함하는 접착 촉진제; 및

금속 리간드, 및 상기 접착 촉진제의 제 1 작용기와 반응성인 제 2 작용기를 포함하는 금속 킬레이트화제(chelating agent)

를 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 접착 촉진 부가물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 접착 촉진제의 제 1 작용기가 알켄일 기, 티올 기 및/또는 아민 기를 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 6

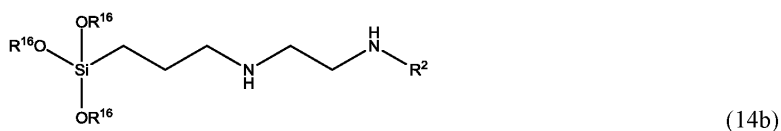
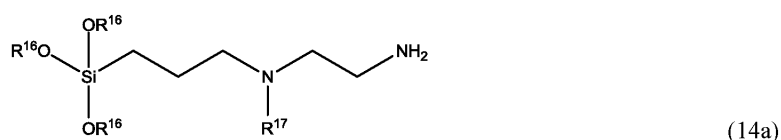
제 4 항에 있어서,

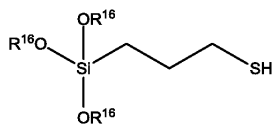
상기 접착 촉진제가 티올-중결된 폴리알콕시실란을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 접착 촉진제가 하기 화학식 (14a)의 구조, 하기 화학식 (14b)의 구조, 하기 화학식 (14c)의 구조 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 접착 촉진 부가물:





(14c)

상기 식에서,

각각의 R^{16} 은 독립적으로 C_{1-3} 알킬로부터 선택되고, 각각의 R^{17} 은 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택된다.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 금속 킬레이트화제가 비스(설폰일)알칸올, 퀴논, 아세틸아세토네이트, 하이드록시피리딘온 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 접착 촉진제가 아미노-중결된 폴리알콕시실란 및/또는 티올-중결된 폴리알콕시실란을 포함하고;

상기 금속 킬레이트화제가 비스(설폰일)알칸올, 퀴논, 아세틸아세토네이트 및/또는 하이드록시피리딘온을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 금속 리간드가, 알루미늄, Al(III) , 산화 알루미늄, 티탄, 산화 티탄, 양극처리(anodized) 알루미늄, 알로딘(Alodine(등록상표)) 또는 이들의 임의의 조합과 배위 착물(coordination complex)을 형성할 수 있는 기를 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 금속 리간드가 Al(III) 과 배위 착물을 형성할 수 있는, 접착 촉진 부가물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 금속 리간드가 산화 알루미늄 또는 Al(III) 리간드를 포함하고, 2,3-다이하이드록시벤조산, 5-니트로살리실레이트, 3-하이드록시-4-피리딘온, 3-하이드록시-2-피리딘온, 2-2'-다이하이드록시아조벤젠, 8-하이드록시퀴놀린, 옥실레이트, 말로네이트, 시트레이트, 이미노다이아세트산, 피콜린산, 말톨, 코직(kojic)산, N,N' -다이아세트산(EDTA), N -(2-하이드록시)에틸렌다이아민트라이아세트산(HEDTA), 에틸렌다이아민- N,N' -비스(2-하이드록시페닐아세트산)(EDDHA) 및 N,N' -비스(하이드록시벤질)에틸렌다이아민- N,N' -다이아세트산(HBED), 아세토아세테이트, 퀴논 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는, 접착 촉진 부가물.

청구항 13

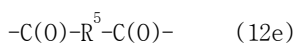
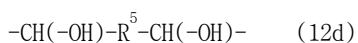
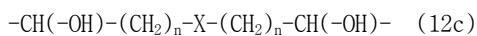
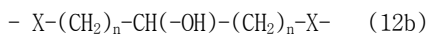
제 1 항에 있어서,

상기 금속 리간드가 티탄 또는 산화 티탄 리간드를 포함하고, H_2O_2 , 아세토아세토네이트($\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$), EDTA, 트랜스-1,2-사이클로헥산다이아민 테트라아세트산, 글리콜에터다이아민 테트라아세트산(GEDTA, $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2$), 다이에틸렌 트라이아민 펜타아세트산(DTPA, $\text{HOCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2$), 니트릴 트라이아세트산(NTA, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$), 살리실산, 락트산, 아세틸아세토네이트, 트라이에탄올아민 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는, 접착 촉진 부가물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 금속 리간드가 하기 화학식 (12a), 화학식 (12b), 화학식 (12c), 화학식 (12d), 화학식 (12e) 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는 구조를 포함하는, 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 $-C(O)-$ 및 $-S(O)_2-$ 로부터 선택되고,

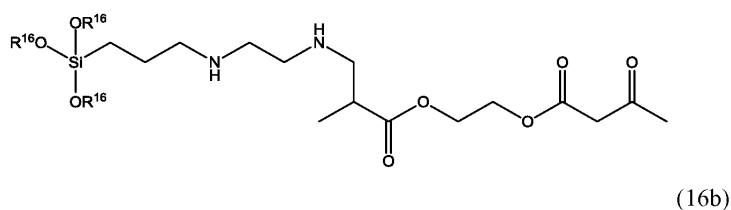
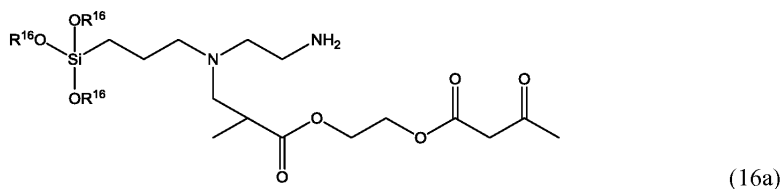
n은 1 내지 3의 정수이고,

R^5 는 C_{1-4} 알칸다이일이다.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (16a)의 구조, 하기 화학식 (16b)의 구조 또는 이의 조합을 포함하는 접착 촉진 부가물:



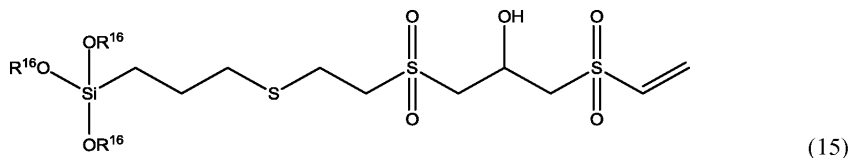
상기 식에서,

각각의 R^{16} 은 독립적으로 C_{1-3} 알킬로부터 선택된다.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (15)의 구조를 포함하는 접착 촉진 부가물:



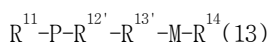
상기 식에서,

각각의 R¹⁶은 독립적으로 C₁₋₃ 알킬로부터 선택된다.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (13)의 구조를 갖는 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

R¹¹은 접착 촉진 기를 포함하고;

P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

M은 금속 리간드를 포함하고;

R^{12'} 및 R^{13'}은 접착 촉진제 R¹¹-P-R¹² 및 금속 킬레이트화제 R¹³-M-R¹⁴의 R¹²와 R¹³의 반응으로부터 유도되는 잔기를 나타내며, 이때 R¹² 및 R¹³은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R¹⁴는 비-반응성 기 및 반응성 작용기로부터 선택되거나 또는 부재한다.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 부가물이

화학식 R¹¹-P-R¹²의 접착 촉진제; 및

화학식 R¹³-M-R¹⁴의 금속 킬레이트화제

를 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

P가 반응성 작용기를 포함하거나, R¹⁴가 반응성 작용기를 포함하거나, 또는 P 및 R¹⁴ 둘 다 반응성 작용기를 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

제 1 반응성 작용기를 포함하는 제 1 항의 접착 촉진 부가물; 및

상기 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 2 반응성 작용기를 갖는 화합물

을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 접착 촉진 부가물.

청구항 21

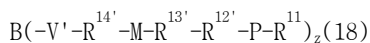
제 20 항에 있어서,

상기 화합물이 폴리아민 또는 폴리티올을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이 하기 화학식 (18)의 구조를 갖는 다가 접착 촉진 부가물을 포함하는, 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;

P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

M은 금속 리간드를 포함하고;

$R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함하고;

$R^{14'}$ 은 R^{14} 와 V의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

B는 z-가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때 z는 3 내지 6의 정수이고; 각각의 -V는 R^{14} 와 반응성인 기를 포함하는 기이고;

각각의 -V'-은 -V와 R^{14} 의 반응으로부터 유도된다.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이

화학식 $B(-V)_z$ (이때, B는 z-가 다작용화제의 코어를 나타내고, z는 3 내지 6의 정수이고, 각각의 -V는 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이다)의 다작용화제; 및

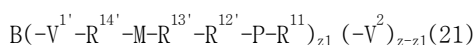
접착 촉진 기, 금속 리간드, 및 상기 다작용화제의 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 2 반응성 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물

을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 다가 접착 촉진 부가물인, 접착 촉진 부가물.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이 하기 화학식 (21)의 구조를 갖는 공중합가능한 접착 촉진 부가물인, 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;

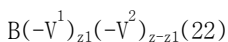
P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

M은 금속 리간드를 포함하고;

$R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를

나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함하고;

B는 하기 화학식 (22)의 z-가 다작용화제의 코어를 나타내고:



상기 식에서,

z는 3 내지 6의 정수이고;

z1은 1 내지 z-1의 정수이고;

각각의 $-V^1$ 은 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이고;

하나 이상의 $-V^2$ 는 제 2 반응성 작용기를 포함하고;

각각의 R^{14} 은 R^{14} 와 $-V^1$ 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

각각의 $-V^{1'}$ 은 $-V^1$ 과 R^{14} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타낸다.

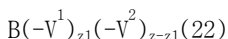
청구항 25

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이

하기 화학식 (22)의 다작용화제; 및

접착 촉진 기, 금속 리간드, 및 상기 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 3 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 공중합가능한 접착 촉진 부가물을 포함하는, 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

B는 z-가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내고;

z는 3 내지 6의 정수이고;

z1은 1 내지 z-1의 정수이고;

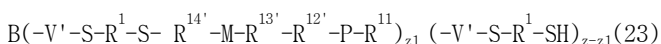
각각의 $-V^1$ 은 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이고;

하나 이상의 $-V^2$ 는 제 2 반응성 작용기를 포함한다.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이 하기 화학식 (23)의 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물을 포함하는, 접착 촉진 부가물:



상기 식에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 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 선택되며, 이때

각각의 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

각각의 X는 독립적으로 -O-, -S- 및 -NR-(이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 선택되고;

s는 2 내지 6의 정수이고;

q는 1 내지 5의 정수이고;

r은 2 내지 10의 정수이고;

R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;

P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

M은 금속 리간드를 포함하고;

$R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 R^{11} -P- R^{12} 및 금속 킬레이트화제 R^{13} -M- R^{14} 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함하고;

$R^{14'}$ 은 R^{14} 와 티올 기의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

B는 z-가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내고;

z는 3 내지 6의 정수이고;

z1은 1 내지 z-1의 정수이고;

각각의 -V는 티올 기와 반응성인 기를 포함하는 기이고;

각각의 -V'-은 -V와 티올 기의 반응으로부터 유도된다.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 부가물이

다이티올;

티올 기와 반응성인 작용기를 포함하는 다작용화제; 및

티올 기와 반응성인 작용기를 포함하는 제 1 항의 접착 촉진 부가물

을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하는 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물을 포함하는, 접착 촉진 부가물.

청구항 28

제 1 항의 접착 촉진 부가물을 포함하는 조성물.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

황-함유 예비중합체를 포함하는 조성물.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 황-함유 예비중합체가, 티올-종결된 폴리티오에터 예비중합체, 티올-종결된 폴리설파이드 예비중합체, 티올-종결된 황-함유 폴리포말 예비중합체 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는 티올-종결된 황-함유 예비중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 31

제 29 항에 있어서,

상기 황-함유 예비중합체가 티올-종결된 폴리티오에터 예비중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 32

제 28 항에 있어서,

실란트(sealant) 조성물로서 배합된 조성물.

청구항 33

제 32 항의 실란트 조성물로부터 형성된 경화된 실란트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 접착 촉진 기 및 금속 리간드를 함유하는 접착 촉진 부가물에 관한 것이다. 접착 촉진 부가물은 중합체 조성물 중의 첨가제로서 사용되거나 또는 황-함유 중합체 골격에 공중합되어 금속 표면에 대한 개선된 표면 접착력을 제공할 수 있다. 항공우주 실란트(sealant) 용도에 유용한 황-함유 예비중합체 및 접착 촉진 부가물을 포함하는 조성물이 또한 개시된다.

[0002] 관련 출원과 상호 참조

[0003] 본원은 2012년 6월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/529,183 호, 2013년 6월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/923,941 호 및 2013년 6월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/923,903 호의 일부 계속 출원이며, 이들 각각을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

배경 기술

[0004] 항공우주 및 기타 용도에 유용한 실란트는 요구되는 기계적, 화학적 및 환경상의 조건을 충족시켜야 한다. 실란트를 금속 표면, 프라이머 코팅, 중간 코팅, 마무리 코팅 및 노화된 코팅을 비롯한 다양한 표면에 도포할 수 있다. 전형적으로는 접착 촉진제를 실란트 배합물에 첨가하여 다양한 구성요소의 서로에 대한 또한 실란트가 도포되는 표면에 대한 접착성을 향상시킨다. 실란트의 다른 유리한 특성을 유지하면서 개선된 표면 접착성을 제공하는 방법이 지속적으로 요구되고 있다.

[0005] 폴리티오에터 및 폴리설파이드 같은 황-함유 중합체는 항공우주 용도에 유용하다. 적합한 폴리티오에터 및 폴리설파이드의 예는 예를 들어 미국 특허 공보 제 2005/0010003 호, 제 2006/0270796 호, 제 2007/0287810 호, 제 2009/0326167 호, 및 제 2010/036063 호에 개시되어 있으며, 이들 각각을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0006] 말단 접착 촉진 기를 함유하고 황-함유 중합체 조성물에 사용되는 중합성 황-함유 접착 촉진제는 미국 특허 출원 제 13/529,183 호에 개시되어 있다. 황-함유 중합체의 골격에 및/또는 황-함유 중합체의 말단 기로서 혼입되는 비스(설펜일)알칸올 금속 리간드를 갖는 황-함유 중합체는 미국 특허 출원 제 13/923,903 호 및 미국 특허 출원 제 13/923,941 호에 개시되어 있다.

발명의 내용

[0007] 금속 표면에 대한 접착성을 향상시키는 데 유용한 접착 촉진 부가물이 개시된다.

[0008] 제 1 양태에서, 접착 촉진 기 및 금속 리간드를 포함하는 접착 촉진 부가물이 제공된다.

[0009] 제 2 양태에서, 접착 촉진 기 및 금속 리간드를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0010] 제 3 양태에서, 접착 촉진 기 및 금속 리간드를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 실란트 조성물로부터 형성된 경화된 실란트가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 실시예 1에 기재된 반응을 나타낸다.
- 도 2는 실시예 2에 기재된 반응을 나타낸다.
- 도 3은 실시예 4에 기재된 알루미늄(III) 표면과 리간드의 상호작용에 대한 계산된 에너지를 나타내는 표이다.
- 이하에서는 조성물 및 방법에 대한 특정 실시양태들을 참조한다. 개시된 실시양태들은 특허청구범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 반대로, 특허청구범위는 모든 대안, 변형 및 등가물을 포괄하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 정의
- [0013] 하기 상세한 설명에서는, 본원에 의해 제공되는 실시양태가 달리 명시적으로 규정된 경우를 제외하고는 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 어렵값이다. 적어도, 또한 특허청구범위의 영역에 상응하는 원리의 적용을 한정하고자 하지 않으면서, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 유의한 숫자의 수에 비추어 통상적인 어렵 기법을 적용함으로써 유추되어야 한다.
- [0014] 본원에 의해 제공되는 실시양태의 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.
- [0015] 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.
- [0016] 2개의 문자 또는 기호 사이에 있지 않은 "-"는 치환기의 또는 두 원자 사이의 결합 지점을 나타내는데 사용된다. 예를 들어, $-CONH_2$ 는 탄소 원자를 통해 다른 화학 잔기에 결합된다.
- [0017] "알칸다이일"은 예를 들어 1 내지 18개의 탄소 원자(C_{1-18}), 1 내지 14개의 탄소 원자(C_{1-14}), 1 내지 6개의 탄소 원자(C_{1-6}), 1 내지 4개의 탄소 원자(C_{1-4}) 또는 1 내지 3개의 탄소 원자(C_{1-3})를 갖는 포화된 분지 또는 직쇄 비환형 탄화수소 기의 2가 라디칼을 일컫는다. 분지된 알칸다이일이 최소한 3개의 탄소 원자를 가짐을 알 수 있다. 특정 실시양태에서, 알칸다이일은 C_{2-14} 알칸다이일, C_{2-10} 알칸다이일, C_{2-8} 알칸다이일, C_{2-6} 알칸다이일, C_{2-4} 알칸다이일 및 특정 실시양태에서는 C_{2-3} 알칸다이일이다. 알칸다이일기의 예는 메탄-다이일($-CH_2-$), 에탄-1,2-다이일($-CH_2CH_2-$), 프로판-1,3-다이일 및 이소-프로판-1,2-다이일(예를 들어, $-CH_2CH_2CH_2-$ 및 $-CH(CH_3)CH_2-$), 부탄-1,4-다이일($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), 펜탄-1,5-다이일($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), 헥산-1,6-다이일($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), 헵탄-1,7-다이일, 옥탄-1,8-다이일, 노난-1,9-다이일, 데칸-1,10-다이일, 도데칸-1,12-다이일 등을 포함한다.
- [0018] "알칸사이클로알칸"은 하나 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로알칸다이일기 및 하나 이상의 알킬 및/또는 알칸다이일기를 갖는 포화된 탄화수소 기를 가리키며, 이 때 사이클로알킬, 사이클로알칸다이일, 알킬 및 알칸다이일은 본원에 정의된다. 특정 실시양태에서, 각각의 사이클로알킬 및/또는 사이클로알칸다이일기(들)는 C_{3-6} , C_{5-6} 이고, 특정 실시양태에서는 사이클로헥실 또는 사이클로헥산다이일이다. 특정 실시양태에서, 각각의 알킬 및/또는 알칸다이일기(들)는 C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} 이고, 특정 실시양태에서는 메틸, 메탄다이일, 에틸 또는 에탄-1,2-다이일이다. 특정 실시양태에서, 알칸사이클로알칸기는 C_{4-18} 알칸사이클로알칸, C_{4-16} 알칸사이클로알칸, C_{4-12} 알칸사이클로알칸, C_{4-8} 알칸사이클로알칸, C_{6-12} 알칸사이클로알칸, C_{6-10} 알칸사이클로알칸 및 특정 실시양태에서는 C_{6-9} 알칸사이클로알칸이다. 알칸사이클로알칸기의 예는 1,1,3,3-테트라메틸사이클로헥산 및 사이클로헥실

메탄을 포함한다.

- [0019] "알칸사이클로알칸다일"은 알칸사이클로알칸기의 2가 라디칼을 일컫는다. 특정 실시양태에서, 알칸사이클로알칸다일기는 C_{4-18} 알칸사이클로알칸다일, C_{4-16} 알칸사이클로알칸다일, C_{4-12} 알칸사이클로알칸다일, C_{4-8} 알칸사이클로알칸다일, C_{6-12} 알칸사이클로알칸다일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다일 및 특정 실시양태에서는 C_{6-9} 알칸사이클로알칸다일이다. 알칸사이클로알칸다일기의 예는 1,1,3,3-테트라메틸사이클로hexan-1,5-다이일 및 사이클로hexyl메탄-4,4'-다이일을 포함한다.
- [0020] "알켄일"기는 기 $(R)_2C=C(R)_2$ 또는 $-RC=C(R)_2$ 를 나타내고, 이 때 알켄일기는 말단기이며 더 큰 분자에 결합된다. 이러한 실시양태에서, 각각의 R은 예를 들어 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 각각의 R은 수소 및 $-CH=CH_2$ 의 구조를 갖는 알켄일기이다.
- [0021] "알콕시"는 R이 본원에 정의되는 알킬인 $-OR$ 기를 말한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시 및 n-부톡시를 포함한다. 특정 실시양태에서, 알콕시기는 C_{1-8} 알콕시, C_{1-6} 알콕시, C_{1-4} 알콕시 및 특정 실시양태에서는 C_{1-3} 알콕시이다.
- [0022] "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. 특정 실시양태에서, 알킬기는 C_{2-6} 알킬, C_{2-4} 알킬 및 특정 실시양태에서는 C_{2-3} 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 C_{2-6} 알킬, C_{2-4} 알킬 및 특정 실시양태에서는 C_{2-3} 알킬이다. 분지된 알킬기가 최소 3개의 탄소 원자를 가짐을 알 수 있다.
- [0023] "사이클로알칸다일"은 포화된 일환형 또는 다환형 탄화수소 기의 2가 라디칼을 가리킨다. 특정 실시양태에서, 사이클로알칸다일기는 C_{3-12} 사이클로알칸다일, C_{3-8} 사이클로알칸다일, C_{3-6} 사이클로알칸다일 및 특정 실시양태에서는 C_{5-6} 사이클로알칸다일이다. 사이클로알칸다일기의 예는 사이클로hexan-1,4-다이일, 사이클로hexan-1,3-다이일 및 사이클로hexan-1,2-다이일을 포함한다.
- [0024] "사이클로알킬"은 일환형 또는 다환형 탄화수소 1가 라디칼 기를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 사이클로알킬기는 C_{3-12} 사이클로알킬, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로알킬 및 특정 실시양태에서는 C_{5-6} 사이클로알킬이다.
- [0025] "비스(설폰일)알칸올 기"는 하기 화학식 (1)을 갖는 기를 가리킨다:
- [0026] $-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-$ (1)
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] 각각의 R^{10} 은 독립적으로 C_{1-3} 알칸다일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다일로부터 선택되고, 이때 하나 이상의 치환기는 $-OH$ 이다.
- [0029] 특정 실시양태에서, 비스(설폰일)알칸올 기는 구조식 $-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH_2-CH_2-$ 를 갖고, 특정 실시양태에서, 구조식 $-R^9-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^9-$ 를 가지며, 여기서 각각의 R^9 는 유기 잔기이고, 각각의 R^{10} 은 독립적으로 C_{1-3} 알칸다일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다일이며, 이때 하나 이상의 치환기는 $-OH$ 이다.
- [0030] 특정 실시양태에서, "비스(설폰일)알칸올 기"는 1가 비스(설폰일)알칸올 기 또는 2가 비스(설폰일)알칸올 기일 수 있다. 특정 실시양태에서, 1가 비스(설폰일)알칸올은 말단 비스(설폰일)알칸올 기 예를 들어 "1-(에틸렌설폰일)-n-(비닐설폰일)알칸올 기"일 수 있다. 말단 비스(설폰일)알칸올 기는 비스(설폰일)알칸올의 반응으로부터 유도될 수 있고 구조식 $-R^9-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ 를 갖는 말단 잔기를 가질 수 있으며, 여기서 R^9 는 비스(설폰일)알칸올과 이러한 비스(설폰일)알칸올과 반응성인 기를 갖는 화합물의 반응으로부터 유도되는 잔기이고; 각각의 R^{10} 은 독립적으로 C_{1-3} 알칸다일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다일로부터 선택되고, 이때 하나 이상의 치

환기는 -OH이다. 특정 실시양태에서, R^8 은 -CH=CH₂이다. 특정 실시양태에서, 말단 비스(설펜일)알칸올 기는 1-(에틸렌설펜일)-n-(비닐설펜일)알칸올 기 예를 들어 1-(에틸렌설펜일)-3-(비닐설펜일)프로판-2-올, 즉, -CH₂-CH₂-S(O)₂-CH₂-CH(-OH)-CH₂-S(O)₂-CH=CH₂이다. 특정 실시양태에서, 말단 비스(설펜일)알칸올 기는 구조식 -CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-CH=CH₂를 갖는다.

[0031] 특정 실시양태에서, 비스(설펜일)알칸올 기는 또한 예를 들어 상기 기가 미국 특허 출원 제 13/923,903 호에 개시된 폴리티오에터와 같은 예비중합체의 골격 내로 혼입되는 경우 2가일 수 있다. 특정 실시양태에서, 2가 비스(설펜일)알칸올 기는 구조식 -R⁹-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-R⁹을 가질 수 있고; 특정 실시양태에서, -CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-CH₂-CH₂-를 가질 수 있고, 특정 실시양태에서, -R⁹-S(O)₂-CH₂-CH(-OH)-CH₂-S(O)₂-R⁹-를 가질 수 있고, 특정 실시양태에서, -CH₂-CH₂-S(O)₂-CH₂-CH(-OH)-CH₂-S(O)₂-CH₂-CH₂-를 가질 수 있으며, 여기서 R⁹ 및 R¹⁵는 본원에 정의된 바와 같다. 비스(설펜일)알칸올의 특정 실시양태에서, 각각의 R⁹는 에탄-다이일 기이고/이거나 각각의 R¹⁵는 메탄-다이일이다.

[0032] "비스(설펜일)알칸올"은 화학식 R⁸-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-R⁸의 화합물을 나타내며, 여기서 각각의 R⁸은 말단 반응성 기를 갖는 잔기이고; 각각의 R¹⁰은 독립적으로 C₁₋₃ 알칸다이일 및 치환된 C₁₋₃ 알칸다이일로부터 선택되며, 이때 하나 이상의 치환기는 -OH이다. 특정 실시양태에서, 각각의 R⁸은 티올 기와 반응성인 말단 기 예를 들어 알켄일 기, 에폭시 기, 마이클(Michael) 수용체 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예컨대 -Cl, -Br, -I, -OSO₂CH₃(메실레이트), -OSO₂-C₆H₄-CH₃(토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 비스(설펜일)알칸올은 말단 알켄일 기를 포함하는 비(비닐설펜일)알칸올일 수 있다. 특정 실시양태에서, 비스(설펜일)알칸올은 비스(비닐설펜일)알칸올일 수 있으며, 여기서 R⁸은 말단 기 예를 들어 화학식 CH₂=CH-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-CH=CH₂를 갖는 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 비스(비닐설펜일)알칸올은 1,3-비스(비닐설펜일)-2-프로판올이다. 특정 실시양태에서, 비스(설펜일)알칸올 함유 화합물은 비스(비닐설펜일)알칸올을 반응성 말단 작용기 및 비스(비닐설펜일)알칸올의 말단 알켄일 기와 반응성인 말단 기 예를 들어 티올 기 또는 에폭시 기를 갖는 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 비스(설펜일)알칸올은 구조식 R⁹-CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁵-CH(-OH)-R¹⁵-S(O)₂-CH₂-CH₂-R⁹을 가질 수 있으며, 각각의 R⁹는 상기 화합물과 비스(비닐설펜일)알칸올의 말단 알켄일 기의 반응으로부터 유도되는 잔기이다.

[0033] "비스(설펜일)알칸올-함유" 중합체, 예비중합체 또는 부가물은 하나 이상의 비스(설펜일)알칸올 기가 상기 중합체, 예비중합체 또는 부가물의 골격 내로 혼입된 중합체, 예비중합체 또는 부가물을 일컫는다.

[0034] 2가 비스(설펜일)알칸올 기는 예를 들어 하기 화학식 (2)의 폴리티올 단량체 또는 예비중합체를 하기 화학식 (3)의 비스(설펜일)알칸올과 적절한 비율로 반응시켜 예비중합체 내로 혼입될 수 있다:

[0035] $R(-SH)_w$ (2)

[0036] $R^8-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ (3)

[0037] 상기 식에서,

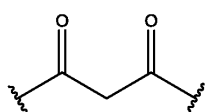
[0038] R은 유기 잔기이고, w는 2 이상의 정수이고, 각각의 R⁸은 티올 기와 반응성인 말단 기 예를 들어 알켄일 기 및 에폭시 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예를 들어 -Cl, -Br, -I, -OSO₂CH₃(메실레이트), -OSO₂-C₆H₄-CH₃(토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 화학식 (3)의 비스(설펜일)알칸올은 하기 화학식 (4)의 구조식을 갖는 비스(비닐설펜일)알칸올일 수 있다:

- [0039] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}^{10}-\text{CH}(\text{-OH})-\text{R}^{10}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (4)
- [0040] 상기 식에서,
- [0041] 각각의 R^{10} 은 독립적으로 C_{1-3} 알칸다이일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다이일로부터 선택되며, 이때 하나 이상의 치환기는 $-\text{OH}$ 이다. 특정 실시양태에서, 비스(설폰일)알칸올은 1,3-비스(비닐설폰일)-2-프로판올일 수 있다. 다르게는, 비스(설폰일)알칸올 기는 하기 화학식 (5)의 티올-캡핑된 비스(설폰일)알칸올을 하기 화학식 (6)의 반응물과 적절한 비율로 반응시켜 예비중합체 골격 내로 혼입될 수 있다:
- [0042] $\text{HS}-\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}^{10}-\text{CH}(\text{-OH})-\text{R}^{10}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}-\text{SH}$ (5)
- [0043] $\text{R}^{21}-\text{R}^{20}-\text{R}^{21}$ (6)
- [0044] 상기 식에서,
- [0045] 각각의 R^{20} 은 2가 잔기이고, 각각의 R^{10} 은 본원에 정의된 바와 같고, 각각의 R^{21} 은
- [0046] 티올 기와 반응성인 말단 기 예를 들어 알켄일 기, 에폭시 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예를 들어 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (메실레이트), $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소로 이루어진 기를 포함한다.
- [0047] 화학식 (2)와 화학식 (3)의 반응물 또는 화학식 (5)와 화학식 (6)의 반응물의 적절한 비율을 선택함으로써, 하나 이상의 비스(설폰일)알칸올 기를쇄 단편으로서 또는 반응성 기를 갖는 말단의 일부로서 또는 둘 다로서 예비중합체 내로 혼입시킬 수 있다. 예를 들어, 비스(비닐설폰일)알칸올은 하나 이상의 1,n-비스(에틸렌설폰일)알칸올 기를 예비중합체쇄, 하나 이상의 말단 1-(에틸렌설폰일)-n-(비닐설폰일)알칸올 기 또는 둘 다의 골격 내로 도입하는 데 사용될 수 있다.
- [0048] 특정 실시양태에서, 비스(비닐설폰일)-2-프로판올을 티올-캡핑된 단량체/중합체와 반응시켜 1,3-비스(에틸렌설폰일)-2-프로판올 기를 상기 중합체쇄 내로 혼입할 수 있다.
- [0049] 특정 실시양태에서, 비스(비닐설폰일)-2-프로판올을 티올-캡핑된 단량체/중합체와 반응시켜 1-(에틸렌설폰일)-3-(비닐설폰일)-2-프로판올 말단 기를 제공할 수 있으며, 여기서 말단 알켄일 기는 널리 공지된 마이클 수용체이다.
- [0050] 비스(설폰일)알칸올과 티올 기의 반응으로부터 유도되는 잔기는 반응 생성물 티올 기 및 티올 기와 반응성인 말단 기를 함유하는 잔기를 일컫는다. 티올 기와 반응성인 말단 기의 예는 에폭시 기, 알켄일 기, 마이클 수용체 기, 및 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예를 들어 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (메실레이트), $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 비스(설폰일)알칸올과 티올 기의 반응으로부터 유도되는 잔기는 구조식 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}-$, $-\text{CH}(\text{-OH})-\text{CH}_2-\text{R}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{-OH})-\text{R}-$, 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}-$ 를 가지며, 여기서 R 은 공유 결합 또는 설폰일 기에 결합된 유기 잔기를 나타낸다.
- [0051] 비스(설폰일)알칸올과 티올 기의 반응으로부터 유도된 잔기는 또한 잔기 R^9 를 나타내며, 이는 기 R^8 (여기서 R^8 은 티올 기와 반응성인 말단 기를 포함함)과 티올 기의 반응으로부터 유도된다.
- [0052] 특정 실시양태에서, R^9 는 비스(설폰일)알칸올과, 티올 기와 반응성인 말단 기 및 비스(설폰일)알칸올과 반응성인 기를 갖는 화합물의 반응으로부터 유도된다. 특정 실시양태에서, R^9 는 비스(비닐설폰일)알칸올과, 티올 기와 반응성인 말단 기 및 알켄일 기와 반응성인 기를 갖는 화합물의 반응으로부터 유도된다. 이와 같은 실시양태에서, R^9 는 다음과 같은 구조를 가질 수 있다: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{-OH})-\text{CH}_2-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{-OH})-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (여기서, R' 은 비스(에틸렌설폰일)알칸올을 예를 들어 알켄일 기, 에폭시 기, 또는 마이클 수용체 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예를 들어 $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ (메실레이트), $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기와 같은 작용기로 캡핑시키는 데 사용되는 화합물의 반응으로부터 유도되는 유기 잔기이다.

[0053] 특정 실시양태에서, R^9 는 C_{2-10} 알칸다이일, 치환된 C_{2-10} 알칸다이일, C_{2-10} 헤테로알칸다이일, 치환된 C_{2-10} 헤테로알칸다이일, C_{4-14} 알칸사이클로알칸다이일, 치환된 C_{4-14} 알칸사이클로알칸다이일, C_{4-14} 헤테로알칸사이클로알칸다이일, 치환된 C_{4-14} 헤테로알칸사이클로알칸다이일, C_{4-14} 알칸아렌다이일, 치환된 C_{4-14} 알칸아렌다이일, C_{4-14} 헤테로알칸아렌다이일, 및 치환된 C_{4-14} 헤테로알칸아렌다이일로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, R^9 는 에탄-다이일이다.

[0054] 특정 실시양태에서, R^9 는 C_{2-10} 알킬, 치환된 C_{2-10} 알킬, C_{2-10} 헤테로알킬, 치환된 C_{2-10} 헤테로알킬, C_{4-14} 알칸사이클로알킬, 치환된 C_{4-14} 알칸사이클로알킬, C_{4-14} 헤테로알칸사이클로알킬, 치환된 C_{4-14} 헤테로알칸사이클로알킬, C_{4-14} 알칸아릴, 치환된 C_{4-14} 알칸아릴, C_{4-14} 헤테로알칸아릴, 및 치환된 C_{4-14} 헤테로알칸아릴로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, R^8 은 에틸렌, 즉, $-CH=CH_2$ 이다.

[0055] "아세틸아세토네이트 기"는 하기 화학식 (1)의 구조를 갖는 기를 나타낸다:

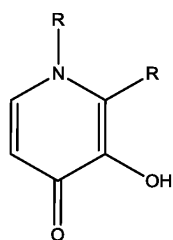


(1)

[0056]

[0057] 특정 실시양태에서, 아세틸아세토네이트는 아세틸아세토네이트 기 및 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 금속 킬레이트화제를 말한다.

[0058] "하이드록시피리딘온 기"는 예를 들어 각각 하기 화학식 (8a) 또는 화학식 (8b)의 구조를 갖는 3-하이드록시-4-피리딘온 및 3-하이드록시-2-피리딘온과 같은 기를 포함한다:



(8a)



(8b)

[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] R은 알킬 기와 같은 유기 기이다.

[0062] 하이드록시피리딘온 금속 킬레이트화제는 하이드록시피리딘온 기 및 하나 이상의 반응성 작용기 예컨대 말단 티올 기를 포함한다.

[0063] "퀴논"은 짝수 개의 $-CH=$ 기를 이중 결합의 임의의 재배치에 의해 $-C(=O)-$ 기로 전환시키는 것에 의해 방향족 화합물로부터 유도되는 완전히 공액화된 환형 다이온 구조를 갖는 화합물을 일컫는다. 퀴논의 예로는 1,2-벤조퀴논, 1,4-벤조퀴논, 1,4-나프탈로퀴논 및 9,10-안트라퀴논을 포함한다. 퀴논 기는 금속 리간드일 수 있다.

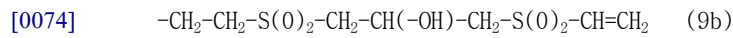
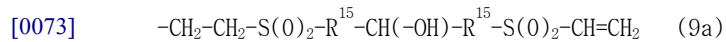
[0064] "금속 리간드"는 금속 원자 및 잠재적으로 다른 원자와 결합하여 배위 착물을 형성하는 이온 또는 분자를 의미한다. 금속 및/또는 원자 사이의 결합은 일반적으로 금속에 대한 하나 이상의 전자 쌍의 공여를 포함하며, 상기 결합의 성질은 예를 들어 공유, 이온 또는 수소 결합에 의할 수 있다. 본원에 의해 제공되는 금속 리간드는, 산화될 수 있는 알루미늄 및 티타늄 표면과 같은 항공우주 표면에 배위 착물을 형성할 수 있다. 산화된 표면의 경우에, 금속 리간드는 예를 들어 Al(III) 및 산소 원자와 같은 금속과 배위 착물을 형성할 수 있다. 배위 착물은 상기 금속 또는 산화된 금속 표면에 대한 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0065] 금속 리간드는 본원에 제공된 예비중합체의 골격 내로 혼입될 수 있다. 배위 착물을 형성할 수 있는 잔기뿐만 아니라, 예비중합체 골격 내로의 혼입을 위해, 금속 리간드는 예비중합체의 서브-유닛의 기와 반응성인 2개 이상의 기를 포함하거나 또는 이들을 포함하도록 유도될 수 있다. 이러한 반응성 금속 리간드는 상업적으로 입수

가능하거나 또는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 적절한 반응성 치환기를 포함하도록 유도될 수 있다.

- [0066] "헤테로알칸다일"은 하나 이상의 탄소 원자가 N, O, S 또는 P 같은 헤테로원자로 대체된 알칸다일을 말한다. 헤테로알칸다일의 특정 실시양태에서, 헤테로원자는 N 및 O로부터 선택된다.
- [0067] "헤테로사이클로알칸다일"은 하나 이상의 탄소 원자가 N, O, S 또는 P 같은 헤테로원자로 대체된 사이클로알칸다일을 가리킨다. 헤테로사이클로알칸다일의 특정 실시양태에서, 헤테로원자는 N 및 O로부터 선택된다.
- [0068] "마이클(Michael) 수용체"는 케톤, 나이트로, 할로, 나이트릴, 카보닐 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 설편, 퀴논, 엔아민, 케티민, 알디민, 옥사졸리딘 및 아크릴레이트로부터 선택된다. 마이클 수용체의 다른 예는 매터(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, 화학식 $-S(O)_2-C(R)_2=CH_2$ 의 구조를 갖는데, 여기에서 각각의 R은 수소, 플루오르 및 C_{1-3} 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 설편이고, 마이클 수용체 기는 비닐설편일, 예를 들어 $-S(O)_2-CH=CH_2$ 이다.
- [0069] "헤테로알칸다일"은 하나 이상의 탄소 원자가 N, O, S 또는 P와 같은 헤테로 원자로 대체된 알칸다일 기를 가리킨다. 헤테로알칸다일의 특정 실시양태에서, 헤테로원자는 N 및 O로부터 선택된다.
- [0070] "헤테로사이클로알칸다일"은 하나 이상의 탄소 원자가 N, O, S 또는 P와 같은 헤테로원자로 대체된 사이클로알칸다일 기를 가리킨다. 헤테로사이클로알칸다일의 특정 실시양태에서, 헤테로원자는 N 및 O로부터 선택된다.
- [0071] "마이클 수용체"는 케톤, 니트로, 할로, 니트릴, 카보닐 또는 니트로 기와 같은 전자-흡인성(electron-withdrawing) 기에 인접한 알켄일 기와 같은 활성화된 알켄을 의미한다. 마이클 수용체는 당업계에 잘 알려져 있다. "마이클 수용체 기"는 활성화된 알켄일 기 및 전자-흡인성 기를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤, 비닐 설편, 퀴논, 에나민, 케티민, 알디민, 옥사졸리딘 및 아크릴레이트로부터 선택된다. 마이클 수용체의 다른 예로는 문헌[Mather et al., *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 487-531]에 개시되어 있으며, 아크릴레이트 에스터, 아크릴로니트릴, 아크릴아마이드, 말레이미드, 알킬 메타크릴레이트, 시아노아크릴레이트를 포함한다. 다른 마이클 수용체는 비닐 케톤, α, β -불포화 알데하이드, 비닐 포스포네이트, 아크릴로니트릴, 비닐 피리딘, 특정 아조 화합물, β -케토 아세틸렌 및 아세틸렌 에스터를 포함한다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 비닐 케톤으로부터 유도되고 화학식 $-S(O)_2-C(R)_2=CH_2$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 불소 및 C_{1-3} 알킬로부터 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 설편이고, 마이클 수용체 기는 비닐설편일 예컨대 $-S(O)_2-CH_2=CH_2$ 이다.
- [0072] "마이클 수용체"는 하나 이상의 알켄/알킨 기가 하나 이상의 전자-흡인성 기 예를 들어 카보닐($-CO$), 니트로($-NO_2$), 니트릴($-CN$), 알콕시카보닐($-COOR$), 포스포네이트($-PO(OR)_2$), 트라이플루오로메틸($-CF_3$), 설편일($-SO_2-$), 트라이플루오로메탄설편일($-SO_2CF_3$), p-톨루엔설편일($-CF_3$) 등에 직접 부착된 치환된 알켄/알킨 화합물을 가리킨다. 마이클 수용체로서 작용하는 유형의 화합물은 비닐 케톤, 퀴논, 니트로알켄, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 시아노아크릴레이트, 아크릴아마이드, 말레이미드, 다이알킬 비닐포스페이트 및 비닐설편이다. 마이클 수용체의 다른 예는 문헌[Mather et al., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-531]에 개시되어 있다. 하나 이상의 마이클 수용체 기를 갖는 마이클 수용체 화합물이 또한 잘 공지되어 있다. 그 예로는 다이아크릴레이트 예를 들어 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 및 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이메타크릴레이트 예컨대 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 및 다이에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 비스말레이미드 예컨대

N,N'-(1,3-페닐렌)다이말레이미드 및 1,1'-(메틸렌다이-4,1-페닐렌)비스말레이미드, 비닐설폰 예컨대 다이비닐 설폰 및 1,3-비스(비닐설폰일)-2-프로판올 등을 포함한다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 기는 하기 화학식 (9a) 또는 화학식 (9b)의 구조를 갖는다:

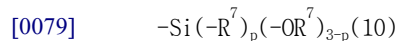


[0075] 상기 식에서,

[0076] 각각의 R^{15} 는 독립적으로 C_{1-3} 알칸다이일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다이일이고, 이때 하나 이상의 치환기는 -OH이다.

[0077] "마이클 수용체 화합물"은 하나 이상의 말단 마이클 수용체 기를 포함하는 화합물을 가리킨다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 화합물은 다이비닐 설폰이고, 마이클 수용체 기는 비닐설폰일, 즉 $-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 이다. 특정 실시양태에서, 마이클 수용체 화합물은 비스(비닐설폰일)알칸올이고, 마이클 수용체 기는 1-(에틸렌설폰일)-n-(비닐설폰일)알칸올, 즉 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}^{10}-\text{CH}(\text{-OH})-\text{R}^{10}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 이고, 특정 실시양태에서는 1-(에틸렌설폰일)-3-(비닐설폰일)프로판-2-올($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{-OH})-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)이다.

[0078] "폴리알콕시실릴 기"는 하기 화학식 (10)의 구조를 갖는 기를 가리킨다:



[0080] 상기 식에서,

[0081] p는 0, 1 및 2로부터 선택되고, 각각의 R^7 은 독립적으로 C_{1-4} 알킬로부터 선택된다.

[0082] 폴리알콕시실릴 기의 특정 실시양태에서, p는 0 또는 1이고, 특정 실시양태에서, p는 2이다. 폴리알콕시실릴 기의 특정 실시양태에서, 각각의 R^7 은 독립적으로 에틸 및 메틸로부터 선택된다. 폴리알콕시실릴 기의 특정 실시양태에서, 각각의 R^7 은 에틸이고, 특정 실시양태에서, 각각의 R^7 은 메틸이다. 폴리알콕시실릴 기의 특정 실시양태에서, 상기 기는 $-\text{Si}(\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{-OCH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{-CH}_3)(\text{-OCH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{-CH}_3)_2(\text{-OCH}_3)$, $-\text{Si}(\text{-CH}_3)(\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{-CH}_3)_2(\text{-OCH}_2\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{-CH}_2\text{CH}_3)(\text{-OCH}_3)$, 및 $-\text{Si}(\text{-CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{-OCH}_3)$ 으로부터 선택된다.

[0083] "폴리알콕시실란"은 폴리알콕시실릴 기를 포함하는 화합물을 가리킨다. 폴리알콕시실릴 기는 접착 촉진 기이고, 따라서 폴리알콕시실란은 접착 촉진제이다. 특정 실시양태에서, 폴리알콕시실란은 화학식 $\text{R}^{11}-\text{P}-\text{R}^{12}$ (여기서 P는 폴리알콕시실란의 코어이고, R^{11} 은 폴리알콕시실릴 기를 포함하고, R^{12} 는 반응성 작용기를 포함한다)를 갖는다.

[0084] 본원에 사용된 "중합체"는 올리고머, 단독중합체 및 공중합체를 가리킨다. 달리 언급되지 않는 한, 분자량은 예를 들어 당업계의 공지된 방식으로 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 "Mn"으로 표시되는 중합체 물질의 수 평균 분자량이다. 용어 "예비중합체"가 또한 경화시 경화된 중합체를 형성하는 조성물의 중합체성 성분을 나타낼 때 사용된다.

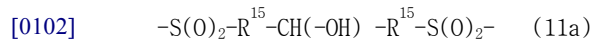
[0085] "치환된"은 하나 이상의 수소 원자가 각각 독립적으로 동일하거나 상이한 치환기(들)로 대체된 기를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 치환기는 할로젠, $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{S}(\text{O})_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$ (여기에서, R은 C_{1-6} 알킬임), $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_2$ (여기에서, 각각의 R은 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 독립적으로 선택됨), $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{O}$, C_{1-6} 알킬, $-\text{CF}_3$, $-\text{OH}$, 페닐, C_{2-6} 헤테로알킬, C_{5-6} 헤테로아릴, C_{1-6} 알콕시 및 $-\text{COR}$ (여기에서, R은 C_{1-6} 알킬임)로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 치환기는 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택된다.

[0086] 접착 촉진 부가물, 예비중합체, 조성물 및 방법의 특정 실시양태에 대해 알아본다. 개시되는 실시양태는 특허 청구범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 반대로, 특허청구범위는 모든 대안, 변형 및 등가물을 포괄하고자 한다.

- [0087] **접착 촉진 부가물**
- [0088] 본원에 제공된 접착 촉진 부가물은 접착 촉진 기 및 금속 리간드를 포함한다.
- [0089] 금속 표면에 대한 접착력을 촉진시키는 기는 당업계에 잘 알려져 있다. 접착력을 촉진시키는 기의 예로는 폴리알콕시실릴 기, 포스포네이트 기, 1급 및 2급 아민을 비롯한 아민 기, 카복실산 기 및 포스포산 기를 포함한다.
- [0090] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 기는 구조식 $-\text{Si}(\text{R}^4)_{y1}(\text{OR}^5)_{y2}$ (
- [0091] 이때 $y1$ 은 0, 1 및 2로부터 선택되고; $y2$ 는 1, 2 및 3으로부터 선택되고; $y1$ 과 $y2$ 의 합은 3이고; 각각의 R^4 는 독립적으로 C_{1-4} 알킬로부터 선택되고; 각각의 R^5 는 독립적으로 C_{1-4} 알킬이다)를 가질 수 있는 폴리알콕시실릴 기 일 수 있다.
- [0092] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 기는 구조식 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^6)_2$ (이때 각각의 R^6 은 독립적으로 C_{1-4} 알킬로부터 선택된다)를 가질 수 있는 포스포네이트 기일 수 있다. 특정 실시양태에서, 접착 촉진 기는 구조식 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^6)_2$ (이때 각각의 R^6 은 수소이다)를 갖는 포스포산 기일 수 있다.
- [0093] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 기는 1급 아민일 수 있고, 특정 실시양태에서는 2급 아민일 수 있다.
- [0094] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 기는 카복실산 기일 수 있다.
- [0095] 전형적인 항공우주 차량 표면은 예를 들어 알루미늄, 양극처리 알루미늄, Al(III), 알로딘(Alodine®) 및 티탄을 포함한다. 따라서, 항공우주 실란트 용도의 경우, 금속 킬레이트화제는 알루미늄, 산화 알루미늄, 알로딘, 티탄, 티탄 산화물과 배위시키는 것이 바람직하다. 따라서, 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 하나 이상의 이러한 항공우주 표면에 배위 착물을 형성할 수 있는 잔기를 포함한다. 금속과 배위 착물을 형성하는 것 외에도, 다른 전이 금속 또는 원소 예를 들어 산소가 공유, 이온 또는 수소 결합 상호작용을 통해 배위 착물에 포함될 수 있다. 다른 표면에 대한 적용을 위해, 적절한 금속 리간드가 선택될 수 있다.
- [0096] 금속 리간드, 특히 알루미늄(III) 금속 리간드는 경질 루이스 산 예를 들어 $-\text{OH}$, $-\text{PO}_4$, $-\text{SO}_4$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, 및 $-\text{NH}_2$ 기를 포함하며, 이들은 금속 또는 산화 금속 예를 들어 알루미늄(III)과 배위될 수 있다. 알루미늄(III)과 여러 자리 배위 착물을 형성하는 데 효과적인 염기성 도너 기는 지방족 모노하이드록시산 음이온, 카테콜레이트, 방향족 하이드록시산 음이온, 3-하이드록시-4-피리딘온, 하이드록사메이트 및 3-하이드록시-2-피리딘온을 포함한다. 안정한 알루미늄(III) 착물은 음의 산소 전자 도너를 갖는 여러 자리 리간드에 의존한다. 금속 리간드는 금속과 여러 자리 리간드 착물 예를 들어 2자리 착물 또는 2자리 착물을 형성할 수 있다.
- [0097] 특정 실시양태에서, 금속 리간드 작용기는 비스(설폰일)알칸올, 벤조퀴논, 하이드록시피리딘온 및 아세틸아세토네이트로부터 선택되는 금속 킬레이트화제로부터 유도된다.
- [0098] 알루미늄, 산화 알루미늄 및/또는 Al(III) 리간드의 예로는 2,3-다이하이드록시벤조산, 5-니트로살리실레이트, 3-하이드록시-4-피리딘온, 3-하이드록시-2-피리딘온, 2-2'-다이하이드록시아조벤젠, 8-하이드록시퀴놀린, 옥실레이트, 말로네이트, 시트레이트, 이미노디아아세트산, 피콜린산, 말톨, 코직산, N,N'-다이아세트산(EDTA), N-(2-하이드록시)에틸렌다이아민트라이아세트산(HEDTA), 에틸렌다이아민-N,N'-비스(2-하이드록시페닐아세트산)(EDDHA) 및 N,N'-비스(하이드록시벤질)에틸렌다이아민-N,N'-다이아세트산(HBED), 아세토아세테이트 및 퀴논을 포함한다. 다른 알루미늄 및 산화 알루미늄 킬레이터는 예를 들어 문헌[Yokel, *Coordination Chemistry Reviews* 2002, 228, 97-113] 및 [Martell et al., *Coordination Chemistry Reviews* 1996, 149, 311-328]에 개시되어 있다.
- [0099] 티탄 또는 산화 티탄 리간드의 예로는 H_2O_2 , 아세토아세토네이트($\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$), EDTA, 트랜스-1,2-사이클로헥산다이아민 테트라아세트산, 글리콜에터다이아민 테트라아세트산(GEDTA, $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2$), 다이에틸렌 트라이아민 펜타아세트산(DTPA, $\text{HOCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2$), 니트릴 트라이아세트산(NTA, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$), 살리실산, 락트산, 아세틸아세토네이트, 트라이에탄올아민 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0100] 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 알루미늄(III)에 배위할 수 있는 2개 이상이 헤테로원자성 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 $-\text{OH}$, $-\text{PO}_4$, $-\text{P}(\text{O})_2^-$, $-\text{SO}_4$, $-\text{S}(\text{O})_2^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, 및 이들의 임

의의 조합으로부터 선택되는 2개 이상의 헤테로원자성 기를 포함한다.

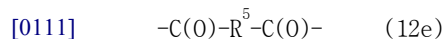
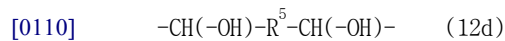
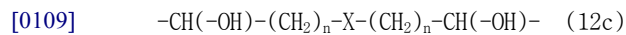
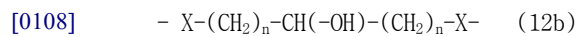
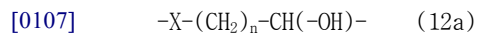
[0101] 카이(Cai) 등의 미국 특허 출원 제 13/923,903 호 및 제 13/923,941 호는 항공우주 표면에 대한 경화 조성물의 표면 접착력을 개선하기 위해 황-함유 중합체와 조합된 비스(설펜일)알칸올 기에 대해 개시하고 있다. 비스(설펜일)알칸올 기는 하기 화학식 (11a) 또는 하기 화학식 (11b)의 구조를 가질 수 있다:



[0104] 상기 식에서,

[0105] 각각의 R^{15} 는 독립적으로 C_{1-3} 알칸다이일 및 치환된 C_{1-3} 알칸다이일로부터 선택되며, 이때 상기 하나 이상의 치환기는 -OH이다.

[0106] 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 하기 화학식 (12a), 화학식 (12b), 화학식 (12c), 화학식 (12d), 화학식 (12e) 및 이들의 임의의 조합을 포함한다:



[0112] 상기 식에서,

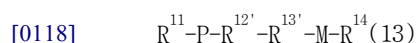
[0113] 각각의 X는 독립적으로 $-C(O)-$ 및 $-S(O)_2-$ 로부터 선택되고, n은 1 내지 3의 정수이고, R^5 는 C_{1-4} 알칸다이일이다.

[0114] 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 비스(설펜일)알칸올, 하이드로시피리딘온, 퀴논, 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0115] 본원에 제공된 접착 촉진 부가물은 또한 다작용성화제 또는 예비중합체의 작용기와 반응성인 작용성 기를 함유할 수도 있다. 예를 들어, 상기 반응성 기는 다작용성화제의 말단 기와 반응성일 수 있고, 본원에 개시된 바와 같은 다가 접착 촉진 부가물, 공중합가능한 접착 촉진 부가물 또는 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 반응성 기는 다작용성 황-함유 예비중합체 예를 들어 폴리티오에터 또는 폴리설파이드의 의 작용기와 반응성일 수 있고/있거나 경화제와 반응성일 수 있다. 어느 경우에도, 상기 반응성 기는, 조성물의 접착 강도를 개선하는 데 유용한 경화 중합체의 골격에 대한 접착 촉진 부가물을 그래프팅시키는 데 유용할 수 있다.

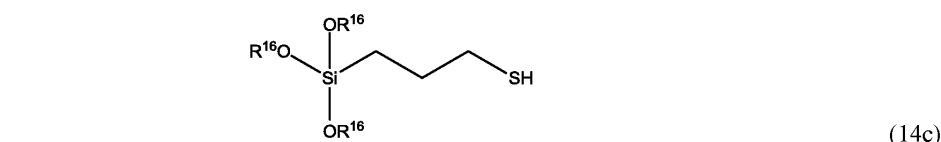
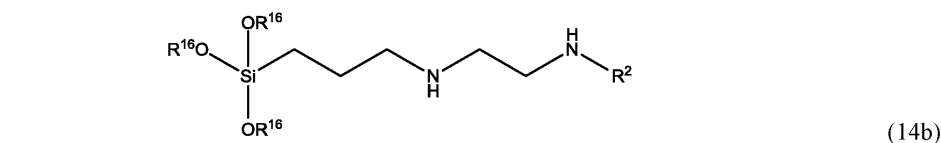
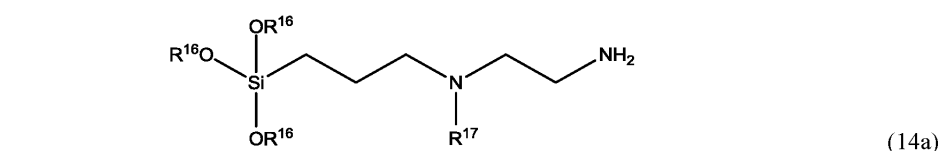
[0116] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 접착 촉진 기 및 작용기를 VHGM하는 접착 촉진제를 포함하는 반응물과, 금속 리간드 및 상기 접착 촉진제의 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 금속 킬레이트화제의 반응 생성물을 포함한다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 화학식 $R^{11}-P-R^{12}$ 의 접착 촉진제를 포함하는 반응물과 화학식 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 금속 킬레이트화제의 반응 생성물을 포함하며, 여기서, R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고, P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고, M은 금속 리간드를 포함하고, R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 비-반응성 기, 반응성 작용기로부터 선택되거나 또는 부재한다.

[0117] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 하기 화학식 (13)의 구조를 갖는다:

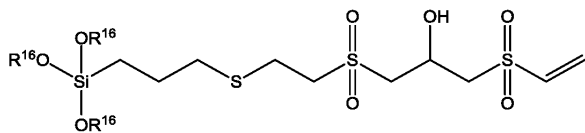


[0119] 상기 식에서,

- [0120] R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;
- [0121] P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;
- [0122] M은 금속 리간드를 포함하고;
- [0123] $R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 R^{11} -P- R^{12} 및 금속 킬레이트화제 R^{13} -M- R^{14} 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도되는 잔기를 나타낸다(이때, R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 비-반응성 기 및 반응성 작용기로부터 선택되거나 또는 부재한다).
- [0124] 접착 촉진 부가물을 제공하기 위해 접착 촉진제와 금속 킬레이트화제를 반응시키기에 적합한 반응 조건은 당업자에 의해 결정될 수 있다.
- [0125] 특정 실시양태에서, 접착 촉진제는 상기 금속 킬레이트화제의 기와 반응성인 알켄일 기, 티올 기 또는 아민 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 접착 촉진제는 티올-말단 폴리알콕시실란을 포함한다.
- [0126] 특정 실시양태에서, 접착 촉진제는 머캅토실란을 포함하고, 특정 실시양태에서는 아미노실란을 포함한다. 반응성 이민 또는 티올 기를 갖는 폴리알콕시실릴-함유 접착 촉진제의 예로는 아민-작용성 접착 촉진제 예를 들어 N-(β -아미노에틸) γ -아미노프로필트라이메톡시실란(실퀘스트(Silquest®) A-1120) 및 티올-작용성 접착 촉진제 예를 들어 γ -머캅토프로필트라이메톡시실란(실퀘스트 A-189)을 포함한다.
- [0127] 특정 실시양태에서, 접착 촉진제는 하기 화학식 (14a)의 구조, 하기 화학식 (14b)의 구조, 하기 화학식 (14c)의 구조, 또는 이들의 임의의 조합을 갖는다:



- [0129]
- [0130] 상기 식에서,
- [0131] 각각의 R^{16} 은 독립적으로 C_{1-3} 알킬로부터 선택되고, 각각의 R^{17} 은 수소 및 C_{1-3} 알킬로부터 선택된다.
- [0132] 특정 실시양태에서, 금속 킬레이트화제는 알루미늄 또는 산화 알루미늄 킬레이트화제를 포함하고, 비스(설펜일)알칸올, 퀴논, 아세틸아세토네이트, 하이드록시피리딘온 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 알루미늄 킬레이트화제의 특정 예로는 아세틸아세토네이트 예를 들어 2-(메틸아크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (2-MEAA), 하이드록시피리딘온 예를 들어 3-하이드록시-4-피리딘온 및 3-하이드록시-2-피리딘온 및 비스(설펜일)알칸올 예를 들어 비스(비닐설펜일)-2-프로판올을 포함한다.
- [0133] 특정 실시양태에서, 티올-말단 접착 촉진제 예를 들어 γ -머캅토프로필트라이메톡시실란은 비스(설펜일)알칸올 예를 들어 1,3-비스(비닐설펜일)-2-프로판올과 반응하여 하기 화학식 (15)의 접착 촉진 부가물을 제공할 수 있다:

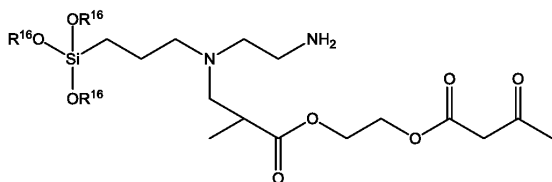


(15)

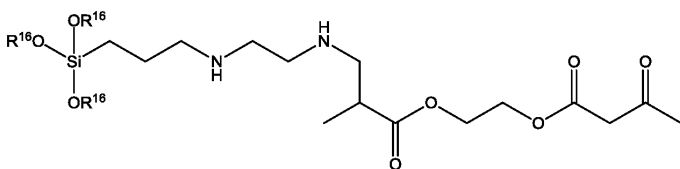
상기 식에서,

각각의 R^{16} 은 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택된다.

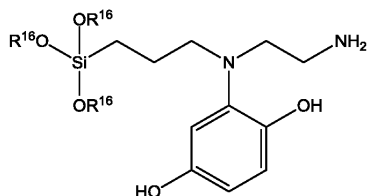
또 다른 예로서, 아민-작용성 접착 촉진 부가물 예를 들어 N-(β -아미노에틸) γ -아미노프로필트라이메톡시-실란은 아크릴레이트- 또는 벤조퀴논-함유 금속 킬레이트화제 예를 들어 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트(2-MEAA) 또는 벤조퀴논(이 구조를 직접 제조할 수는 없다)과 반응하여 하기 화학식 (16a) 내지 (16d)의 구조를 갖는 접착 촉진 부가물을 제공할 수 있다:



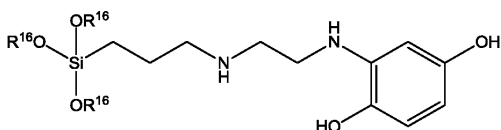
(16a)



(16b)



(16c)



(16d)

상기 식에서,

각각의 R^{16} 은 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택된다.

이들 예로부터 알 수 있는 바와 같이, 접착 촉진제 및 금속 킬레이트화제의 상호 반응성 작용기는 말단 작용기 이거나 또는 접착 촉진제 또는 금속 킬레이트화제의 코어를 포함할 수 있다. 이에 따라, 특정 실시양태에서, 잔기 -P- 및 -M-은 하나 이상의 반응성 작용기를 포함할 수 있다.

연장된 접착 촉진 부가물

특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 하나 이상의 반응성 작용기를 포함한다. 이러한 반응성 작용기는 또 다른 화합물과 반응하여 연장된 접착 촉진 부가물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 접착 촉진 부가물 및 제 1 반응성 작용기 예를 들어 화학식 (13)의 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물과 상기 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 2 반응성 작용기를 갖는 화합물의 반응 생성물을 포함한다.

특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 폴리아민 예를 들어 다이아민, 또는 폴리티올 예를 들어 다이티올과 반

응할 수 있다.

[0145] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물과 반응성인 작용기를 갖는 화합물은 하기 화학식 (17)의 구조를 가질 수 있다:

[0146] $R^{31}-R^{30}-R^{31}$ (17)

[0147] 상기 식에서,

[0148] 각각의 R^{31} 은 접착 촉진 부가물과 반응성인 작용기 예를 들어 $-NH_2$, $-SH$ 또는 $-CH=CH_2$ 로부터 선택되고;

[0149] 각각의 R^{30} 은 독립적으로 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일, 및 $-[(CHR^6)_s-X]_q-(CHR^6)_r-$ 로부터 선택되고;

[0150] 각각의 R^6 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;

[0151] 각각의 X는 독립적으로 $-O-$, $-S-$ 및 $-NR-$ (이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택된다)로부터 선택되고;

[0152] s는 2 내지 6의 정수이고;

[0153] q는 1 내지 5의 정수이고;

[0154] r은 2 내지 10의 정수이다.

[0155] 연장된 접착 촉진 부가물의 예로는 화학식 (13)의 접착 촉진 부가물의 반응 생성물을 포함하고, 상기 화학식 (17)의 화합물은 3,3'-((옥시비스(에탄-2,1-다이일))비스(옥시))비스(프로판-1-아민), 2,2'-티올다이에탄티올 또는 2,2'-옥시다이에탄티올이다.

[0156] 다른 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 예비중합체의 반응성 작용기와 반응하여 접착 촉진 부가물-작용성 또는 -종결된 예비중합체를 제공할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 예비중합체는 황-함유 예비중합체 예를 들어 폴리티오에터 예비중합체를 비롯한 본원에 개시된 임의의 것일 수 있다.

[0157] 다가 접착 촉진 부가물

[0158] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 하나 이상의 접착 촉진 부가물이 다가 공통 코어에 결합된 다가이다.

[0159] 다가 접착 촉진 부가물은 반응성 기를 갖는 접착 촉진 부가물을 다작용화제의 반응성 기와 반응시켜 형성될 수 있다.

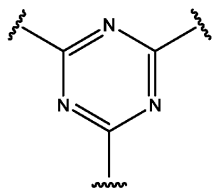
[0160] 따라서, 특정 실시양태에서, 다가 접착 촉진 부가물은 접착 촉진 부가물의 작용기와 반응성인 말단 작용기를 포함하는 z-가 다작용화제와 접착 촉진 기, 금속 리간드 및 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.

[0161] 다작용화제와의 반응에 유용한 반응성 기를 갖는 접착 촉진 부가물은 예를 들어 다작용화제의 티올 기와 반응할 수 있는 말단 알켄일 기를 갖는 화학식 (13)의 부가물과 같은 비스(설폰일)알칸올 유도된 접착 촉진 부가물을 포함한다.

[0162] 이러한 다가 접착 촉진 부가물의 제조에 사용하기에 적합한 다작용화제의 예로는 3작용화제, 즉 z가 3인 화합물을 포함한다. 적합한 3작용화제는 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2010/0010133 호에 개시된 바와 같은 트라이알릴 시아누레이트(TAC), 1,2,3-프로판트라이티올, 이소시아누레이트-함유 트라이티올을 포함하며, 상기 문헌의 인용 부분을 본원에 참고로 인용한다. 다른 유용한 다작용화제로는 미국 특허 제 4,366,307 호; 제 4,609,762 호; 및 제 5,225,472 호에 기재된 바와 같은 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터 및 폴리티올을 포함한다. 다작용화제들의 혼합물이 또한 사용될 수도 있다.

[0163] 특정 실시양태에서, 다작용화제는 구조식 $B(-V)_z$ 를 포함하며, 여기서 B는 z-가 다작용화제의 코어를 나타내고, z는 3 내지 6의 정수이고, 각각의 -V는 접착 촉진 부가물의 작용기와 반응성인 말단 기를 포함하는 잔기이다. 특정 실시양태에서, z는 3이고, z는 4이고, z는 5이며, 특정 실시양태에서, z는 6이다. 특정 실시양태에서, 다작용성 화합물은 3작용성이다. 특정 실시양태에서, 다작용성 화합물은 트라이알릴 시아누레이트(TAC)이며, 여

기서 B는 하기 구조를 갖고:



[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

[0178]

[0179]

[0180]

[0181]

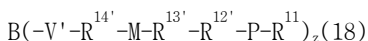
[0182]

[0183]

각각의 -V는 구조식 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 를 갖는다.

특정 실시양태에서, 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ 는 800달톤 미만, 600달톤 미만, 400달톤 미만, 특정 실시양태에서는 200달톤 미만의 분자량을 갖는다. z 가 3 이상인 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ 는 중합체 화학에 유용한 임의의 다작용화제일 수 있다. 혼합된 작용기를 갖는 다작용화제, 즉 티올기 및 비닐기 둘 다와 반응하는 잔기(전형적으로는 별도의 잔기)를 포함하는 제제도 사용할 수 있다. 다른 유용한 다작용화제는 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터, 및 각각 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 4,366,307 호, 미국 특허 제 4,609,762 호 및 미국 특허 제 5,225,472 호에 기재된 폴리티올을 포함한다. 티올기 또는 알릴기 같은 동일한 말단기를 갖는 다작용화제의 조합도 사용할 수 있다.

특정 실시양태에서, 다가 접착 촉진 부가물은 하기 화학식 (18)의 구조를 갖는다:



상기 식에서,

R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;

P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

M은 금속 리간드를 포함하고;

$R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함하고;

$R^{14'}$ 은 R^{14} 와 V의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

B는 z -가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때

z 는 3 내지 6의 정수이고;

각각의 -V는 R^{14} 와 반응성인 기를 포함하는 기이고;

각각의 -V'-은 -V와 R^{14} 의 반응으로부터 유도된다.

특정 실시양태에서, 다가 접착 촉진 부가물은 화학식 (13)의 접착 촉진 부가물과 다작용화제 $B(-V)_z$ 를 반응시켜 형성될 수 있으며, 여기서 상기 접착 촉진 부가물은 -V의 작용기와 반응성인 R^{14} 와 같은 작용기를 포함한다.

특정 실시양태에서, 다가 접착 촉진 부가물은 화학식 $B(-V)_z$ (이때, B는 z -가 다작용화제의 코어를 나타내고, z 는 3 내지 6의 정수이고, 각각의 -V는 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이다)의 다작용화제; 및 접착 촉진 기, 금속 리간드, 및 다작용화제의 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 2 반응성 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.

접착 촉진 부가물 대 다작용화제의 비율은 소정 범위의 작용성을 제공하도록 조정될 수 있다.

다가 황-함유 접착 촉진 부가물

특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 하기 화학식 (19)의 구조를 갖는 다가 황-함유 접착 촉진 부가물이다:

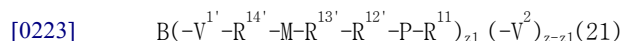
- [0184] $B(-V'-S-R^1-S-R^{14'}-M-R^{13'}-R^{12'}-P-R^{11})_z$ (19)
- [0185] 상기 식에서,
- [0186] z 는 1 내지 6의 정수이고;
- [0187] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일, C_{5-8} 헤테로사이클로알칸다이일 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -로부터 선택되며, 이때
- [0188] 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0189] 각각의 X 는 독립적으로 $-O-$, $-S-$ 및 $-NR-$ (이때 R 은 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 선택되고;
- [0190] s 는 2 내지 6의 정수이고;
- [0191] q 는 1 내지 5의 정수이고;
- [0192] r 은 2 내지 10의 정수이고;
- [0193] R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;
- [0194] P 는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;
- [0195] M 은 금속 리간드를 포함하고;
- [0196] $R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함한다.
- [0197] $R^{14'}$ 은 R^{14} 와 티올 기의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;
- [0198] B 는 z -가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때
- [0199] z 는 3 내지 6의 정수이고;
- [0200] 각각의 $-V$ 는 티올 기와 반응성인 기를 포함하는 기이고;
- [0201] 각각의 $-V'$ -은 $-V$ 와 티올 기의 반응으로부터 유도된다.
- [0202] 특정 실시양태에서, 다가 황-함유 접착 촉진 부가물은 (a) 티올 기와 반응성인 말단기를 갖는 다작용화제, (b) 다이티올, 및 (c) 티올 기와 반응성인 작용기를 갖는 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다. 반응의 특정 실시양태에서, 상기 반응 생성물은 하나 이상의 화학식 (19)의 화합물을 포함한다. 다가 황-함유 접착 촉진 부가물에서, 다작용화제의 각각 또는 일부 아암(arm)은 접착 촉진 부가물에서 종결될 수 있다. 공중합가능한 접착 촉진 부가물에서, 하나 이상의 아암은 공중합체 및/또는 경화제와 반응성이다.
- [0203] 특정 실시양태에서, 티올기와 반응성인 말단기를 갖는 다작용성 화합물은 구조식 $B(-V)_z$ 를 갖는데, 이때 z 는 3 내지 6의 정수이고, B 및 $-V$ 는 본원에 정의된 바와 같다.
- [0204] $B(-V)_z$ 의 특정 실시양태에서, 각각의 $-V$ 는 말단 알켄일기를 포함한다.
- [0205] 특정 실시양태에서, 다이티올은 하기 화학식 (20)의 구조를 갖는다:
- [0206] $HS-R^1-SH$ (20)
- [0207] 상기 식에서, 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 각각의 R^3 은 수소 및 메틸로부터 독립적으로 선택되며; 각각의 X 는 $-O-$, $-S-$ 및 $-NR-$ 로부터 독립적으로 선택되며; R 은 수소 및 메틸로부터 선택되고; s 는 2 내지 6의 정수이고; q 는 1 내지 5의 정수이며; r 은 2 내지 10의 정수이다.

- [0208] 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이다.
- [0209] 화학식 (20)의 화합물의 특정 실시양태에서, X 는 $-O-$ 및 $-S-$ 로부터 선택되고, 따라서 화학식 (20)의 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 은 $-[(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$ 또는 $-[(CH_2)_p-S]_q-(CH_2)_r-$ 이다. 특정 실시양태에서, p 및 r 은 이들 둘 다가 2인 경우와 같이 동일하다.
- [0210] 특정 실시양태에서, R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이다.
- [0211] 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이고, 특정 실시양태에서 X 는 $-O-$ 이며, 특정 실시양태에서 X 는 $-S-$ 이다.
- [0212] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 인 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이며, q 는 1이고, X 는 $-S-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, q 는 2이고, r 은 2이며, X 는 $-O-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고 q 는 1이며, X 는 $-O-$ 이다.
- [0213] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 인 특정 실시양태에서, 각각의 R^3 은 수소이고, 특정 실시양태에서는 하나 이상의 R^3 이 메틸이다.
- [0214] 화학식 (20)의 화합물의 특정 실시양태에서, 각각의 R^1 은 동일하고, 특정 실시양태에서는 하나 이상의 R^1 이 상이하다.
- [0215] 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 이들중 임의의 조합을 포함한다. 폴리티올은 저급(예를 들어, C_{1-6}) 알킬기, 저급 알콕시기 및 하이드록실기로부터 선택되는 하나 이상의 펜던트기를 가질 수 있다. 적합한 알킬 펜던트 기는 예를 들어 C_{1-6} 선형 알킬, C_{3-6} 분지된 알킬, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함한다.
- [0216] 적합한 다이티올의 다른 예는 다이머캡토다이에틸설파이드(DMDS){화학식 (20)에서, R^1 이 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 이고, p 가 2이고, r 이 2이며, q 가 1이고, X 가 $-S-$ 임}; 다이머캡토다이옥사옥탄(DMDO){화학식 (20)에서, R^1 이 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 이고, p 가 2이고, q 가 2이며, r 이 2이고, X 가 $-O-$ 임}; 및 1,5-다이머캡토-3-옥사펜탄{화학식 (20)에서, R^1 이 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ 이고, p 가 2이며, r 이 2이고, q 가 1이고, X 가 $-O-$ 임}을 포함한다. 탄소 골격 및 펜던트 알킬기(예컨대, 메틸기) 둘 다에 헤테로원자를 포함하는 다이티올을 사용할 수도 있다. 이러한 화합물은 예를 들어 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ 같은 메틸-치환된 DMDS, 및 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CHCH_3CH_2-SH$ 및 $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ 같은 다이메틸 치환된 DMDS를 포함한다.
- [0217] 다가 황-함유 접착 촉진 부가물은 향상된 표면 접착성을 유발하는 다가 접착 촉진 기에 추가적인 유연성을 부여할 수 있다. 특정 실시양태에서, 다가 황-함유 접착 촉진 부가물은 먼저 다작용화제를 황-함유 화합물과 반응시켜 황-함유 기를 갖는 다작용화제를 제공함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 이 중간체를 황-함유 기와 반응성인 작용기를 갖는 화학식 (13)의 부가물과 같은 접착 촉진 부가물과 반응시킬 수 있다. 상기 화-함유 다작용화제와 접착 촉진 부가물은 상가 모든 또는 일부 아암이 접착 촉진 부가물로 종결되도록 하는 비율로 반응할 수 있다.
- [0218] **공중합가능한 접착 촉진 부가물**
- [0219] 황-함유 중합체 골격으로 직접 중합될 수 있는 접착 촉진 부가물은 실란트 조성물과 같은 조성물의 접착성을 향상시킬 수 있다. 공중합가능한 접착 촉진 부가물은
- [0220] 표면 접착성 및 공중합체 및/또는 경화제의 말단 기와 반응성인 반응성 기를 제공하는 접착 촉진 기 및 금속 리

간드를 포함한다. 경화 반응 동안, 공중합체의 말단기와 공중합가능한 접착 촉진 부가물의 반응성 말단기의 적어도 일부가 공중합체 및/또는 경화제와 반응하고, 이에 의해 직접적으로 상기 공중합가능한 접착 촉진 부가물을 중합체 네트워크에 결합시킨다. 다른 실시양태에서, 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 상기 공중합체와 반응성인 기를 포함할 수 있다.

[0221] 따라서, 특정 실시양태에서, 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 접착 촉진 기, 금속 리간드 및 반응성 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물; 및 상기 접착 촉진 부가물의 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 z -가 다작용화제를 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함하며, 이때 상기 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 1 내지 $z-1$ 개의 말단 접착 촉진 부가물을 포함한다.

[0222] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 하기 화학식 (21)의 구조를 갖는다:



[0224] 상기 식에서,

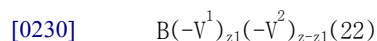
[0225] R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;

[0226] P 는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;

[0227] M 은 금속 리간드를 포함하고;

[0228] $R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함하고;

[0229] B 는 하기 화학식 (22)의 z -가 다작용화제의 코어를 나타내고,



[0231] 상기 식에서,

[0232] z 는 3 내지 6의 정수이고;

[0233] $z1$ 은 1 내지 $z-1$ 의 정수이고;

[0234] 각각의 $-V^1$ 은 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이고;

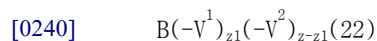
[0235] 하나 이상의 $-V^2$ 는 제 2 반응성 작용기를 포함하고;

[0236] 각각의 $R^{14'}$ 은 R^{14} 와 $-V^1$ 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

[0237] 각각의 $-V^{1'}$ 은 $-V^1$ 과 R^{14} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타낸다.

[0238] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 하기를 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다:

[0239] - 하기 화학식 (22)의 다작용화제:



[0241] [상기 식에서,

[0242] B 는 z -가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때

[0243] z 는 3 내지 6의 정수이고;

[0244] $z1$ 은 1 내지 $z-1$ 의 정수이고;

[0245] 각각의 $-V^1$ 은 제 1 반응성 작용기를 포함하는 기이고;

[0246] 하나 이상의 $-V^2$ 는 제 2 반응성 작용기를 포함한다]; 및

- [0247] - 접착 촉진 기, 금속 리간드, 및 상기 제 1 반응성 작용기와 반응성인 제 3 작용기를 포함하는 접착 촉진 부가물.
- [0248] 특정 실시양태에서, V^1 및 V^2 는 동일하고, 특정 실시양태에서, V^1 및 V^2 는 상이하다. 특정 실시양태에서, V^1 및 V^2 는 동일한 반응성 작용기를 포함하고, 특정 실시양태에서, V^1 및 V^2 는 상이한 반응성 작용기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 각각의 V^2 는 경화제, 예비중합체 또는 이들의 조합과 반응이도록 선택된다. 특정 실시양태에서, 각각의 V^2 는 조성물을 형성하는 예비중합체와 동일한 반응성 기를 포함한다.
- [0249] 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 경화제 및/또는 공중합체와 반응성인 2 내지 5개의 기 같은 경화제 또는 공중합체와 반응성인 적어도 일부 기들을 포함한다.
- [0250] **공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물**
- [0251] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물일 수 있다. 공중합가능한 황-함유 접착 촉진제는 미국 특허 출원 제 13/529,183 호에 개시되어 있다. 이러한 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물은 다작용성 코어에 결합된 황-함유 기를 함유하며, 여기서 상기 황-함유 기의 적어도 일부는 경화제 또는 예비중합체와 반응성인 기로 종결되고, 다른 기들은 접착 촉진 부가물로 종결된다.
- [0252] 본원의 실시양태는 미국 특허 출원 제 13/529,183 호에 개시되어 있는 것들과 유사한 공중합가능한 접착 촉진제를 포함하며, 여기서 본원의 접착 촉진 부가물은 본원에 개시된 접착 촉진 부가물의 적어도 일부 또는 전부를 대체한다.
- [0253] 따라서, 특정 실시양태에서, 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물은 다이티올; 티올 기와 반응성인 작용기를 포함하는 다작용화제; 및 접착 촉진 기, 금속 리간드 및 티올 기와 반응성인 기를 포함하는 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 다이티올을 제외한 화합물들은 황-함유 기를 상기 부가물 내로 도입시키는 데 사용될 수 있다.
- [0254] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물은 하기 화학식 (23)의 구조를 갖는다:
- [0255]
$$B(-V'-S-R^1-S-R^{14'}-M-R^{13'}-R^{12'}-P-R^{11})_{z1}(-V'-S-R^1-SH)_{z-z1}(23)$$
- [0256] 상기 식에서,
- [0257] 각각의 R^1 은 독립적으로 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 선택되며, 이때
- [0258] 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0259] 각각의 X는 독립적으로 -O-, -S- 및 -NR-(이때 R은 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 선택되고;
- [0260] s는 2 내지 6의 정수이고;
- [0261] q는 1 내지 5의 정수이고;
- [0262] r은 2 내지 10의 정수이고;
- [0263] R^{11} 은 접착 촉진 기를 포함하고;
- [0264] P는 접착 촉진제의 코어를 포함하고;
- [0265] M은 금속 리간드를 포함하고;
- [0266] $R^{12'}$ 및 $R^{13'}$ 은 접착 촉진제 $R^{11}-P-R^{12}$ 및 금속 킬레이트화제 $R^{13}-M-R^{14}$ 의 R^{12} 와 R^{13} 의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내며, 이때 R^{12} 및 R^{13} 은 상호 반응성 작용기를 포함하고, R^{14} 는 반응성 작용기를 포함한다.
- [0267] $R^{14'}$ 은 R^{14} 와 티올 기의 반응으로부터 유도된 잔기를 나타내고;

- [0268] B는 z -가 다작용화제 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내며, 이때
- [0269] z 는 3 내지 6의 정수이고;
- [0270] $z1$ 은 1 내지 $z-1$ 의 정수이고;
- [0271] 각각의 $-V$ 는 티올 기와 반응성인 기를 포함하는 기이고;
- [0272] 각각의 $-V'$ -은 $-V$ 와 티올 기의 반응으로부터 유도된다.
- [0273] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물은 다이티올; 티올 기와 반응성인 작용기를 포함하는 다작용화제; 및 티올 기와 반응성인 작용기를 포함하는 청구항 제1항의 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.
- [0274] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공된 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 예를 들어 티올-중결된 폴리티오에터 및 티올-중결된 폴리설파이드를 비롯한 티올-중결된 황-함유 중합체 등의 황-함유 중합체의 골격에 공중합될 수 있다.
- [0275] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 티올-중결된 폴리티오에터 중합체에 공중합될 수 있다. 티올-작용성 폴리티오에터의 예는 예를 들어 미국 특허 제 6,172,179 호에 개시되어 있다. 특정 실시양태에서, 티올-작용성 폴리티오에터는 캘리포니아주 실마의 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드(PRC-DeSoto International Inc.)로부터 입수가 가능한 퍼마폴(Permapol®) P3.1E를 포함한다.
- [0276] 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 폴리설파이드 중합체에 공중합될 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리설파이드 중합체는 예를 들어 미국 특허 제 4,623,711 호에 개시되어 있는 임의의 중합체들일 수 있다.
- [0277] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물은 하나 이상의 말단 접착 촉진 부가물 및 2개 이상의 말단 티올 기를 포함한다. 하나 이상의 접착 촉진 부가물은 표면 및/또는 제형의 일부인 제형의 다른 구성요소에 접착성을 제공하고, 말단 티올-기는 경화제와 반응하여 중합체 네트워크를 형성한다. 따라서, 화학식 (21) 및 (23)의 화합물에서, $z2$ 는 2 이상이고, 특정 실시양태에서, $z2$ 는 2, 3, 4이고, 특정 실시양태에서, $z2$ 는 5이다. 화학식 (21) 및 (23)의 특정 실시양태에서, $z1$ 은 1, 2, 3이고, 특정 실시양태에서, $z1$ 은 4이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (21) 및 (17)의 화합물은 z 가 3이 되도록 하는 3가이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (21) 및 (23)의 화합물은 z 가 4가 되는 4가 이고, 특정 실시양태에서, 화학식 (21) 및 (17)의 화합물 z 가 5이고, 특정 실시양태에서, z 는 6이도록 하는 3가이다.
- [0278] 화학식 (21) 및 (23)의 특정 실시양태에서, R^1 은 C_{2-6} 알칸다일 및 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -로부터 선택된다.
- [0279] 화학식 (21) 및 (23)의 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -이고, 특정 실시양태에서 X 는 $-O-$ 이고, 특정 실시양태에서, X 는 $-S-$ 이다.
- [0280] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -인 화학식 (21) 및 (23)의 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-S-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, q 는 2이고, r 은 2이고, X 는 $-O-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-O-$ 이다.
- [0281] R^1 이 $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -인 화학식 (21) 및 (23)의 특정 실시양태에서, 각각의 R^3 은 수소이고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^3 은 메틸이다.
- [0282] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 각각의 R^1 은 동일하고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^1 은 상이하다.
- [0283] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 화합물 A의 티올 기와 반응성인 말단 기는 알켄일 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 마이클 수용체 기, 및 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예를 들어 $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OSO_2CH_3$ (메실레이트), $-OSO_2-C_6H_4-CH_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기로부터 선택된다. 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 화합물 A의 티올 기와 반응성인 말단 기는 알켄일 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 마이클 수용체 기이고, 특정 실시양태에서는, 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기

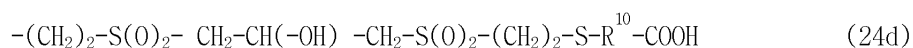
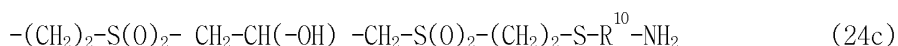
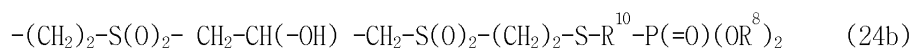
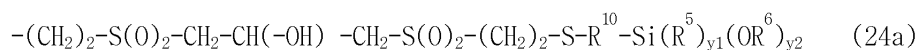
예를 들어 -Cl, -Br, -I, -OSO₂CH₃(메실레이트), -OSO₂-C₆H₄-CH₃(토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기이다.

[0284] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 접착력을 촉진시키는 말단 기는 폴리알콕시실릴, 포스포네이트, 아민, 카복실산 및 포스포산으로부터 선택된다. 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 접착력을 촉진시키는 말단 기는 폴리알콕시실릴 기, 포스포네이트 기, 아민 기, 카복실산 기이고, 특정 실시양태에서는, 포스포산 기이다.

[0285] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 금속 리간드는 본원에 개시된 임의의 것들로부터 선택된다.

[0286] 특정 실시양태에서, -V는 티올 기와 반응성인 말단 기를 포함하는 잔기이다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, -V는 -R¹⁰-CH=CH₂이며, 이때 R¹⁰은 C₁₋₆ 알칸다이일, 치환된 C₁₋₆ 알칸다이일, C₁₋₆ 헤테로알칸다이일 및 치환된 C₁₋₆ 헤테로알칸다이일로부터 선택된다. 그러나, -V의 구조는 제한되지 않는다. 특정 실시양태에서, 각각의 -V는 동일할 수 있고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 -V는 상이할 수 있다.

[0287] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 각각의 접착 촉진 부가물 기는 동일하고, 하기 화학식 (24a), 화학식 (24b), 화학식 (24c) 및 화학식 (24d)로부터 선택된다:



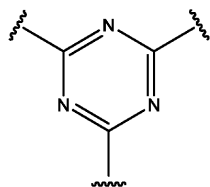
[0288]

[0289] 상기 식에서,

[0290] 각각의 R¹⁰은 C₂₋₈ 알칸다이일이고, y₁은 0, 1 및 2로부터 선택되고, y₂는 1, 2 및 3으로부터 선택되며, y₁과 y₂의 합은 3이고, 각각의 R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C₁₋₄ 알킬로부터 선택되고, R⁸은 수소 및 C₁₋₄ 알킬로부터 선택된다.

[0291] 화학식 (21) 및 (23)의 화합물의 특정 실시양태에서, 각각의 -A'은 동일하고, 화학식 (24a)의 잔기, 화학식 (24b)의 잔기, 화학식 (24c)의 잔기이고, 특정 실시양태에서는, 화학식 (24d)의 잔기이다.

[0292] 화학식 (21) 및 (23)의 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물에서, B는 z-가 다작용성 화합물 B(-V)_z를 나타내고, 여기서 z는 3 내지 6의 정수이다. 특정 실시양태에서, z는 3이고, z는 4이고, z는 5이고, 특정 실시양태에서, z는 6이다. 특정 실시양태에서, 다작용성 화합물은 3작용성이다. 특정 실시양태에서, 다작용성 화합물은 트라이알릴 시아누레이트(TAC)이고, 여기서 B는 하기 구조식을 갖고:



[0293] ;

[0294] 각각의 -V는 구조식 -O-CH₂-CH=CH₂을 갖는다.

- [0295] 특정 실시양태에서, 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ 는 800달톤 미만, 600달톤 미만, 400달톤 미만, 특정 실시양태에서 200달톤 미만의 분자량을 갖는다. z 가 3 이상인 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ 는 중합체 화학에 유용한 임의의 다작용화제일 수 있다. 혼합된 작용성을 갖는 다작용화제, 즉 티올기 및 비닐기 둘 다와 반응하는 잔기(전형적으로 별도의 잔기)를 포함하는 제제도 사용할 수 있다. 다른 유용한 다작용화제는 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터, 및 각각 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 4,366,307 호, 미국 특허 제 4,609,762 호 및 미국 특허 제 5,225,472 호에 기재된 폴리티올을 포함한다. 티올기 또는 알릴기 같은 동일한 말단기를 갖는 다작용화제의 조합도 사용할 수 있다.
- [0296] 특정 실시양태에서, 각각의 $-V$ 는 예를 들어 알켄일 기, 에폭시 기, 마이클 수용체 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예컨대 $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OSO_2CH_3$ (메실레이트), $-OSO_2-C_6H_4-CH_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기와 같은 티올 기와 반응성인 말단 기를 포함하는 잔기이다. 특정 실시양태에서, 각각의 $-V$ 는 동일하고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 $-V$ 는 상이하다. 특정 실시양태에서, $-V$ 는 C_{3-8} 알켄-1-일 및 C_{3-8} 헤테로알켄-1-일로부터 선택되며, 여기서 상기 하나 이상의 헤테로 기는 $-O-$ 및 $-S-$ 로부터 선택된다.
- [0297] 각각의 $-V'$ 은 잔기 $-V$ 와 티올 기의 반응에 의해 형성되는 잔기를 나타낸다. 특정 실시양태에서, $-V$ 는 C_{3-8} 알켄-1-일 및 C_{3-8} 헤테로알켄-1-일로부터 선택되는 말단 알켄일 기를 포함하고, V' 은 C_{3-8} 알칸다이일 및 C_{3-8} 헤테로알칸다이일로부터 선택된다.
- [0298] 특정 실시양태에서, 티올 기와 반응성인 말단 기를 갖는 다작용화제는 구조식 $B(-V)_z$ 를 가지며, 여기서 z 는 3 내지 6의 정수이고, B 및 V 는 본원에 정의된 바와 같다.
- [0299] $B(-V)_z$ 의 특정 실시양태에서, 각각의 $-V$ 는 말단 알켄일 기를 포함한다.
- [0300] 특정 실시양태에서, 화학식 (23)의 공중합가능한 황-함유 접착 촉진제는 (a) 티올 기와 반응성인 말단 기를 갖는 다작용화제; (b) 다이티올; 및 (c) 티올 기와 반응성인 작용기를 갖는 접착 촉진 부가물의 반응 생성물을 포함한다. 상기 반응의 특정 실시양태에서, 반응 생성물은 하나 이상의 화학식 (23)의 화합물을 포함한다. 상기 다작용화제 및 접착 촉진 부가물은 예를 들어 본원에 개시된 임의의 것들일 수 있고, 상기 다이티올은 하기 화학식 (20)의 다이티올일 수 있다.
- [0301] 특정 실시양태에서, 다이티올은 하기 화학식 (20)의 구조를 갖는다:
- [0302] $HS-R^1-SH$ (20)
- [0303] 상기 식에서,
- [0304] 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
- [0305] 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0306] 각각의 X 는 독립적으로 $-O-$, $-S-$ 및 $-NR-$ 로부터 선택되고, 이때 R 은 수소 및 메틸로부터 선택되고;
- [0307] s 는 2 내지 6의 정수이고;
- [0308] q 는 1 내지 5의 정수이고;
- [0309] r 은 2 내지 10의 정수이다.
- [0310] 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 이다.
- [0311] 화학식 (20)의 화합물의 특정 실시양태에서, X 는 $-O-$ 및 $-S-$ 로부터 선택되고, 따라서 화학식 (20)의 $-[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ 는 $-[-(CH_2)_p-O-]_q-(CH_2)_r-$ 또는 $-[-(CH_2)_p-S-]_q-(CH_2)_r-$ 이다. 특정 실시양태에서, p 및 r 은 동일하고, 예를 들어 p 및 r 은 둘 다 2이다.

- [0312] 특정 실시양태에서, R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일 및 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -로부터 선택된다.
- [0313] 특정 실시양태에서, R^1 은 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -, 특정 실시양태에서 X 는 $-O-$, 특정 실시양태에서, X 는 $-S-$ 이다.
- [0314] R^1 이 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -인 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-S-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, q 는 2이고, r 은 2이고, X 는 $-O-$ 이고; 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-O-$ 이다.
- [0315] R^1 이 $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ -인 특정 실시양태에서, 각각의 R^3 은 수소이고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^3 은 메틸이다.
- [0316] 화학식 (20)의 화합물의 특정 실시양태에서, 각각의 R^1 은 동일하고, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R^1 은 상이하다.
- [0317] 적합한 다이티올의 예는 예를 들어 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 이들의 임의의 조합을 포함한다. 폴리티올은 저급(예컨대, C_{1-6}) 알킬 기, 저급 알콕시 기 및 하이드록실 기로부터 선택되는 하나 이상의 펜던트 기를 가질 수 있다. 적합한 알킬 펜던트 기는 예를 들어 C_{1-6} 선형 알킬, C_{1-6} 분지형 알킬, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함한다.
- [0318] 적합한 다이티올의 다른 예는 다이머캡토다이에틸설파이드(DMDS)(화학식 (20)에서, R^1 은 $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ -이고, 이때 p 는 2, r 은 2, q 는 1, X 는 $-S-$ 임); 다이머캡토다이옥사옥탄(DMDO)(화학식 (20)에서, R^1 은 $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ -이고, 이때 p 는 2, q 는 2, r 은 2, X 는 $-O-$ 임); 및 1,5-다이머캡토-3-옥사펜탄(화학식 (20)에서, R^1 은 $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ -이고, 이때 p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-O-$ 임)을 포함한다. 탄소 골격 중의 헤테로원자 및 펜던트 알킬 기 예를 들어 메틸 기를 모두 포함하는 다이티올을 사용할 수도 있다. 이러한 화합물은 예를 들어 메틸-치환된 DMDS 예컨대 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ 및 다이메틸 치환된 DMDS, 예컨대 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CHCH_3CH_2-SH$ 및 $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ 를 포함한다.
- [0319] 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물을 제조하는 반응의 특정 실시양태에서는, 다작용화제와 다이티올을 반응시켜 티올-종결된 중간체를 형성시킬 수 있다. 반응물의 몰비는 적절하게 선택된다. 예를 들어 TAC 같은 삼작용성 화합물 1몰을 DMDO 같은 다이티올 3몰과 반응시켜 삼작용성의 티올-종결된 중간체를 제공할 수 있다. 삼작용성의 티올-종결된 중간체를, 티올기와 반응성인 기 및 접착을 촉진하는 기를 포함하는 화합물과 후속 반응시킬 수 있다. 티올기와 반응성인 기 및 접착을 촉진하는 기를 포함하는 화합물과 중간체의 몰비는 목적하는 평균 황-함유 접착 촉진 부가물 작용화도를 갖는 다작용성 화합물을 제공하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 약 1의 평균 접착 촉진제 작용화도를 수득하기 위하여, 다작용성 중간체 약 1몰을, 티올기와 반응성인 말단기 및 접착을 촉진하는 말단기를 포함하는 화합물 약 1몰과 반응시킨다.
- [0320] 본원에 의해 제공되는 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물에서는, 화합물이 접착을 촉진하는 말단기 하나 이상 및 경화제와 반응할 수 있는 말단 기 예를 들어 말단 티올기 둘 이상을 포함함으로써 중합체 망상조직의 골격 내로 혼입되도록, 예를 들어 공중합되도록 하고자 한다. 특정 실시양태에서, 황-함유 화합물은 평균적으로 분자 1개당 하나의 접착 촉진 기, 특정 실시양태에서는 분자 1개당 평균 2개의 접착 촉진 기를 포함한다.
- [0321] 특정 실시양태에서, 공중합가능한 황-함유 접착 촉진 부가물은 트라이알릴시아누레이드, DMDO 및 본원에 제공된 접착 촉진 부가물을 포함하는 반응물들의 반응 생성물을 포함한다.
- [0322] **조성물**
- [0323] 본원에 의해 제공되는 황-함유 접착 촉진 부가물은 항공우주 산업에 유용한 실란트로서 배합되는 조성물 같은

중합체 조성물에 사용될 수 있다.

- [0324] 화학식 (13), 화학식 (18), 화학식 (19), 화학식 (21), 화학식 (23) 또는 이들의 임의의 조합으로 표시되는 것들과 같은 접착 촉진 부가물은 조성물에 접착 촉진 첨가제로서 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 접착 촉진 부가물은 예를 들어 1 중량% 내지 50 중량%, 5 중량% 내지 30 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%의 조성물을 포함한다.
- [0325] 접착 촉진 부가물이 화학식 (21) 및 (23)으로 표시되는 것들과 같이 공중합가능한 다른 실시양태에서, 상기 공중합가능한 접착 촉진 부가물을 적합한 화학을 갖는 공중합체 및/또는 경화제와 함께 포함시켜 상기 공중합가능한 접착 촉진 부가물을 경화 중합체 내로 혼입시킨다.
- [0326] 조성물은 또한 본원에 제공된 하나 이상의 접착 촉진 부가물 및/또는 공중합가능한 접착 촉진 부가물의 조합을 함유할 수 있다.
- [0327] 항공우주 실란트 적용에 있어서, 조성물은 황-함유 중합체를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 황-함유 예비중합체는 티올-중결된 폴리티오에터 예비중합체, 티올-중결된 폴리설파이드 예비중합체, 티올-중결된 황-함유 폴리포말 예비중합체 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는 티올-중결된 황-함유 예비중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 황-함유 예비중합체는 티올-중결된 폴리티오에터 예비중합체를 포함한다.
- [0328] 특정 실시양태에서, 티올-중결된 황-함유 중합체는 티올-중결된 폴리티오에터를 포함한다. 티올-중결된 폴리티오에터는 상이한 폴리티오에터의 혼합물을 포함할 수 있고, 폴리티오에터는 동일하거나 상이한 티올기의 작용화도를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 티올-중결된 폴리티오에터는 2 내지 6, 2 내지 4, 2 내지 3, 특정 실시양태에서는 2.05 내지 2.8의 평균 작용화도를 갖는다. 예를 들어, 티올-중결된 폴리티오에터는 이작용성 황-함유 중합체, 삼작용성 황-함유 중합체 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0329] 티올-작용성 폴리티오에터의 예는 예를 들어 미국 특허 제 6,172,179 호에 개시되어 있다. 특정 실시양태에서, 티올-작용성 폴리티오에터는 피알시-테소토 인티내쇼날 인코포레이티드(캘리포니아주 실마)에서 시판중인 퍼마폴® P3.1E를 포함한다.
- [0330] 특정 실시양태에서, 티올-중결된 폴리티오에터는 (a) 하기 화학식 (25)의 구조를 포함하는 골격을 포함한다:
- [0331]
$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n- \quad (25)$$
- [0332] 상기 식에서, (i) 각각의 R^1 은 C_{2-10} n-알칸다이일기, C_{3-6} 분지된 알칸다이일기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일기, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일기, 헤테로환형 기, $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ 기, 및 하나 이상의 $-CH_2-$ 단위가 메틸기로 치환된 $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ 기로부터 독립적으로 선택되고; (ii) 각각의 R^2 는 C_{2-10} n-알칸다이일기, C_{3-6} 분지된 알칸다이일기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일기, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일기, 헤테로환형 기, 및 $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ 기로부터 독립적으로 선택되며; (iii) 각각의 X는 O, S 및 -NR- 기(여기에서, R은 수소 및 메틸기로부터 선택됨)로부터 독립적으로 선택되고; (iv) m은 0 내지 50이고; (v) n은 1 내지 60의 정수이고; (vi) p는 2 내지 6의 정수이며; (vii) q는 1 내지 5의 정수이고; (viii) r은 2 내지 10의 정수이다.
- [0333] 특정 실시양태에서, 티올-중결된 폴리티오에터는 하기 화학식 (26a)의 티올-중결된 폴리티오에터, 하기 화학식 (26b)의 티올-중결된 폴리티오에터 및 이들의 조합으로부터 선택된다:
- [0334]
$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-SH \quad (26a)$$
- [0335]
$$\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_2B \quad (26b)$$
- [0336] 상기 식에서,
- [0337] 각각의 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 독립적으로 선택되고; 이때
- [0338] s는 2 내지 6의 정수이고;

- [0339] q 는 1 내지 5의 정수이고;
- [0340] r 은 2 내지 10의 정수이며;
- [0341] 각각의 R^3 은 수소 및 메틸로부터 독립적으로 선택되고;
- [0342] 각각의 X 는 O, S 및 $-NR-$ (여기에서, R 은 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 독립적으로 선택되고;
- [0343] 각각의 R^2 는 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이일, 및 $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$ 로부터 독립적으로 선택되며; 이때 s , q , r , R^3 및 X 는 전술한 바와 같고;
- [0344] m 은 0 내지 50의 정수이고;
- [0345] n 은 1 내지 60의 정수이고;
- [0346] p 는 2 내지 6의 정수이며;
- [0347] B 는 z 개의 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ 의 코어를 나타내고; 이때
- [0348] z 는 3 내지 6의 정수이며; 각각의 $-V$ 는, 티올기와 반응성인 말단기를 포함하는 잔기이며;
- [0349] 각각의 $-V'$ -은, 각각의 $-V$ 와 티올기의 반응에 의해 형성된 잔기를 나타낸다.
- [0350] 특정 실시양태에서, 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 R^1 은 $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ 이고, p 는 2이고, X 는 $-O-$ 이며, q 는 2이고, r 은 2이고, R^2 는 에탄다이일이며, m 은 2이고, n 은 9이다.
- [0351] 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 특정 실시양태에서, R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일 및 $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ 로부터 선택된다.
- [0352] 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 특정 실시양태에서, R^1 은 $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ 이고, 특정 실시양태에서 X 는 $-O-$ 이고, 특정 실시양태에서 X 는 $-S-$ 이다.
- [0353] R^1 이 $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ 인 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 특정 실시양태에서, p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-S-$ 이며; 특정 실시양태에서 p 는 2이고, q 는 2이고, r 은 2이고, X 는 $-O-$ 이며; 특정 실시양태에서 p 는 2이고, r 은 2이고, q 는 1이고, X 는 $-O-$ 이다.
- [0354] R^1 이 $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ 인 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 특정 실시양태에서, 각각의 R^3 은 수소이고, 특정 실시양태에서는 하나 이상의 R^3 이 메틸이다.
- [0355] 화학식 (26a) 및 화학식 (26b)의 특정 실시양태에서, 각각의 R^1 은 동일하고, 특정 실시양태에서는 하나 이상의 R^1 이 상이하다.
- [0356] 다양한 방법을 이용하여 이러한 폴리티오에터를 제조할 수 있다. 본원에 개시된 조성물에 사용하기 적합한 티올-작용성 폴리티오에터 및 이들의 제조 방법의 예는 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 6,172,179 호(제 2 칼럼 29행 내지 제 4 칼럼 22행; 제 6 칼럼 39행 내지 제 10 칼럼 50행; 및 제 11 칼럼 65 행 내지 제 12 칼럼 22행)에 기재되어 있다. 이러한 티올-작용성 폴리티오에터는 이작용성(즉, 2개의 티올 말단기를 갖는 선형 중합체) 또는 다작용성(즉, 3개 이상의 티올 말단기를 갖는 분지된 중합체)일 수 있다. 적합한 티올-작용성 폴리티오에터는 예를 들어 피알씨-데소토 인터내셔널 인코포레이티드(캐나다 실마)에서 퍼마폴® P3.1E로서 시판되고 있다.
- [0357] 다이비닐 에터 또는 다이비닐 에터의 혼합물을 과량의 다이티올 또는 다이티올의 혼합물과 반응시킴으로써, 적합한 티올-작용성 폴리티오에터를 생성시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 티올-작용성 폴리티오에터를 제조하는데 사용하기 적합한 다이티올은 화학식 (20)의 다이티올, 본원에 개시된 다른 다이티올 또는 본원에 개시된 임의의 다이티올의 조합을 포함한다.

- [0358] 적합한 다이비닐 에터는 예를 들어 하기 화학식 (27)의 다이비닐 에터를 포함한다:
- [0359] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(-\text{R}^2-\text{O}-)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ (27)
- [0360] 상기 식에서, 화학식 (27)의 R^2 는 C_{2-6} n-알칸다이일기, C_{3-6} 분지된 알칸다이일기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일기, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일기, 및 $[-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-]_q-(\text{CH}_2)_r$ -로부터 선택되며; p는 2 내지 6의 정수이고; q는 1 내지 5의 정수이고; r은 2 내지 10의 정수이다.
- [0361] 화학식 (27)의 다이비닐 에터의 특정 실시양태에서, R^2 는 C_{2-6} n-알칸다이일기, C_{3-6} 분지된 알칸다이일기, C_{6-8} 사이클로알칸다이일기, C_{6-10} 알칸사이클로알칸다이일기, 및 특정 실시양태에서 $[-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-]_q-(\text{CH}_2)_r$ -이다.
- [0362] 적합한 다이비닐 에터는 예컨대 1 내지 4개의 옥시알칸다이일기 같은 하나 이상의 옥시알칸다이일기를 갖는 화합물, 즉 화학식 (27)의 m이 1 내지 4의 정수인 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 화학식 (27)의 m은 2 내지 4의 정수이다. 분자 1개당 옥시알칸다이일 단위의 수의 비-정수 평균값에 의해 특징지어지는 시판중인 다이비닐 에터 혼합물을 사용할 수도 있다. 따라서, 화학식 (27)의 m은 0 내지 10.0, 예컨대 1.0 내지 10.0, 1.0 내지 4.0 또는 2.0 내지 4.0의 유리수 값을 취할 수 있다.
- [0363] 적합한 다이비닐 에터의 예는 예를 들어 다이비닐 에터, 에틸렌 글라이콜 다이비닐 에터(EG-DVE)(화학식 (27)에서 R^2 가 에탄다이일이고, m이 1임), 부탄다이올 다이비닐 에터(BD-DVE)(화학식 (27)의 R^2 가 부탄다이일이고, m이 1임), 헥산다이올 다이비닐 에터(HD-DVE)(화학식 (27)의 R^2 가 헥산다이일이고, m이 1임), 다이에틸렌 글라이콜 다이비닐 에터(DEG-DVE)(화학식 (27)의 R^2 가 에탄다이일이고, m이 2임), 트라이에틸렌 글라이콜 다이비닐 에터(화학식 (27)의 R^2 가 에탄다이일이고, m이 3임), 테트라에틸렌 글라이콜 다이비닐 에터(화학식 (27)의 R^2 가 에탄다이일이고, m이 4임), 사이클로헥산다이메탄올 다이비닐 에터, 폴리테트라하이드로푸릴 다이비닐 에터; 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터 같은 트라이비닐 에터 단량체; 펜타에리트리톨 테트라비닐 에터 같은 사작용성 에터 단량체; 및 이러한 폴리비닐 에터 단량체중 둘 이상의 조합을 포함한다. 폴리비닐 에터는 알킬기, 하이드록실기, 알콕시기 및 아민기로부터 선택되는 하나 이상의 펜던트 기를 가질 수 있다.
- [0364] 특정 실시양태에서, 화학식 (27)의 R^2 가 C_{3-6} 분지된 알칸다이일인 다이비닐 에터는, 폴리하이드록시 화합물을 아세틸렌과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이 유형의 다이비닐 에터의 예는 화학식 (27)의 R^2 가 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 같은 알킬-치환된 메탄다이일기인 화합물[예를 들어, 플루리올(Pluriol)®E-200 다이비닐 에터 같은 플루리올® 블렌드(바스프 코포레이션, 뉴저지 파시파니), 이 경우 화학식 (27)의 R^2 는 에탄다이일이고 m은 3.8임] 또는 알킬-치환된 에탄다이일(예를 들어, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$)인 화합물[예컨대, DPE-2 및 DPE-3을 비롯한 DPE 중합체 블렌드(인터내셔널 스페셜티 프로덕츠, 뉴저지 웨인)]을 포함한다.
- [0365] 다른 유용한 다이비닐 에터는 화학식 (27)의 R^2 가 평균 약 3개의 단량체 단위를 갖는 것과 같은 폴리테트라하이드로푸릴(폴리-THF) 또는 폴리옥시알칸다이일인 화합물을 포함한다.
- [0366] 둘 이상의 유형의 화학식 (27)의 폴리비닐 에터 단량체를 사용할 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서는, 화학식 (27)의 다이티올 두 가지와 화학식 (27)의 폴리비닐 에터 단량체 하나, 화학식 (27)의 다이티올 하나와 화학식 (27)의 폴리비닐 에터 단량체 두 가지, 화학식 (27)의 다이티올 두 가지와 화학식 (27)의 다이비닐 에터 단량체 두 가지, 및 두 가지보다 많은 하나 또는 두 화학식의 화합물을 사용하여 다양한 티올-작용성 폴리티오에터를 생성시킬 수 있다.
- [0367] 특정 실시양태에서, 폴리비닐 에터 단량체는 티올-작용성 폴리티오에터를 제조하는데 사용되는 반응물의 20 내지 50몰%, 특정 실시양태에서는 30 내지 50몰%를 구성한다.
- [0368] 본원에 의해 제공되는 특정 실시양태에서는, 말단 티올기를 생성시키도록 다이티올과 다이비닐 에터의 상대적인 양을 선택한다. 따라서, 화학식 (27)의 다이티올 또는 둘 이상의 상이한 화학식 (27)의 다이티올의 혼합물을 화학식 (27)의 다이비닐 에터 또는 둘 이상의 상이한 화학식 (27)의 다이비닐 에터의 혼합물과, 티올기 대 비닐기의 몰비가 1:1보다 크도록(예를 들어 1.1 내지 2.0:1.0) 하는 상대적인 양으로 반응시킨다.

- [0369] 다이티올 화합물과 다이비닐 에터 화합물 사이의 반응은 자유 라디칼 촉매에 의해 촉진될 수 있다. 적합한 자유 라디칼 촉매는 예를 들어 아조 화합물, 예컨대 아조비스나이트릴[예: 아조(비스)이소부티로나이트릴(AIBN)]; 벤조일 퍼옥사이드 및 3급-부틸 퍼옥사이드 같은 유기 과산화물; 및 과산화수소 같은 무기 과산화물을 포함한다. 촉매는 자유-라디칼 촉매, 이온성 촉매 또는 자외선일 수 있다. 특정 실시양태에서, 촉매는 산성 또는 염기성 화합물을 포함하지 않으며, 분해시 산성 또는 염기성 화합물을 생성시키지 않는다. 자유-라디칼 촉매의 예는 바조(Vazo)®-57[듀퐁(Du Pont)], 바조®-64(듀퐁), 바조®-67(듀퐁), V-70®[웨이코 스페셜티 케미칼즈(Wako Specialty Chemicals)] 및 V-65B®(웨이코 스페셜티 케미칼즈) 같은 아조-유형의 촉매를 포함한다. 다른 자유-라디칼 촉매의 예는 3급-부틸 퍼옥사이드 같은 알킬 퍼옥사이드이다. 양이온성 광 개시 잔기의 존재 또는 부재하에서 자외선으로 조사함으로써도 반응을 수행할 수 있다.
- [0370] 본원에 의해 제공되는 티올-작용성 폴리티오에터는, 하나 이상의 화학식 (20)의 화합물과 하나 이상의 화학식 (27)의 화합물을 합친 다음 적절한 촉매를 첨가하고, 30℃ 내지 120℃, 예컨대 70℃ 내지 90℃에서 2 내지 24시간동안, 예컨대 2 내지 6시간동안 반응을 수행함으로써 제조될 수 있다.
- [0371] 본원에 개시된 바와 같이, 티올-중결된 폴리티오에터는 다작용성 폴리티오에터를 포함할 수 있다. 즉, 2.0보다 큰 평균 작용화도를 가질 수 있다. 적합한 다작용성 티올-중결된 폴리티오에터는 예를 들어 하기 화학식 (28)의 구조를 갖는 것을 포함한다:
- [0372] $B(-A-SH)_z(28)$
- [0373] 상기 식에서, (i) A는 화학식 (28)의 구조를 포함하고, (ii) B는 다작용화제의 z가 잔기이며, (iii) z는 2.0보다 큰 평균 값, 특정 실시양태에서는 2 내지 3의 값, 2 내지 4의 값, 3 내지 6의 값을 갖고, 특정 실시양태에서는 3 내지 6의 정수이다.
- [0374] 이러한 다작용성 티올-작용성 중합체를 제조하는데 적합한 다작용화제는 삼작용화제, 즉 z가 3인 화합물을 포함한다. 적합한 삼작용화제는 예를 들어 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 공보 제 2010/0010133 호의 단락 [0102] 내지 [0105]에 개시되어 있는 바와 같이 트라이알릴 사이아누레이드(TAC), 1,2,3-프로판트라이티올, 이소사이아누레이드-함유 트라이티올 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 유용한 다작용화제는 트라이메틸올프로판 트라이비닐 에터, 및 미국 특허 제 4,366,307 호, 제 4,609,762 호 및 제 5,225,472 호에 기재되어 있는 폴리티올을 포함한다. 다작용화제의 혼합물도 사용할 수 있다.
- [0375] 그 결과, 본원에 의해 제공되는 실시양태에 사용하기 적합한 티올-작용성 폴리티오에터는 폭 넓은 평균 작용화도를 가질 수 있다. 예를 들어, 삼작용화제는 2.05 내지 3.0, 예컨대 2.1 내지 2.6의 평균 작용화도를 제공할 수 있다. 사작용성 또는 더 높은 작용성의 다작용화제를 사용함으로써 더 폭 넓은 평균 작용화도를 획득할 수 있다. 작용화도는 당 업자가 알게 되는 바와 같이 화학량론 같은 인자에 의해서도 영향을 받을 수 있다.
- [0376] 2.0보다 큰 작용화도를 갖는 티올-작용성 폴리티오에터는 미국 특허 공보 제 2010/0010133 호에 기재되어 있는 이작용성 티올-작용성 폴리티오에터와 유사한 방식을 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서는, (i) 본원에 기재된 다이티올 하나 이상을 (ii) 본원에 기재된 다이비닐 에터 하나 이상 및 (iii) 다작용화제 하나 이상과 합침으로써 폴리티오에터를 제조할 수 있다. 이어, 혼합물을 임의적으로는 적합한 촉매의 존재하에서 반응시켜, 2.0보다 큰 작용화도를 갖는 티올-작용성 폴리티오에터를 제공할 수 있다.
- [0377] 따라서, 특정 실시양태에서, 티올-중결된 폴리티오에터는 (a) 하기 화학식 (20)의 다이티올 및 (b) 하기 화학식 (27)의 다이비닐 에터를 포함하는 반응물의 반응 생성물을 포함한다:
- [0378] $HS-R^1-SH \quad (20)$
- [0379] $CH_2=CH-O-[-R^2-O-]_m-CH=CH_2(27)$
- [0380] 상기 식에서, 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 각각의 R^3 은 수소 및 메틸로부터 독립적으로 선택되며; 각각의 X는 -O-, -S-, -NH- 및 -NR-로부터 독립적으로 선택되며; R은 수소 및 메틸로부터 선택되고; s는 2 내지 6의 정수이고; q는 1 내지 5의 정수이며; r은 2 내지 10의 정수이고; 각각의 R^2 은 C_{1-10} 알칸다이일, C_{6-8}

사이클로알칸다이드일, C_{6-14} 알칸사이클로알칸다이드일, 및 $-[(-CHR^3)_s-O]_q-(-CHR^3)_r-$ 로부터 독립적으로 선택되며; 이때 s , q , r , R^3 및 X 는 전술한 바와 같고; m 은 0 내지 50의 정수이고; n 은 1 내지 60의 정수이며; p 는 2 내지 6의 정수이다.

- [0381] 또한, 특정 실시양태에서, 반응물은 (c) 다작용성 화합물 $B(-V)_z$ (여기에서, B , $-V$ 및 z 는 본원에 정의된 바와 같음) 같은 다작용성 화합물을 포함한다.
- [0382] 본원에 의해 제공되는 티올-중결된 폴리티오에터는 분자량 분포를 갖는 티올-중결된 폴리티오에터를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 조성물에 유용한 티올-중결된 폴리티오에터는 500달톤 내지 20,000달톤, 특정 실시양태에서는 2,000달톤 내지 5,000달톤, 특정 실시양태에서는 3,000달톤 내지 4,000달톤의 수 평균 분자량을 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물에 유용한 티올-중결된 폴리티오에터는 1 내지 20, 특정 실시양태에서는 1 내지 5의 다분산도(M_w/M_n ; 중량 평균 분자량/수 평균 분자량)를 나타낸다. 티올-중결된 폴리티오에터의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 특징지어질 수 있다.
- [0383] 경화성 조성물은 경화제를 추가로 포함할 수 있다. 조성물은 첨가제, 촉매, 충전제 및/또는 다른 황-함유 예비중합체 예를 들어 폴리티오에터, 황-함유 폴리포말 및/또는 폴리설파이드를 추가로 포함할 수 있다.
- [0384] 적합한 경화제는 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 및 임의적인 황-함유 예비중합체의 말단 기와 반응성이도록 선택된다.
- [0385] 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 이의 예비중합체가 티올 기로 중결되는 특정 실시양태에서, 적합한 경화제는 폴리에폭사이드이다. 적합한 폴리에폭사이드의 예는 예를 들어 폴리에폭사이드 수지 예컨대 하이단토인 다이에폭사이드, 비스페놀-A의 다이글리시딜 에터, 비스페놀-F의 다이글리시딜 에터, 노볼락(Novolac®) 유형의 에폭사이드 예컨대 DEN™ 438(다우 케미칼 캄파니), 특정 에폭사이드화된 불포화 수지, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 폴리에폭사이드는 2개 이상의 반응성 에폭시 기를 갖는 화합물을 가리킨다. 특정 실시양태에서, 에폭시 경화제는 에폰(EPON™) 828(모멘티브 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드(Momentive Specialty Chemicals, Inc)), DEN™ 431(다우 케미칼 캄파니) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 티올 기와 반응성인 유용한 경화제의 예는 다이에폭사이드를 포함한다.
- [0386] 말단 에폭시 기와 반응성인 유용한 경화제의 다른 예는 아민 예를 들어 다이에틸렌트라이아민(DTA), 트라이에틸렌테트라민(TTA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 다이에틸아미노프로필아민(DEAPA), N-아미노에틸피페라진(N-AEP), 이소포론다이아민(IPDA), m-자일렌다이아민, 다이아미노다이페닐메탄(DDM), 다이아미노다이페닐설펜(DDS); 방향족 아민, 케티민; 폴리아민; 폴리아미드; 페놀계 수지; 무수물 예컨대 프탈산 무수물, 트라이멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 벤조페논 테트라카복실산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스트라이멜리테이트, 글리세롤 트리스 트라이멜리테이트, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물; 폴리머캡탄; 폴리설파이드; 및 당업자에게 공지된 다른 경화제를 포함한다.
- [0387] 특정 실시양태에서, 폴리에폭시 경화제는 에폭시-작용성 중합체를 포함한다. 적합한 에폭시-작용성 중합체의 예는 미국 특허 출원 제 13/050,988 호에 개시된 에폭시-작용성 황-함유 폴리포말 중합체 및 미국 특허 제 7,671,145 호에 개시된 에폭시-작용성 폴리티오에터 중합체를 포함한다. 일반적으로, 경화제로 사용시, 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.
- [0388] 특정 실시양태에서, 폴리에폭시는 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%를 포함할 수 있으며, 여기서 중량%는 조성물의 총 고체 중량을 기준으로 한다.
- [0389] 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 예비중합체가 티올 기로 중결되는 특정 실시양태에서, 적합한 경화제는 불포화 화합물 예를 들어 폴리올의 아크릴계 또는 메타크릴계 에스터, 불포화 합성 또는 천연 수지 화합물, 트라이알릴 시아누레이드, 및 황-함유 화합물 예컨대 폴리티오에터의 올레핀 중결된 유도체이다.
- [0390] 예를 들어 아민 및/또는 하이드록실-중결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 이의 예비중합체가 사용되는 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 이소시아네이트 경화제 예를 들어 다이이소시아네이트 및/또는 트라이이소시아네이트 경화제를 포함할 수 있다. 적합한 이소시아네이트 경화제의 예는 톨루엔 다이이소시아네이트 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 이소시아네이트 경화제는 상업적으로 입수가능하며, 예

를 들어, 상표명 바이두(Baydur®)(바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer MaterialScience)), 데스모두(Desmodur®)(바이엘 머티리얼 사이언스), 솔루본드(Solubond®)(디에스엠(DSM)), 에코(ECCO)(ECCO), 베스타나트(Vestanat®)(에보닉(Evonik)), 이로두(Irodur®)(헌츠만(Huntsman)), 로도코트(Rhodocoat®)(퍼스톱(Perstorp)) 및 반켄(Vanchem®)(브이 티 반더빌트(V.T. Vanderbilt)) 하에 시판되는 제품들을 포함한다. 특정 실시양태에서, 폴리이소시아네이트 경화제는 티올 기와 반응성이고 마이클 수용체 기와 덜 반응성인 이소시아네이트 기를 포함한다. 아민 기와 반응성인 유용한 경화제의 예는 중합체성 폴리이소시아네이트를 포함하고, 이의 비-제한적 예는 우레탄 연결기(-NH-C(O)-O-), 티오우레탄 연결기(-NH-C(O)-S-), 티오카바메이트 연결기(-NH-C(S)-O-), 다이티오우레탄 연결기(-NH-C(S)-S-) 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는 골격 연결기를 갖는 폴리이소시아네이트를 포함한다.

[0391] 특정 실시양태에서, 이소시아네이트 경화제는 이소시아네이트-작용성 중합체를 포함한다. 적합한 이소시아네이트-작용성 중합체의 예는 미국 특허 출원 제 13/051,002 호에 개시된 이소시아네이트-작용성 황-함유 폴리포말 중합체를 포함한다. 일반적으로, 경화제로 사용시, 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.

[0392] 이와 같은 조성물에서, 이소시아네이트 경화제는 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%를 포함할 수 있으며, 여기서 중량%는 조성물의 총 고체 중량을 기준으로 한다.

[0393] 이소시아네이트-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 이의 예비중합체가 사용되는 경우와 같은 특정 실시양태에서, 본원에서 제공되는 조성물은 아민 경화제를 포함한다. 이소시아네이트 기와 반응성인 유용한 경화제의 예는 본원에 개시된 것들을 비롯한 다이아민, 폴리아민, 폴리티올 및 폴리올을 포함한다.

[0394] 마이클 수용체-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 이의 예비중합체가 사용되는 경우와 같은 특정 실시양태에서, 본원에서 제공되는 조성물은 단량체성 티올, 폴리티올, 폴리아민 및 블록킹된 폴리아민으로부터 선택되는 경화제를 포함한다.

[0395] 본원에서 제공되는 조성물에 유용한 경화제는 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터의 말단 기와 반응성인 화합물 예를 들어 하이드록실 기, 알켄일 기, 에폭시 기, 티올 기, 아민 기 또는 이소시아네이트 기와 반응성인 화합물을 포함한다.

[0396] 하이드록실 기와 반응성인 유용한 경화제의 예는 다이이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트를 포함하며, 이들의 예는 본원에 개시되어 있다.

[0397] 알켄일 기와 반응성인 유용한 경화제의 예는 다이티올 및 폴리티올을 포함하며, 이들의 예는 본원에 개시되어 있다.

[0398] 본원에서 제공되는 폴리알콕시실릴-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터는 축합을 통해 자기-중합을 유도하는 물의 존재 하에서 가수분해될 수 있다. 폴리알콕시실릴-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터와 함께 사용되는 촉매는 오가노티탄 화합물 예를 들어 테트라이소프로폭시 티탄, 테트라-3급-부톡시티탄, 티탄 다이(이소프로폭시)비스(에틸아세토아세테이트) 및 티탄 다이(이소프로폭시)비스(아세틸아세토아세테이트); 유기 주석 화합물 예를 들어 다이부틸틴 다이라우레이트, 다이부틸틴 비스아세틸아세토아세테이트 및 틴 옥틸레이트; 금속 다이카복실레이트 예를 들어 납 다이옥틸레이트; 오가노지르코늄 화합물 예를 들어 지르코늄 테트라아세틸 아세토네이트; 및 오가노알루미늄 화합물 예를 들어 알루미늄 트라이아세틸-아세토네이트를 포함한다. 수분 경화에 적합한 촉매의 다른 예는 다이이소프로폭시 비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 다이이소프로폭시 비스(아세틸 아세토네이트)티탄 및 다이부톡시 티탄(메틸아세토아세토네이트)티탄을 포함한다. 폴리알콕시실릴-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터용 경화제가 대기 수분일 수 있기 때문에, 폴리알콕시실릴-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터를 함유하는 경화성 조성물에 경화제를 포함시킬 필요가 없음을 알 수 있다. 따라서, 폴리알콕시실릴-종결된 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 및 폴리알콕시실릴 기를 위한 경화제를 포함하는 조성물은 대기 수분을 가리킨다.

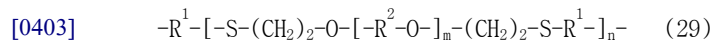
[0399] 본원에서 제공되는 조성물은 약 90% 내지 약 150%의 화학양론적 양, 약 95% 내지 약 125%, 특정 실시양태에서, 약 95% 내지 약 105%의 화학양론적 양의 소정의 경화제를 함유할 수 있다.

[0400] 추가적인 황-함유 중합체

[0401] 특정 실시양태에서, 본원에서 제공되는 조성물은, 비스(설펜일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 이의

예비중합체, 또는 본원에 개시된 임의의 반응물들의 반응 생성물, 또는 이들의 임의의 조합뿐만 아니라, 하나 이상의 추가적인 황-함유 중합체를 포함한다. 황-함유 중합체는 반복 단위에서 하나 이상의 황 원자를 갖는 임의의 중합체일 수 있으며, 예를 들면, 중합체성 티올, 폴리티올, 티오에터, 폴리티오에터, 황-함유 폴리포말 및 폴리설파이드를 포함하나, 이들에 국한되지 않는다. 본원에 사용된 "티올"은 예를 들어 티오글리세롤의 경우에서와 같이 하이드록실 기와 같은 다른 작용기와 함께 또는 단독 작용기로서 티올 또는 머캡탄 기, 즉 "SH" 기를 포함하는 화합물을 가리킨다. 폴리티올은 하나 이상의 SH 기 예를 들어 다이티올 또는 더 고급의 작용성 티올을 갖는 화합물을 가리킨다. 이러한 기는 전형적으로 다른 작용기와 반응성인 활성 수소를 갖도록 하는 말단 및/또는 펜던트이다. 폴리티올은 말단 및/또는 펜던트 황(-SH) 및 비-반응성 황 원자(-S- 또는 -S-S-) 둘 다를 포함할 수 있다. 따라서, 폴리티올이라는 용어는 일반적으로 폴리티오에터 및 폴리설파이드를 포함한다.

[0402] 본원에서 제공되는 조성물에 유용한 추가적인 황-함유 중합체의 예는 예를 들어 미국 특허 제 6,172,179 호, 제 6,509,418 호 및 제 7,009,032 호에 개시된 것들을 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에서 제공되는 조성물은 하기 화학식 (29)의 구조를 갖는 폴리티오에터를 포함한다:



[0404] 상기 식에서,

[0405] R^1 은 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 사이클로알칸알칸다이일, $-[(-CH_2)_s-X-]_q-(-CH_2)_r-$ 및 $-[(-CH_2)_s-X-]_q-(-CH_2)_r-$ 로부터 선택되고, 여기서 하나 이상의 $-CH_2-$ 단위는 메틸 기로 치환되고; R^2 는 C_{2-6} 알칸다이일, C_{6-8} 사이클로알칸다이일, C_{6-10} 사이클로알칸알칸다이일, 및 $-[(-CH_2)_s-X-]_q-(-CH_2)_r-$ 로부터 선택되고; X는 O, S 및 $-NR^5-$ (이때 R^5 는 수소 및 메틸로부터 선택됨)로부터 선택되고; m은 0 내지 10의 정수이고; n은 1 내지 60의 정수이고; p는 2 내지 6의 정수이고; q는 1 내지 5의 정수이고; r은 2 내지 10의 정수이다.

[0406] 이러한 폴리티오에터는 미국 특허 제 6,172,179 호 칼럼 2, 라인 29 내지 칼럼 4, 라인 34에 기재되어 있다.

[0407] 하나 이상의 추가적인 황-함유 중합체는 예를 들어 3 내지 6개의 말단 기 또는 이들의 혼합물을 갖는 2작용성 또는 다작용성일 수 있다.

[0408] 특정 실시양태에서, 본원에서 제공되는 조성물은 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 본원에서 제공되는 황-함유 중합체, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 특정 실시양태에서, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%의 황-함유 중합체를 포함하며, 여기서 중량%는 조성물의 모든 비-휘발성 성분들의 총 중량(즉, 건조 중량)을 기준으로 한다.

[0409] 본원에 사용된 용어 폴리설파이드는 중합체 골격 및/또는 중합체 쇄 상의 펜던트 위치에 하나 이상의 설파이드 연결기, 즉 $-Sx-$ (여기서 x는 2 내지 4임) 연결기를 함유하는 중합체를 일컫는다. 특정 실시양태에서, 상기 폴리설파이드 중합체는 둘 이상의 황-황 연결기를 갖는다. 적합한 폴리설파이드는 예를 들면 아크조 노벨(Akzo Nobel) 및 토레이 파인 케미칼스(Toray Fine Chemicals)에서 상표명 티오클-엘피(Thiokol-LP) 및 티오플라스트(Thioplast®)로 시판되고 있다. 티오플라스트 제품은 예를 들어 1,100 미만으로부터 8,000보다 높은 수치에 이르는 광범위한 분자량으로 이용가능하며, 이 때 분자량은 평균 분자량(g/몰)이다. 몇몇 경우에, 폴리설파이드는 1,000 달톤 내지 4,000 달톤의 수 평균 분자량을 갖는다. 이들 제품의 가교결합 밀도도 사용되는 가교결합제의 양에 따라 달라진다. 이들 제품의 -SH 함량, 즉 티올 또는 머캡탄 함량도 또한 달라질 수 있다. 폴리설파이드의 머캡탄 함량 및 분자량은 중합체의 경화 속도에 영향을 줄 수 있는데, 분자량이 증가함에 따라 경화 속도가 증가한다.

[0410] 항공우주 실란트 적용례에 유용한 황-함유 폴리포말 예비중합체는 예를 들면 미국 특허 출원 공개 제 2012/0234205 호 및 미국 특허 출원 공개 제 2012/0238707 호에 개시되어 있다.

[0411] 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 폴리티오에터 및 폴리설파이드, 및 이들의 종바으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 폴리티오에터를 포함하고, 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 폴리설파이드를 포함한다. 황-함유 중합체는 서로 다른 폴리티오에터 및/또는 폴리설파이드의 혼합물을 포함할 수 있고, 폴리티오에터 및/또는 폴리설파이드는 동일하거나 상이한 작용성을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 2 내지 6, 2 내지 4, 2 내지 3의 평균 작용성을 갖고, 특정 실시양태에서,

2.05 내지 2.5의 평균 작용성을 갖는다. 예를 들어, 황-함유 중합체는 2작용성 황-함유 중합체, 3작용성 황-함유 중합체 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0412] 황-함유 중합체 및 황-함유 화합물의 말단기와 반응성인 경화제를 선택할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 황-함유 중합체 및 황-함유 화합물은 경화제와 반응성인 동일한 기를 포함한다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 황-함유 중합체 및 황-함유 화합물 둘 다 반응성 티올기를 포함하고, 경화제는 반응성 알켄일기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 마이클 수용체 기, 또는 친핵성 치환에 매우 적합한 이탈 기 예컨대 $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OSO_2CH_3$ (메실레이트), $-OSO_2-C_6H_4-CH_3$ (토실레이트) 등을 갖는 포화 탄소를 포함하는 기를 포함한다.

[0413] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 공중합가능한 접착 촉진 부가물은 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 0.1중량% 내지 15중량%, 5중량% 미만, 2중량% 미만, 특정 실시양태에서는 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다.

[0414] 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 촉매는 사용되는 경화 화학에 적절한 것으로서 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 예를 들어, 티올-중결된 비스(설폰일)알칸올-함유 폴리티오에터 또는 예비중합체 및 폴리에폭사이드 경화시, 촉매는 아민 촉매이다. 경화 촉매는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 적절한 촉매의 예는 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(덱코(DABCO®), 펜실베이니아주 알렌타운의 에어 프로덕츠(Air Products) 케미칼 어디티브 디비전으로부터 상업적으로 입수가능함) 및 DMP-30®(2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸)페놀을 포함하는 가속제 조성물)을 포함한다.

[0415] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공된 조성물은 하나 이상의 접착 촉진제를 포함한다. 하나 이상의 추가적인 접착 촉진제는 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 상기 조성물의 0.1 중량% 내지 15 중량%, 5 중량% 미만, 2 중량% 미만, 특정 실시양태에서, 1 중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 접착 촉진제의 예는 페놀계 예를 들어 메틸론(Methylon®) 페놀계 수지 및 오가노실란 예를 들어 에폭시, 머캅토 또는 아미노 작용성 실란 예를 들어 실케스트(Silquest®) A-187 및 실케스트 A-1100을 포함한다. 다른 유용한 접착 촉진제는 당해 분야에 공지되어 있다.

[0416] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 예컨대 황-함유 에틸렌형 불포화된 실란 같은 에틸렌형 불포화된 실란을 포함하며, 이 에틸렌형 불포화된 실란은 경화된 실란트의 금속 기재에 대한 접착성을 개선할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "황-함유 에틸렌형 불포화된 실란"은 분자 내에 (i) 하나 이상의 황(S) 원자, (ii) 하나 이상, 몇몇 경우에는 둘 이상의 에틸렌형 불포화된 탄소-탄소 결합, 예컨대 탄소-탄소 이중 결합($C=C$), 및 (iii) 하나 이상의 실란기 $-Si(-R)_m(-OR)_{3-m}$ 을 포함하는 분자 화합물을 가리키며, 상기 화학식에서 각각의 R은 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 등으로부터 독립적으로 선택되고, m은 0, 1 및 2로부터 선택된다. 에틸렌형 불포화된 실란의 예는 본원에 그 전체가 참고로 인용되는 미국 특허 공보 제 2012/0040104 호에 개시되어 있다.

[0417] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 화학선을 사용하여 경화될 수 있다. 화학선을 사용하여 경화될 수 있는 폴리티오에터 조성물을 포함하는 조성물의 예는 미국 특허 공보 제 2012/0040104 호에 개시되어 있다. 이러한 조성물은 본원에 의해 제공되는 접착 촉진 부가물 이외에 티올-중결된 황-함유 중합체 같은 하나 이상의 황-함유 중합체, 예컨대 화학식 (27)의 폴리비닐 에터를 비롯한 폴리비닐 에터 같은 폴리엔을 포함한다.

[0418] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 에폭시, 이소시아네이트 및 이들의 조합 같은 하나 이상의 경화제를 포함한다.

[0419] 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다.

[0420] 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 상이한 유형의 충전제를 포함할 수 있다. 적합한 충전제는 카본 블랙 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 제 6,525,168 호에 기재되어 있는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 조성물은 조성물의 총 건조 중량에 기초하여 5중량% 내지 60중량%, 10 중량% 내지 50중량%, 특정 실시양태에서는 20중량% 내지 40중량%의 충전제 또는 충전제의 조합을 포함한다. 본원에 의해 제공되는 조성물은 하나 이상의 착색제, 요변성제, 촉진제, 난연제, 접착 촉진제, 용매, 마스킹제 또는 이들의 임의의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 조성물에 사용되는 충전제 및 첨가제가 서로뿐만 아니라 중합체 성분, 경화제 및/또는 촉매와 상용성이도록 이들 충전제 및 첨가제를 선택할 수 있

다.

- [0421] 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 이하의 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 μ 의 입자 크기 및 0.25의 비중을 갖는 실리카 미소구[에코스피어즈(Eccospheres)[®]]를 포함한다. 다른 예는 5 내지 300 μ 의 입자 크기 및 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)[헨켈(Henkel)]를 포함한다. 조성물의 비중을 감소시키는데 적합한 충전제는 예를 들어 익스판셀(Expancel)[®] 미소구(아크로 노벨에서 입수가가능함) 또는 듀얼라이트[®] 저밀도 중합체 미소구(헨켈에서 구입가능함) 같은 중공 미소구를 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 공보 제 2010/0041839 호의 단락 [0016] 내지 [0052]에 기재된 것들과 같은, 얇은 코팅으로 코팅된 외면을 포함하는 경량 충전제 입자를 포함한다.
- [0422] 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% 미만을 구성하며, 이 때 중량%는 조성물의 총 건조 고체 중량에 기초한다.
- [0423] 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.
- [0424] 특정 실시양태에서, 티올-중결된 황-함유 중합체의 조합을 포함하는 티올-중결된 황-함유 중합체는 조성물의 약 50중량% 내지 약 90중량%, 약 60중량% 내지 약 90중량%, 약 70중량% 내지 약 90중량%, 특정 실시양태에서는 약 80중량% 내지 약 90중량%를 구성하며, 이 때 중량%는 조성물의 총 건조 고체 중량을 기준으로 한다.
- [0425] 특정 실시양태에서, 티올-중결된 폴리티오에터의 조합을 포함하는 티올-중결된 폴리티오에터는 조성물의 약 50중량% 내지 약 90중량%, 약 60중량% 내지 약 90중량%, 약 70중량% 내지 약 90중량%, 특정 실시양태에서는 약 80중량% 내지 약 90중량%를 구성하며, 이 때 중량%는 조성물의 총 건조 고체 중량에 기초한다.
- [0426] 조성물은 또한 목적하는 임의의 수의 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예는 가소화제, 안료, 계면활성제, 접착 촉진제, 요변성제, 난연제, 마스킹제 및 촉진제(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.
- [0427] **용도**
- [0428] 본원에 의해 제공되는 조성물은 예를 들어 실란트, 코팅, 캡슐화제 및 포팅(potting) 조성물에 사용될 수 있다. 실란트는 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, 연료 저항성 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 실란트 조성물은 예를 들어 항공우주용 실란트로서, 또한 연료 탱크용 라이닝으로서 유용하다.
- [0429] 특정 실시양태에서, 실란트 같은 조성물은 2-팩 조성물 같은 다수개-팩 조성물로서 제공될 수 있는데, 이 경우에는 하나의 패키지가 본원에 의해 제공되는 하나 이상의 티올-중결된 폴리티오에터를 포함하고 두 번째 패키지가 본원에 의해 제공되는 하나 이상의 다작용성 황-함유 에폭시를 포함한다. 첨가제 및/또는 다른 물질은 원하는 바에 따라 어느 한 패키지에 첨가될 수 있다. 두 패키지를 사용 전에 합치고 혼합할 수 있다. 특

정 실시양태에서, 하나 이상의 혼합된 티올-중결된 폴리티오에터와 에폭시의 저장 수명은 30분 이상, 1시간 이상, 2시간 이상이고, 특정 실시양태에서는 2시간보다 길며, 이 때 저장 수명은 혼합된 조성물이 혼합 후 실란트로서 사용하기에 적합한 상태로 유지되는 시간을 가리킨다.

[0430] 본원에 의해 제공되는 실란트를 포함하는 조성물을 임의의 다양한 기재에 도포할 수 있다. 조성물이 도포될 수 있는 기재의 예는 애노드화되거나, 프라이머처리되거나, 유기-코팅되거나 크로메이트-코팅될 수 있는 티탄, 스테인레스 강 및 알루미늄 같은 금속; 에폭시; 우레탄; 흑연; 유리섬유 복합체; 케블라(Kevlar)[®]; 아크릴; 및 폴리카보에이트를 포함한다. 특정 실시양태에서는, 본원에 의해 제공되는 조성물을 폴리우레탄 코팅 같은 기재상의 코팅에 도포할 수 있다.

[0431] 당 업자에게 공지되어 있는 임의의 적합한 코팅 방법에 의해, 본원에 의해 제공되는 조성물을 기재의 표면에 직접 또는 하부 층 위에 도포할 수 있다.

[0432] 또한, 본원에 의해 제공된 조성물을 사용한 개구 밀봉 방법이 제공된다. 이 방법은 예를 들어 본원에 제공된 조성물을 표면에 적용해서 개구를 밀봉하고 상기 조성물을 경화시키는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 개구의 밀봉 방법은 본원에 의해 제공된 실란트를 개구의 한정 표면에 적용하고 상기 실란트를 경화시켜 밀봉된 개구를 제공하는 것을 포함한다.

[0433] 특정 실시양태에서, 조성물은 주위 조건 하에서 경화될 수 있으며, 여기서 주위 조건은 20℃ 내지 25℃의 온도 및 대기 습도를 가리킨다. 특정 실시양태에서, 조성물은 0℃ 내지 100℃의 온도 및 0% 상대 습도 내지 100% 상대 습도의 습도를 포함하는 조건 하에서 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 30℃ 이상, 40℃ 이상, 특정 실시양태에서, 50℃ 이상의 고온에서 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 실온 예컨대 25℃에서 경화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 화학선 예를 들어 자외선에 노출시 경화될 수 있다. 알 수 있듯이, 상기 방법은 항공기 및 항공우주 차량을 비롯한 항공우주 차량 상의 개구를 밀봉하는 데 사용될 수 있다.

[0434] 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 약 2시간 미만, 약 4시간 미만, 약 6시간 미만, 약 8시간 미만, 특정 실시양태에서, 약 10시간 미만, 및 약 200°F 미만의 온도에서 비-점착(tack-free) 경화를 달성한다.

[0435] 본원의 경화성 조성물을 사용하여 실효성 있는 밀봉을 형성하는 시간은 당 업자가 알 수 있는 바와 같이 또한 적용가능한 기준 및 규격의 조건에 의해 한정되는 바와 같이 몇 가지 인자에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 본원의 경화성 조성물은 24시간 내지 30시간 내에 점착 강도를 발현시키고, 혼합하여 표면에 도포한 후 2일 내지 3일에 전체 점착 강도의 90%를 발현시킨다. 일반적으로, 본원의 경화된 조성물의 전체 점착 강도 및 다른 특성은 경화성 조성물을 혼합하여 표면에 도포한 후 7일 이내에 완전히 발현된다.

[0436] 본원에 개시된 경화된 실란트 같은 경화된 조성물은 항공우주 용도에 사용하기에 허용가능한 특성을 나타낸다. 일반적으로, 항공 및 항공우주 용도에 사용되는 실란트는 하기 특성을 나타내는 것이 바람직하다: AMS 3265B 시험 규격에 따라 JRF 유형 I에 7일간 침지시킨 다음 3% NaCl 용액에 침지시킨 후 무수 조건하에서 결정된, 미국 우주 재료 규격(Aerospace Material Specification; AMS) 3265B 기재 상에서 20파운드/선형 인치(pli)보다 큰 박리 강도; 300파운드/제곱 인치(psi) 내지 400psi의 인장 강도; 50파운드/선형 인치(pli)보다 큰 인열 강도; 250% 매지 300%의 연신율; 및 40дю로미터 A보다 큰 경도. 항공 및 우주항공 용도에 적절한 이들 및 다른 경화된 실란트 특성은 본원에 참고로 인용되는 AMS 3265B에 개시되어 있다. 또한, 항공 및 항공기 용도에 사용되는 본원의 경화된 조성물이 60℃(140°F) 및 주위 압력에서 JRF 유형 I에 1주일 동안 침지된 후 25% 이하의 %부피 팽윤을 나타내는 것이 바람직하다. 다른 특성, 범위 및/또는 문턱값이 다른 실란트 용도에 적절할 수 있다.

[0437] 따라서, 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 연료-저항성이다. 본원에 사용되는 용어 "연료 저항성"은 기재에 도포된 후 경화될 때 조성물이 ASTM D792[미국 재료 시험 협회(American Society for Testing and Materials)] 또는 AMS 3269(미국 우주 재료 규격)에 기재되어 있는 것과 유사한 방법에 따라 140°F(60℃) 및 주위 압력에서 제트기 기준 유체(Jet Reference Fluid; JRF) 유형 1에 1주일동안 침지된 후 40% 이하, 일부 경우 25% 이하, 몇몇 경우 20% 이하, 또 다른 경우 10% 이하의 % 부피 팽윤을 나타내는 경화된 생성물(예컨대, 실란트)을 제공할 수 있음을 의미한다. 연료 저항성을 결정하는데 사용되는 제트기 기준 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 기술회(Society of Automotive Engineers; SAE)에서 입수가 가능한 AMS 2629, 1989년 7월 1일 발표, §3.1.1. 등].

[0438] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 조성물은 AMS 3279, §3.3.17.1, 시험 절차 AS5127/1, §7.7에 기재된 절차

에 따라 측정될 때 100% 이상의 인장 연신율 및 400psi 이상의 인장 강도를 나타내는 경화된 생성물(예컨대, 실란트)을 제공한다.

[0439] 특정 실시양태에서, 조성물은 SAE AS5127/1 단락 7.8에 기재되어 있는 절차에 따라 측정할 때 200 psi보다 큰, 예를 들어 220 psi 이상, 250 psi 이상, 일부 경우에는 400 psi 이상인 중첩 전단 강도를 나타내는 경화된 생성물(예컨대, 실란트)을 제공한다.

[0440] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공된 조성물을 포함하는 경화된 실란트는 AMS 3277에 기재된 항공우주용 실란트에 대한 조건을 충족시키거나 초과한다.

[0441] 본원에 의해 제공되는 조성물로 밀봉된 항공우주 차량의 개구를 포함하는 개구도 개시된다.

[0442] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 경화 실란트는 실온에서 2일 동안, 140°F에서 1일 동안, 및 200°F에서 1일 동안 경화시 다음과 같은 특성을 나타낸다: 49의 무수 경도, 428 psi의 인장 강도 및 266%의 신장률; 및 JRF 유형 I에서 7일 후, 36의 경도, 312 psi의 인장 강도 및 247%의 신장률.

[0443] 특정 실시양태에서, 본원에 의해 제공되는 조성물은 10 초과, 20 초과, 30 초과, 특정 실시양태에서, 40 초과인 쇼어(Shore) A 경도(7-일 경화 후); 10 psi 초과, 100 psi 초과, 200 psi 초과, 특정 실시양태에서, 500 psi 초과인 인장 강도; 100% 초과, 200% 초과, 500% 초과, 특정 실시양태에서, 1,000% 초과인 신장률; 및 20% 미만의 JRF 유형 I(7일)에 노출 후 팽윤율을 나타낸다.

[0444] 실시예

[0445] 특정 황-화합물 및 이러한 접착 촉진 부가물을 포함하는 조성물의 합성, 특성 및 용도를 기재하는 하기 실시예를 참조함으로써 본원에 의해 제공되는 실시양태를 추가로 예시한다. 당 업자는 본원의 영역으로부터 벗어나지 않으면서 물질 및 방법 둘 다에 대해 다수의 변형이 실행될 수 있음을 알게 된다. 하기 실시예에서, 퍼마폴 P3.1E는 티올-중결된 중합체이고, 촉진제 S-5304는 에폭시 화합물이며, 이들 모두는 캘리포니아주 실마의 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능하다. 덤코 33-LV는 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 아민 촉매이다.

[0446] 실시예 1

[0447] 실케스트 A-1120 및 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트(2-MEAA)의 접착 촉진 부가물

[0448] 실케스트 A-1120(1 몰, 222.36 g) 및 에탄올을 50 mL 3구 환저 플라스크에 충전했다. 플라스크를 질소로 플러싱하고 부가 깔때기와 온도계를 달았다. 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트(2-MEAA, 1 몰, 214.11 g) 및 에탄올을 50-mL 부가 깔때기에 충전했다. 1,8-다이아자바이사이클로헵테크-7-엔(DBU)(0.027 g; 정규 플라스틱 피펫으로부터 1방울)을 상기 실란에 가했다. 2-MEAA 용액을 2.75시간에 걸쳐 적하하고 그 혼합물을 3일 동안 교반했다. 생성물을 에탄올 중의 50% 용액으로서 사용했다. 반응물을 하기 표 1에 개략적으로 나타냈다.

[0449] 하기 표 1의 조성물을 갖는 실란트(실란트 1)를 제조하였다.

표 1

	양 (g)
퍼마폴 P3.1E 중합체	10.00
실시예 1의 아미노실란 접착 촉진 부가물	0.20
칼슘 카보네이트(CaCO ₃)	5.00
촉진제 S-5304	2.97
덤코 33-LV	0.08

[0451] 퍼마폴 P3.1E 및 아미노실란 접착 촉진 부가물(0.4 g의 50% 수용액)을 혼합 컵에 칭량하여 30초 동안 하우스차일드(Hauschild) 믹서에서 혼합하였다. CaCO₃를 첨가하고, 30초 동안 혼합하였다. 내용물을 손으로 혼합하고, 이어서 다시 30초 동안 하우스차일드 믹서에서 혼합하였다. 촉진제 S-5304를 가하고, 손으로 혼합하고 30초 동안 하우스차일드 믹서에서 다시 혼합하였다. 촉매 덤코 33-LV를 (플라스틱 피펫으로부터 3방울) 가하고 내용물을 혼합하였다. 경화된 실란트(140°F에서 24시간)는 35(쇼어 A)의 경도를 가지고, 테스트 표면에 대한 퍼센트 응집 파괴율을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

기판	실시예 1 % 응집 파괴율
크롬산 양극처리 알루미늄	100%
황산 양극처리 알루미늄	100%
Mil-C-27725	100%
알로딘(Alodine®) 1200	50%
티탄 (AMS-4911 규격에 따름)	100%
베어(bare) 알루미늄	100%
베어 알루미늄 (스카치-브라이트(Scotch-Brite®))	100%

실시예 2

실케스트 A-1120 및 벤조퀴논(BQ)의 접착 촉진 부가물

벤조퀴논(6.49 g) 및 에탄올(150 g)을 250-mL 삼각 플라스크에 넣었다. 교반하면서, 내용물을 가열하여 벤조퀴논을 용해하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 실케스트 A-1120(13.34 g) 및 에탄올(20 g)을 500-mL 3구 환저 플라스크에 넣고, 질소로 플러싱하고, 폴리캣(Polycat®) DBU(아민 촉매, 약 0.081 g; 협구 피펫으로부터 3방울)을 가하였다. 교반하면서 내용물을 실온에서 약 4시간 동안 반응시켰다. 생성물을 에탄올 용액 중의 13.7 중량%로 얻었다. 반응물을 도 2에 개략적으로 나타냈다.

하기 표 3의 조성물을 갖는 제 1 실란트(실란트 1)를 제조하였다.

표 3

성분 - 실란트 1	양 (g)
퍼마폴 3.1E 중합체	10.00
실시예 2의 아미노-하이드로퀴논 접착 촉진 부가물	0.20
칼슘 카보네이트 (CaCO ₃)	5.00
촉진제 S-5304	3.09
덱코 33-LV	0.08

퍼마폴 3.1E 예비중합체 및 아미노-하이드로퀴논 접착 촉진 부가물(1.46 g의 약 14% 용액)을 혼합 컵에 칭량하여 30초 동안 하우스차일드 믹서에서 혼합하였다. CaCO₃를 첨가하고, 하우스차일드 믹서에서 손으로 혼합하였다. 촉진제 S-5304를 가하고 혼합하였다. 촉매 덱코 33-LV를 (플라스틱 피펫으로부터 3방울) 가하고 혼합하였다.

하기 표 4의 조성물을 갖는 제 2 실란트(실란트 2)를 제조하였다.

표 4

성분 - 실란트 2	양 (g)
퍼마폴 P3.1E 중합체	10.00
실시예 2의 아미노-하이드로퀴논 접착 촉진 부가물	0.20
실시예 1의 아미노실란 접착 촉진 부가물	0.20
칼슘 카보네이트 (CaCO ₃)	5.00
촉진제 S-5304	3.45
덱코 33-LV	0.08

퍼마폴 P3.1E 중합체, 실시예 부가물(0.4 g의 50% 용액) 및 실시예 2 부가물(1.46 g의 약 14% 용액)을 혼합 컵에 칭량하여 30초 동안 하우스차일드 믹서에서 손으로 혼합하였다. CaCO₃, 촉진제 S-5304 및 촉매 덱코 33-LV를 (플라스틱 피펫으로부터 3방울) 순차적으로 가하고 혼합하였다.

수 개의 표면상에서의 상기 두 개의 경화 실란트 조성물(140°F에서 24시간)에 대한 퍼센트 응집 파괴율을 하기

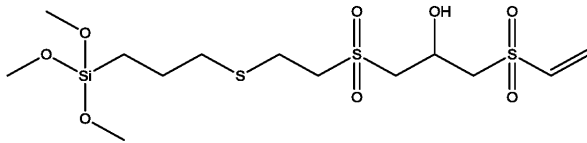
표 5에 제공하였다. 경화 실란트의 경도(쇼어 A)는 각각 39 및 25이었다.

표 5

기판	실시예 2 (실란트 1) % 응집 파괴율	실시예 2 (실란트 2) % 응집 파괴율
크롬산 양극처리 알루미늄	100%	100%
황산 양극처리 알루미늄	100%	100%
Mil-C-27725	100%	100%
알로딘 1200	100%	100%
티탄 (AMS-4901 규격에 따름, 스카치-브라이트)	100%	100%
베어 알루미늄 (세정된 용매))	100%	100%
베어 알루미늄 (스카치-브라이트)	100%	100%

실시예 3

실케스트 A-189와 1,3-비스(비닐설폰일)-2-프로판올의 부가물



실케스트 A-189 및 1,3-비스(비닐설폰일)-2-프로판올을 DBU의 존재 하에 반응시켜 상응하는 접착 촉진 부가물을 제공하였다.

하기 표 6의 조성물을 갖는 실란트를 제조하였다.

표 6

성분	양 (g)
퍼마폴 P3.1E 중합체	6.44
실시예 3의 아미노실란 접착 촉진 부가물	0.42
칼슘 카보네이트 (CaCO ₃)	1.93
촉진제 S-5304	1.33
덱코 33-LV	0.05

접착 시험편을 실온에서 5일 동안 경화한 후 140°F에서 27시간 동안 경화시켰다. 경화 실란트 샘플의 퍼센트 응집 파괴율을 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

표면	응집 파괴율 (%)
베어 알루미늄 (스카치-브라이트)	100%
알로딘 1200	100%

비교예 1

퍼마폴 P3.1E 중합체(10 g, 티올-중결된 중합체, 캘리포니아주 실마의 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가가능함) 및 칼슘 카보네이트(5.0 g)를 2300 rpm에서 30초 동안 하우스차일드 믹서에서 혼합하였다. 촉진제 S-5304(2.6 g, 에폭시 페이스트, 캘리포니아주 실마의 피알시-데소토 인터내셔널 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가가능함) 및 촉매 트라이에틸렌디아민(0.08 g)을 순차적으로 가하고 혼합했다. 샘플을 다양한 기체에 도포하고 24시간 동안 실온에서 경화한 후, 140°F에서 48시간 동안 경화시켰다. 기판의

로부터 샘플을 박리시킴으로써 퍼센트 응집 파괴율을 측정하였다. 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0474]

기관	비교예 1 % 응집 파괴율
크롬산 양극처리 알루미늄	0
황산 양극처리 알루미늄	0
Mil-C-27725	0
알로딘 1200	0
티탄 (AMS-4911 규격에 따름)	0
베어 알루미늄	0
베어 알루미늄 (스카치-브라이트)	0

[0475]

실시예 4

[0476]

밀도 함수 이론 계산

[0477]

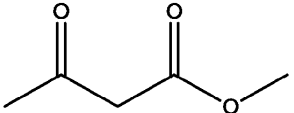
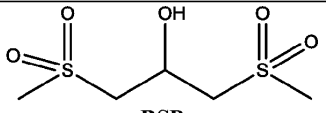
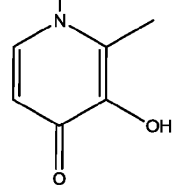
대표적인 항공우주 기관의 산화 알루미늄 표면을 나타내는 Al_4O_6 클러스터(문헌[Li et al., "Structural determination of $(Al_2O_3)_n$ ($n=1-7$) clusters based on density functional calculation," Computational and Theoretical Chemistry 2012, 996, 125-131])와 다양한 작용기의 상호작용의 깃스 자유 에너지(Gibbs free energy)를 밀도 함수 이론(DFT)에 기반한 방법을 사용하여 계산하였다. 모든 구조를 가우시안 (Gaussian)09/B3LYP/6-31g(d)를 사용하여 최적화하고, 진동 주파수를 동일한 수준의 이론으로 산출하여 상기 구조가 국소적인 최소점에서 존재함을 확인하였다. CPCM 구원 방식에 의한 단일 지점 에너지 계산을 사용하여 물 환경에서의 에너지를 산출하였다. 상기 상호작용의 깃스 자유 에너지는 보정 없이 압력과 온도(1 atm 및 25 °C)의 표준 조건 하에서 계산하였다.

[0478]

다양한 작용기들을 HOMO(최고 점유 분자 오비탈) 에너지, LUMO(최저 점유 분자 오비탈) 에너지, 및 HOMO와 LUMO의 에너지 갭을 포함하는 이들 고유 특성에 대해 분석하였다. 전형적으로, 보다 높은 HOMO 에너지를 갖는 작용기는 보다 전자 공여성이고, 보다 낮은 LUMO 에너지를 갖는 것은 보다 전자 수용성이다. 하기 표 9에서의 다양한 작용기를 비교해 보면, 9,3-하이드록시-1,2-다이메틸피리딘-4(1H)-온(HOPO)이 가장 높은 HOMO 에너지를 갖는데, 이는 HOPO가 전자 공여성이 가장 높음을 나타낸다. 한편, 작용기 비스(설펜일)-2-프로판올(BSP)은 가장 낮은 HOMO 에너지를 가지며, 이는 전자 공여성이 가장 낮음을 나타낸다.

표 9

다양한 작용기의 계산된 특성

화합물	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
 아세토아세테이트	-7.02	-0.62	6.40
 BSP	-7.54	0.62	8.16
 HOPO	-5.39	-0.45	4.95

[0479]

[0480]

다양한 작용기와 산화 알루미늄 클러스터 간의 상호작용을 측정하였다. 기상(ΔG_g)뿐만 아니라 물(ΔG_w)에서의 상호작용의 깁스 자유 에너지를 계산하고, 결과를 반응의 엔탈피(ΔH)로부터의 기여도와 함께 도 3에 나타내었다. 도 3에서, 더 음의 값의 ΔG 는 작용기와 산화 알루미늄 간의 더 안정한 착물 또는 더 강한 상호작용에 상당한다. BSP 및 HOPO는 기상에서뿐만 아니라 모의 물 환경에서 아세토아세테이트보다 산화 알루미늄과 더 강한 상호작용을 갖는다. 아세토아세테이트는 전자 풍부 카보닐 산소(아세토아세테이트 중)의 전자 결핍 알루미늄(Al_4O_6 중)에 의한 배위를 통해 Al_4O_6 에 결합한다. HOPO는 두 자리 리간드로서 Al_4O_6 와 상호작용한다. 즉, 카보닐 산소(HOPO 중)는 알루미늄(Al_4O_6 중)과 결합하고, 하이드록실 기(HOPO 중)는 산소(Al_4O_6 중)와 수소 결합한다. BSP와 Al_4O_6 의 세 자리 결합 방식은 하이드록실 기(BSP 중)와 산소 원자(Al_4O_6 중) 간의 수소 결합 외에도 2개의 설폰일 기(BSP 중)는 2개의 알루미늄 원자(Al_4O_6 중)와 결합하는 것으로 확인되었다. BSP가 (표 9에서 낮은 HOMO 에너지에 의해 알 수 있는 바와 같이) 매우 강한 전자 공여성은 아니지만, 그럼에도 불구하고, 세 개의 배위 자리를 갖는 Al_4O_6 와의 강한 결합이 관찰된다.

[0481]

결론적으로, BSP 작용기는 세 자리 방식을 통해 산화 알루미늄과 결합하여 매우 강한 상호작용(접착)을 유발하는 것으로 나타났다. 다른 강한 결합 리간드 예를 들어 HOPO와 달리, BSP는 산화가 어렵고 우수한 안정성을 가질 것으로 예상된다. BSP와 유사한 결합 모티프를 갖는 구조는 또한 산화 알루미늄에 대해 강한 결합을 초래할 수 있다.

[0482]

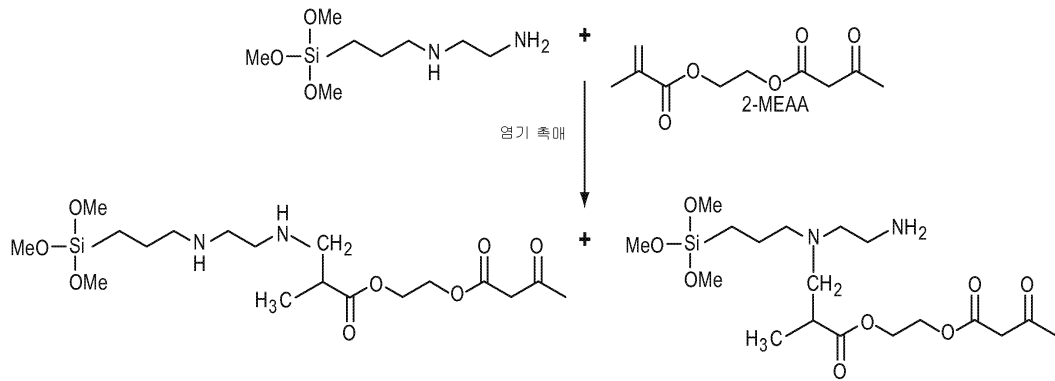
특정 금속 표면에 대한 접착력을 향상시키기에 적합하고 본원에 기재된 바와 같은 예비중합체의 골격 내로 혼입되고/되거나 예비중합체의 말단 기로서 제공될 수 있는 다른 금속 리간드를 확인하는 데 유사한 방법을 사용할 수 있다.

[0483]

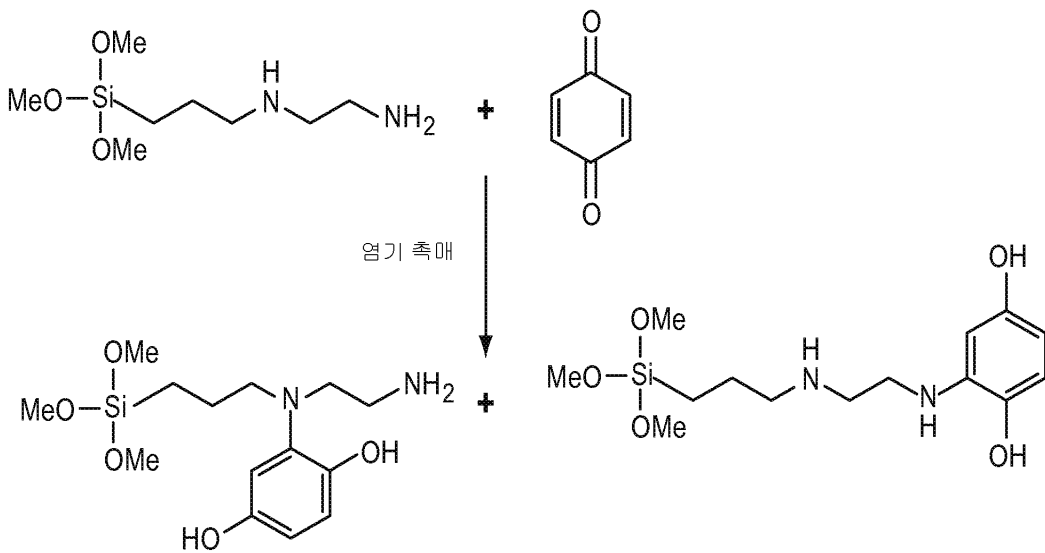
마지막으로, 본원에 개시된 실시양태를 실행하는 다른 방법이 있음을 알아야 한다. 따라서, 본 실시양태는 한정적인 것이 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 또한, 특허청구범위는 본원에 주어진 상세한 설명에 한정되지 않으며, 이의 전체 범주 및 등가물을 포괄한다.

도면

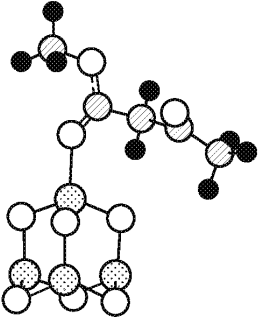
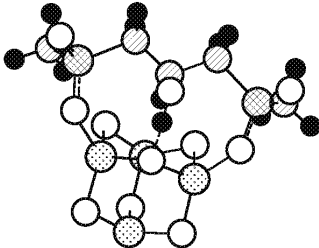
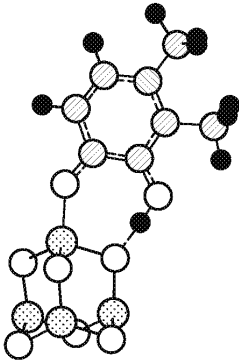
도면1



도면2



도면3

구조	ΔH_g (kcal/mol)	ΔG_g (kcal/mol)	ΔH_w (kcal/mol)	ΔG_w (kcal/mol)
 Al_4O_6 아세트아세테이트	-46.56	-33.66	-45.41	-32.51
 Al_4O_6BSP	-71.00	-53.94	-62.25	-45.18
 Al_4O_6HOPO	-65.83	-53.62	-66.12	-53.90