



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월20일

(11) 등록번호 10-1799618

(24) 등록일자 2017년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 263/10 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08L 87/00 (2006.01) *C09J 187/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018105

(22) 출원일자(국제) 2011년12월07일

심사청구일자 2016년11월18일

(85) 번역문제출일자 2013년07월11일

(65) 공개번호 10-2014-0040685

(43) 공개일자 2014년04월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063726

(87) 국제공개번호 WO 2012/082487

국제공개일자 2012년06월21일

(30) 우선권주장

61/422,743 2010년12월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005247926 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 옥사졸리닐-함유 중합체 및 옥사졸리닐-함유 중합체로부터 제조된 그래프팅된 화합물

(57) 요약

단일 옥사졸리닐 기 + 제1 중합체성 기를 갖는 옥사졸리닐-함유 화합물이 개시된다. 그래프팅된 화합물을 형성하기 위한, 하나 이상의 산성 기를 갖는 제2 화합물과의 옥사졸리닐-함유 화합물의 반응 생성물인 그래프팅된 화합물이 또한 개시된다. 일부 실시 형태에서, 제2 화합물은 적어도 하나의 산성 기를 갖는 중합체 물질이며, 반응 생성물은 그래프팅된 공중합체이다. 그래프팅된 공중합체와 폴리이미드의 블렌딩된 조성물이 또한 개시된다.

(56) 선행기술조사문헌

US20010018516 A1

US20080207838 A1

US20100137524 A1

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113,
628-636(2009)

US3996237 A

명세서

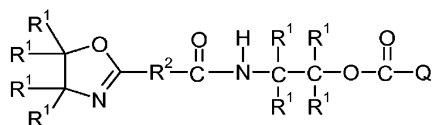
청구범위

청구항 1

반응 혼합물로서,

a) 하기 화학식 I의 제1 화합물:

[화학식 I]



(여기서,

각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이고;

R^2 는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 이들의 조합을 포함하는 2가 기이고, 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 이들의 조합을 추가로 포함하고;

R^3 은 수소 또는 알킬이고;

Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물을 포함하는 중합체성 기이고, Q는 카르복실 기를 포함하지 않음); 및

b) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 화합물 - 제2 화합물은 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물의 중합 생성물임 -

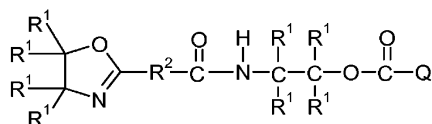
을 포함하는 반응 혼합물.

청구항 2

그래프팅된 공중합체로서,

a) 하기 화학식 I의 제1 화합물:

[화학식 I]



(여기서,

각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이고;

R^2 는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 이들의 조합을 포함하는 2가 기이고, 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 이들의 조합을 추가로 포함하고;

R^3 은 수소 또는 알킬이고;

Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물을 포함하는 제1 중합

체성 기이고, Q는 카르복실 기를 포함하지 않음); 및

b) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질 - 제2 중합체 물질은 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물로부터 제조된 점탄성 물질임 -

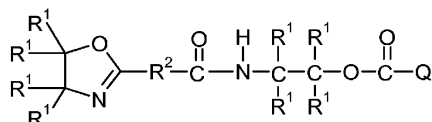
을 포함하는 반응 혼합물의 생성물을 포함하는 그래프팅된 공중합체.

청구항 3

조성물로서,

a) 1) 하기 화학식 I의 제1 화합물:

[화학식 I]



(여기서,

각각의 R¹은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이고;

R²는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 이들의 조합을 포함하는 2가 기이고, 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, -NR³- 또는 이들의 조합을 추가로 포함하고;

R³은 수소 또는 알킬이고;

Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물을 포함하는 제1 중합체성 기이고, Q는 카르복실 기를 포함하지 않음); 및

2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질 - 제2 중합체 물질은 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물의 중합 생성물임 -

을 포함하는 반응 혼합물의 생성물을 포함하는 그래프팅된 공중합체; 및

b) 1) 용융 온도가 200℃ 이하이도록, 2) 블렌딩 온도에서 조성물에 적어도 부분적으로 용해성이도록, 또는 3) 1) 및 2) 둘 모두이도록 선택되는, 그래프팅된 공중합체와 블렌딩되는 폴리아미드

를 포함하는 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2010년 12월 14일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/422743호의 이득을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 옥사졸리닐-함유 중합체 및 옥사졸리닐-함유 중합체로부터 형성된 그래프팅된 화합물이 개시된다.

배경 기술

[0004] 비스-옥사졸린 화합물은 다양한 중합체 시스템에서 화학적 가교결합체로서 사용되어 왔다. 이러한 화합물은 예를 들어 미국 특허 제6,869,678호 (야마나카(Yamanaka) 등), 미국 특허 제6,753,079호 (휴즈만(Husemann) 등)

및 미국 특허 공개 제2010/0137524호 (그리트너(Grittner) 등)에 기재되어 있다.

[0005] 카르복실-중결된 중합체들이 제조되어 왔다. 이들은 예를 들어 문헌[Baumert et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 787-794 (1997)]에 기재되어 있다.

[0006] 일부 옥사졸리닐-함유 중합체가 제조되었었다. 예를 들어, 국제특허 공개 WO 96/16999호 (에멀링(Emmerling) 등)에는 옥사졸리닐 기로 중결된 폴리우레탄의 제조가 기재되어 있으며, 일본 특허 제2006/124640호 (타카오(Takako) 등)에는 카르복실산-함유 중합체에 의해 가교결합된 옥사졸리닐-함유 아크릴 중합체가 기재되어 있다.

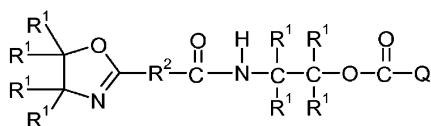
[0007] 아크릴 중합체와 같은 다양한 중합체의 강화를 위하여 상이한 방법들이 이용되어 왔다. 예를 들어, 중합체 사슬들을 가교결합시키는 것은 물질에 더 큰 전단 강도 및 응집 강도를 부여할 수 있다. 이러한 가교결합은 화학적 또는 물리적일 수 있다. 화학적 가교결합은 중합 반응을 겪을 수 있는 중합성 기 및 중합체 내의 다른 기와 반응하거나 또는 상호작용할 수 있는 작용기로부터 선택되는 2개 이상의 기를 갖는 단량체의 도입을 포함할 수 있다. 물리적 가교결합 방법은 주 중합체 성분에 연결되지만 주 중합체 성분으로부터 상 분리되어 중합체 물질 내에서 그 자신의 도메인을 형성하는 능력을 갖는 다른 중합체성 부분(moiety)을 도입하는 것을 포함하였다. 중합체 물질이 접착제 물질인 경우, 예를 들어, 미국 특허 제6,734,256호 (에버애츠(Everaerts) 등), 미국 특허 제7,255,920호 (에버애츠 등), 및 미국 특허 제5,057,366호 (허스맨(Husman) 등)에 기재된 바와 같이, 상 분리된 이들 중합체성 부분은 주요 점탄성 중합체보다 더 높은 유리 전이 온도를 갖도록 선택될 수 있다.

발명의 내용

[0008] 단일 옥사졸리닐 기 + 제1 중합체성 기를 갖는 옥사졸리닐-함유 화합물이 개시된다. 그래프팅된 화합물을 형성하기 위한, 하나 이상의 산성 기를 갖는 제2 화합물과의 옥사졸리닐-함유 화합물의 반응 생성물인 그래프팅된 화합물이 또한 개시된다. 일부 실시 형태에서, 제2 화합물은 적어도 하나의 산성 기를 갖는 중합체 물질(즉, 제2 중합체 물질)이며, 반응 생성물은 그래프팅된 공중합체이다. 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌딩된 조성물이 또한 개시된다.

[0009] 제1 태양에서, 하기 화학식 I의 화합물이 제공된다:

[0010] [화학식 I]



[0011]

[0012] 화학식 I에서, 각각의 R¹은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. 기 R²는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 함유하는 2가 기이다. 기 R²는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, -NR³-, 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. 기 R³은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기(즉, 제1 중합체성 기)이다.

[0013] 제2 태양에서, 반응 혼합물이 개시된다. 반응 혼합물은 (1) 상기에 기재된 화학식 I의 제1 화합물 및 (2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 화합물을 포함한다.

[0014] 제3 태양에서, 그래프팅된 공중합체가 개시된다. 그래프팅된 공중합체는 상기에 기재된 화학식 I의 제1 화합물 및 적어도 하나의 산성 기를 갖는 중합체 물질인 제2 화합물을 포함하는 반응 혼합물의 생성물이다.

[0015] 제4 태양에서, 상기에 기재된 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌딩된 조성물이 개시된다. 블렌딩된 조성물에 포함되는 폴리아미드는 1) 용융 온도가 200℃ 이하이도록, 2) 블렌딩 온도에서 조성물에 적어도 부분적으로 용해성이도록, 또는 3) 1) 및 2) 둘 모두이도록 선택된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 단일 옥사졸리닐 기 + 제1 중합체성 기를 갖는 옥사졸리닐-함유 화합물이 개시된다. 이들 화합물을 하나 이상의 산성 기, 예를 들어 카르복실 기를 갖는 제2 화합물과 반응시켜 그래프팅된 화합물을 형성할 수 있다. 이 반응은, 제2 화합물 상의 산성 기에 의해서 제1 화합물 상의 옥사졸리닐 고리를 개환하고, 제2 화합물에 제1 화

합물의 제1 중합체성 기를 연결하는 (즉, 그래프팅하는) 부착 기를 형성한다.

- [0017] 일부 실시 형태에서, 제2 화합물은 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질이며, 화학식 I의 제1 화합물과 제2 화합물의 반응 생성물은 그래프팅된 공중합체의 형성으로 이어진다. 제2 중합체 물질이 점탄성 물질이면, 생성된 그래프팅된 공중합체는 예를 들어 다양한 조성물, 예를 들어 접착제 조성물에서 사용될 수 있다. 그래프팅된 공중합체의 응집 강도는 흔히 제2 중합체 물질의 것보다 더 크다. 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌딩된 조성물이 또한 개시된다.
- [0018] 종점에 의한 임의의 수치 범위의 언급은 그 범위의 종점, 그 범위 내의 모든 수치, 및 언급된 범위 내의 임의의 더 좁은 범위를 포함하는 의미이다.
- [0019] 단수형 용어("a", "an"), 및 정관사("the")는 기술되는 요소 중 하나 이상을 의미하기 위한 "적어도 하나"와 상호교환가능하게 사용된다.
- [0020] 용어 "알킬"은 알칸의 라디칼인 1가 기를 나타내며, 선형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭 또는 그 조합인 기를 포함한다. 알킬 기의 탄소 원자수는 전형적으로 1 내지 30이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 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 함유한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 에틸헥실, 및 아이소보르닐이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0021] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 나타낸다. 알킬렌은 직쇄형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭 또는 그 조합일 수 있다. 알킬렌의 탄소 원자수는 전형적으로 1 내지 30이다. 몇몇 실시 형태에서, 알킬렌은 1 내지 20개, 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자(즉, 알킬리덴) 또는 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.
- [0022] 용어 "알콕시"는 R이 알킬 기인 화학식 -OR의 1가 기를 나타낸다.
- [0023] 용어 "아미도"는 화학식 -(CO)NH-의 기를 나타낸다.
- [0024] 용어 "아릴"은 방향족이고 탄소환식인 1가 기를 말한다. 아릴은 방향족 고리에 연결되거나 융합된 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 적어도 하나의 고리는 방향족이고, 임의의 다른 고리는 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 아릴 기의 예는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라센일, 파이레닐, 페릴레닐, 및 플루오레닐을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0025] 용어 "아릴렌"은 탄소환식이고 방향족인 2가 기를 나타낸다. 기는 연결되거나, 융합되거나 또는 그 조합인 1개 내지 5개의 고리를 갖는다. 적어도 하나의 고리는 방향족이고, 임의의 다른 고리는 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 아릴렌기는 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리, 또는 하나의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌기는 페닐렌, 바이페닐렌, 터페닐렌, 플루오르에닐렌, 또는 나프탈렌일 수 있다.
- [0026] 용어 "아르알킬"은 아릴 기로 치환된 알킬 기인 1가 기를 나타낸다.
- [0027] 용어 "아릴옥시"는 Ar이 아릴 기인 화학식 -OAr의 1가 기를 나타낸다.
- [0028] 용어 "아릴옥시알킬"은 아릴옥시 기로 치환된 알킬인 1가 기를 나타낸다.
- [0029] 용어 "카르보닐"은 탄소가 산소에 이중 결합으로 부착된 화학식 -(CO)-의 2가 기를 나타낸다.
- [0030] 용어 "카르보닐옥시"는 화학식 -(CO)O의 2가 기를 나타내도록 상호교환가능하게 사용된다.
- [0031] 용어 "카르복실"은 기 -(CO)OH 및/또는 그 염을 나타낸다.
- [0032] 용어 "카르보닐이미노"는 화학식
- [0033] -(CO)NR^b-의 2가 기를 나타내며, 여기서, R^b는 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬, 아실, 알킬설폰일 또는 아릴설폰일이다.
- [0034] 용어 "헤테로알킬"은 하나 이상의 -CH₂- 기가 티오, 옥시 또는 -NR^a- (여기서, R^a는 수소 또는 알킬임)로 치환된 알킬 기인 1가 기를 나타낸다. 헤테로알킬은 선형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭, 또는 그 조합일 수 있으

며, 최대 60개의 탄소 원자 및 최대 40개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로알킬 기는 최대 50개의 탄소 원자와 최대 30개의 헤테로원자, 최대 40개의 탄소 원자와 최대 30개의 헤테로원자, 최대 30개의 탄소 원자와 최대 20개의 헤테로원자, 최대 20개의 탄소 원자와 최대 15개의 헤테로원자, 또는 최대 10개의 탄소 원자와 최대 8개의 헤테로원자를 포함한다.

[0035] 용어 "헤테로알킬렌"은 하나 이상의 CH_2 -기가 티오, -옥시, 또는 $-\text{NR}^a-$ (여기서, R^a 는 수소 또는 알킬임)로 대체된 2가 알킬렌을 나타낸다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭, 또는 그 조합일 수 있으며, 최대 60개의 탄소 원자와 최대 40개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로알킬렌은 최대 50개의 탄소 원자와 최대 30개의 헤테로원자, 최대 40개의 탄소 원자와 최대 30개의 헤테로원자, 최대 30개의 탄소 원자와 최대 20개의 헤테로원자, 최대 20개의 탄소 원자와 최대 15개의 헤테로원자, 또는 최대 10개의 탄소 원자와 최대 8개의 헤테로원자를 포함한다.

[0036] 용어 "헤테로아릴렌"은 방향족이고 헤테로사이클릭인 2가 기를 나타낸다. 즉, 헤테로아릴렌은 5 또는 6원의 방향족 고리 내에 적어도 하나의 헤테로원자를 포함한다. 적합한 헤테로원자는 전형적으로 옥시, 티오, 또는 $-\text{NR}^3-$ (여기서, R^3 은 수소 또는 알킬임)이다. 기는 연결되거나 융합되거나 또는 그 조합인 1개 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 적어도 하나의 고리는 헤테로방향족이고, 임의의 다른 고리는 방향족, 비-방향족, 헤테로사이클릭, 탄소환식, 또는 그 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로아릴렌은 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리, 또는 하나의 고리를 갖는다. 헤테로아릴렌기의 예에는 트리아진-다이일, 피리딘-다이일, 피리미딘-다이일, 피리다진-다이일 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0037] 용어 "(메트)아크릴산"은 아크릴산 및 메타크릴산 모두를 나타낸다. 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 (즉, 아크릴레이트 에스테르) 및 메타크릴레이트 (즉, 메타크릴레이트 에스테르) 둘 모두를 나타내며, 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 둘 모두를 나타낸다.

[0038] 용어 "옥시"는 2가 기 $-\text{O}-$ 를 말한다.

[0039] 용어 "폴리아미드"는 화학식

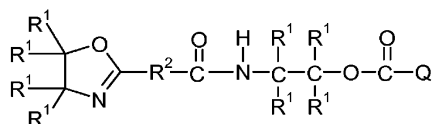
[0040] $-(\text{CO})\text{NH}-$ 의 다수의 아미도 기를 갖는 중합체를 나타낸다.

[0041] 용어 "블렌딩 온도"는 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌딩에 사용되는 온도를 나타낸다. 흔히 블렌딩 온도는 주위 온도에서 최대 300°C , 주위 온도에서 최대 250°C , 또는 주위 온도에서 최대 200°C 의 범위이다.

[0042] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체" 또는 "중합체성"은 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등인 물질을 나타낸다. 마찬가지로, 용어 "중합하다" 또는 "중합"은 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 제조하는 공정을 나타낸다. 용어 "공중합체" 또는 "공중합체성"은 2가지 이상의 상이한 단량체를 사용하여 제조되는 중합체를 나타내기 위하여 사용될 수 있다.

[0043] 옥사졸리닐 기를 갖는 옥사졸리닐-함유 화합물이 제공되며, 이에 더하여 제1 중합체성 기는 하기 화학식 I의 것이다:

[0044] [화학식 I]



[0045] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. 기 R^2 는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 함유하는 2가 기이다. 기 R^2 는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-\text{NR}^3-$, 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬 (예를 들어, 탄소 원자수가 1 내지 10이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 탄소 원자수가 1 내지 4이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 3인 알킬)이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물인 제1 중합체성 기이다.

[0047] 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 또는 아르알킬 기일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 적어도 하나의

R^1 기는 수소이다. 예를 들어, R^1 기들 전부가 수소일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 R^1 기는 알킬, 아릴, 또는 아르알킬이다. R^1 에 적합한 알킬 기는 전형적으로 탄소 원자수가 1 내지 10이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 탄소 원자수가 1 내지 4이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 3이다. 적절한 아릴 기는 흔히 탄소 원자수가 6 내지 12이다. 예시 아릴 기에는 페닐 및 바이페닐이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 아르알킬 기는 흔히 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기와, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다. 예시 아르알킬 기로는 페닐 기 또는 바이페닐 기로 치환된, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬이 있다.

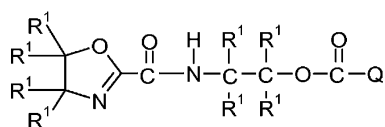
[0048] 일부 실시 형태에서, R^2 는 단일 결합이다. 다른 실시 형태에서, R^2 는 적어도 하나의 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 또는 그 조합을 함유하는 2가 기이다. 이들 실시 형태에서, R^2 는 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. 즉, 일부 실시 형태에서, R^2 는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합이다. 다른 실시 형태에서, R^2 는 (a) 적어도 하나의 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합, + (b) 적어도 하나의 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$, 또는 그 조합을 포함한다.

[0049] 일부 실시 형태에서, R^2 는 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합인 제1 연결 기를 사용하여 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합인 제2 기에 연결된, 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합인 제1 기를 포함한다. 제2 기는 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합인 제2 연결 기를 사용하여 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합인 제3 기에 추가로 연결될 수 있다. 제3 기는 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합인 제3 연결 기를 사용하여 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합인 제4 기에 추가로 연결될 수 있다. 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합으로부터 선택되는 추가의 기는 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합으로부터 선택되는 추가의 연결 기를 사용하여 추가로 연결될 수 있다.

[0050] 예시적인 알킬렌 R^2 기는 탄소 원자수가 1 내지 30이거나, 탄소 원자수가 1 내지 20이거나, 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 예시적인 헤테로알킬렌 R^2 기는 2 내지 60개의 탄소 원자와 1 내지 40개의 헤테로원자, 2 내지 40개의 탄소 원자와 1 내지 30개의 헤테로원자, 2 내지 20개의 탄소 원자와 1 내지 15개의 헤테로원자, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자와 1 내지 6개의 헤테로원자를 갖는다. 예시적인 아릴렌 R^2 기에는 페닐렌 (예를 들어, 메타-페닐렌 또는 파라-페닐렌) 및 바이페닐렌이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 헤테로아릴렌 R^2 기에는 트라이아진-다이일, 피리딘-다이일, 피리미딘-다이일, 및 피리다진-다이일이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0051] 화학식 I의 일부 화합물은 또한 하기 화학식 Ia의 화합물이다:

[0052] [화학식 Ia]

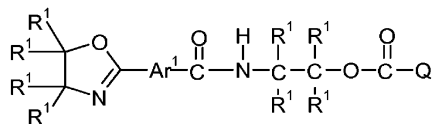


[0053]

[0054] 화학식 I 내의 기 R^2 는 화학식 Ia 내의 단일 결합과 동일하다.

[0055] 화학식 I의 다른 화합물은 또한 하기 화학식 Ib의 화합물이다:

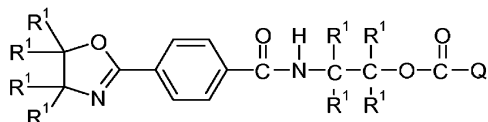
[0056] [화학식 Ib]



[0057]

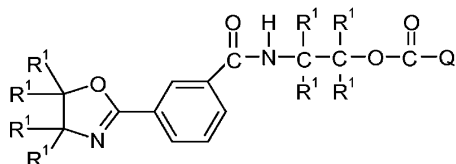
[0058] 화학식 I 내의 기 R^2 는 화학식 Ib 내의 아릴렌 Ar^1 과 동일하다. 임의의 적합한 아릴렌 기가 사용될 수 있지만, 흔히 아릴렌은 하기 화학식 Ic에서와 같이 *para*-페닐렌이거나 또는 하기 화학식 Id에서와 같이 *meta*-페닐렌이다:

[0059] [화학식 Ic]



[0060]

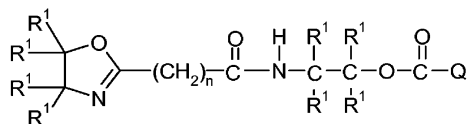
[0061] [화학식 Id]



[0062]

[0063] 화학식 I의 또 다른 화합물은 하기 화학식 Ie에 나타난 바와 같이 알킬렌인 R^2 기를 갖는다:

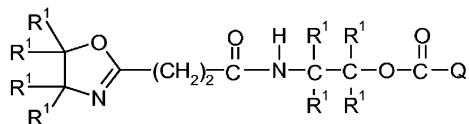
[0064] [화학식 Ie]



[0065]

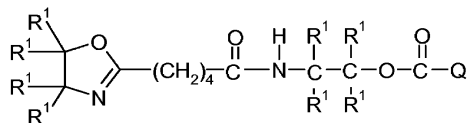
[0066] 변수 n은 임의의 적합한 정수일 수 있지만, 흔히 30 이하, 20 이하, 10 이하, 또는 6 이하이다. 상기 정수는 흔히 1 이상, 2 이상 또는 3 이상이다. 예를 들어, 변수 n은 1 내지 30의 범위, 1 내지 20의 범위, 1 내지 10의 범위, 또는 1 내지 6의 범위일 수 있다. 화학식 Ie의 더욱 특별한 일부 화합물로는 n이 2와 동일한 하기 화학식 If 및 n이 4와 동일한 하기 화학식 Ig의 것이 있다:

[0067] [화학식 If]



[0068]

[0069] [화학식 Ig]

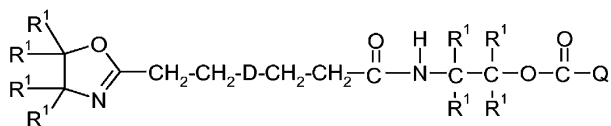


[0070]

[0071] 화학식 I의 또 다른 화합물은 헤테로알킬렌인 R^2 기를 갖는다. 적합한 헤테로알킬렌 기는 흔히 화학식 $-(C_pH_{2p}D)_m-(C_qH_{2q})-$ 의 것이며, 여기서, p 및 q는 각각 독립적으로 1 내지 10의 범위, 1 내지 6의 범위, 또는 1 내지 4의 범위의 정수이고, m은 1 내지 20의 범위, 1 내지 10의 범위, 1 내지 6의 범위, 또는 1 내지 4의 범위

의 정수이다. 기 D는 흔히 옥시 또는 티오이다. 더욱 특별한 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 화합물은 D가 옥시 또는 티오인 하기 화학식 Ih의 것이다:

[0072] [화학식 Ih]



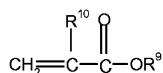
[0073]

[0074] 화학식 I 및 화학식 Ia 내지 화학식 Ih의 화합물들 전부는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기인 기 Q를 갖는다. 중합 반응은 자유 라디칼 중합 반응 또는 음이온 중합 반응일 수 있다.

[0075] 임의의 적합한 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 중합체성 기 Q (즉, 제1 중합체성 기 Q)를 형성할 수 있다. 적합한 단량체에는 다양한 (메트)아크릴레이트 (즉, 다양한 (메트)아크릴레이트 에스테르), (메트)아크릴산, (메트)아크릴아미드, 비닐 화합물 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, Q는 중합체성 기를 형성하는데 사용되는 단량체 모두가 동일한 단일중합체성 기이다. 다른 실시 형태에서, Q는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체이다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 화합물의 중합체성 기 Q는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트로부터 형성된다. (메트)아크릴레이트는 흔히 하기 화학식 II의 것이다:

[0077] [화학식 II]



[0078]

[0079] 이 화학식에서, 기 R¹⁰은 수소 또는 메틸이고, 기 R⁹는 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 아릴옥시알킬이다. 적합한 알킬 기는 흔히 탄소 원자수가 1 내지 20이거나, 탄소 원자수가 1 내지 10이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 적합한 헤테로알킬 기는 흔히 2 내지 30개의 탄소 원자와 1 내지 16개의 헤테로원자, 2 내지 20개의 탄소 원자와 1 내지 12개의 탄소 원자, 2 내지 10개의 탄소 원자와 1 내지 6개의 헤테로원자, 또는 2 내지 6개의 탄소 원자와 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는다. 알킬 및 헤테로알킬 기는 선형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭, 또는 그 조합일 수 있다. 적절한 아르알킬 기는 흔히 탄소 원자수가 7 내지 18이다. 예로는 페닐로 치환된 알킬 기가 있다. 적합한 아릴옥시알킬 기는 흔히 탄소 원자수가 7 내지 18이다. 예로는 옥시페닐로 치환된 알킬 기가 있다. 단일중합체로 형성될 경우, 이들 단량체는 다양한 범위의 유리 전이 온도를 가질 수 있다.

[0080] 단량체는 화학식 I의 화합물의 특정 용도에 따라 원하는 유리 전이 온도를 제공하도록 선택될 수 있다. 더 구체적으로, 유리 전이 온도가 20℃ 이상과 동일한 중합체성 Q 기는 열가소성인 경향이 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "열가소성"은 가열 시에 유동적이며, 실온으로 냉각될 시에는 원래 상태로 되돌아가는 중합체 물질을 나타낸다. 유리 전이 온도가 20℃ 미만인 중합체성 기는 고무질인 경향이 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "고무질"은 천연 고무에 특징적인 탄성 특성을 갖는 중합체 물질을 나타낸다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용되는 화학식 II의 단량체는 (메트)아크릴레이트, 예컨대 n-부틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 2-에톡시 에틸 아크릴레이트, 2-에톡시 에틸 메타크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 아이소데실 메타크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 메타크릴레이트, 아이소트라이데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-메톡시 에틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 및 n-옥틸 메타크릴레이트로부터 선택된다. 이들 단량체는, 단일중합체성 기로 형성될 때, 유리 전이 온도가 20℃ 미만, 10℃ 미만 또는 0℃ 미만인 경향이 있다.

[0082] 다른 실시 형태에서, 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용되는 화학식 II의 단량체는 (메트)아크릴레이트 (즉, (메트)아크릴레이트 에스테르), 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 사이클로헥실

메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 노닐페놀 메타크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐사이클로헥실 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퍼릴 메타크릴레이트, 트라이플루오로에틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이사이클로펜테닐옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 및 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 이들 단량체는, 단일중합체성 기로 형성될 때, 유리 전이 온도가 20℃ 이상, 30℃ 이상, 40℃ 이상, 또는 50℃ 이상과 동일한 경향이 있다.

[0083] (메트)아크릴레이트 단량체 중 임의의 것은 선택적으로 아미노 기, 하이드록실 기, 또는 에폭시 기와 같은 기로 치환될 수 있다. 치환체는 단량체의 극성을 증가시키는 경향이 있다. 하이드록실 치환체를 갖는 (메트)아크릴레이트의 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 및 4-하이드록실부틸 (메트)아크릴레이트가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 에폭시 치환체를 갖는 (메트)아크릴레이트의 예에는 글리시딜 (메트)아크릴레이트가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 아미노 기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 예에는 N,N-다이알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0084] (메트)아크릴레이트는 또한 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 폴리(알콕시알킬 (메트)아크릴레이트), 예컨대 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트일 수 있다. 이들은 극성 분자인 경향이 있다.

[0085] 중합체성 기 Q는 전형적으로 비-산성 단량체로부터 제조된다. 기 Q가 단량체들의 혼합물로부터 제조되면, 단량체의 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 97 중량% 이상, 98 중량% 이상, 또는 99 중량% 이상은 카르복실 기와 같은 산성 기를 갖지 않는다 (즉, 단량체에는 산성 기가 없다). 일부 실시 형태에서, 제1 단량체 조성물 중의 단량체 모두는 산성 기가 없다. 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용되는 산성 단량체의 함량이 너무 많으면, 단일 옥사졸리닐 기를 갖는 화학식 I의 화합물을 제조하기 어려울 수 있다.

[0086] 특별한 일부 Q 기는 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 폴리(벤질 메타크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(페녹시에틸 아크릴레이트), 및 랜덤 또는 블록 폴리(아이소보르닐 아크릴레이트-코-벤질 메타크릴레이트)로부터 제조된다.

[0087] 중합체성 기 Q의 형성에 적합한 다른 에틸렌계 불포화 단량체로는 (메트)아크릴아미드, 알킬 아크릴아미드, 예를 들어 t-부틸 아크릴아미드, 모노알킬아미노알킬 아크릴아미드, 예를 들어 메틸아미노에틸 아크릴아미드, 다이알킬아미노알킬아크릴아미드, 예를 들어 다이메틸아미노에틸아크릴아미드 등이 있다.

[0088] 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용될 수 있는 적합한 또 다른 에틸렌계 불포화 단량체는 다양한 비닐 단량체, 예컨대 비닐 에테르 단량체, 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체, 비닐 에스테르 단량체 등이다. 적합한 비닐 에테르 단량체에는 예를 들어, 비닐 메틸 에테르가 포함된다. 적합한 비닐 아릴 단량체에는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 알킬 치환된 스티렌 (예를 들어, 비닐 톨루엔, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 아이소프로필스티렌, 및 tert-부틸스티렌) 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 비닐 아릴 단량체 중 임의의 것은 선택적으로 아미노, 하이드록실, 알콕시, 할로 등으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 적합한 비닐 헤테로사이클릭 단량체는 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 및 n-비닐 카프로락탐을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 비닐 에스테르에는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 단량체, 예를 들어 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체, 및 일부 비닐 에스테르 단량체는, 단일중합체성 기로 형성될 때 유리 전이 온도가 20℃ 이상, 30℃ 이상, 40℃ 이상, 또는 50℃ 이상인 경향이 있다.

[0089] 일부 특별한 Q 중합체성 기는 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체, 또는 그 조합과 같은 비닐 단량체로부터 제조된다. 이들 Q 기는 단일중합체, 랜덤 공중합체, 또는 블록 공중합체일 수 있다. 블록 공중합체는 2개 이상의 블록을 가질 수 있다. 일부 블록 공중합체는 폴리(비닐 아릴 단량체)의 제1 블록 및 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 제2 블록을 갖는다. 일부 특별한 중합체의 예로는 폴리(스티렌), 랜덤 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘), 및 다이-블록 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘)이 있다.

[0090] 중합체성 기 Q는 임의의 적합한 분자량을 가질 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 중량 평균 분자량 (Mw)은 5,000 그램/몰 (즉, 5,000 달톤)을 초과한다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은 7,500 그램/몰을 초과하거나,

10,000 그램/몰을 초과하거나, 12,000 그램/몰을 초과하거나, 15,000 그램/몰을 초과하거나, 또는 20,000 그램/몰을 초과할 수 있다. 중량 평균 분자량은 흔히 150,000 g/몰 이하, 120,000 g/몰 이하, 100,000 g/몰 이하, 80,000 g/몰 이하, 60,000 g/몰 이하 또는 40,000 g/몰 이하이다. 분자량이 너무 크면, 생성된 화학식 I의 화합물이 제1 화합물의 중량을 기준으로, 허용가능하지 않게 낮은 옥사졸리닐 기의 농도를 가질 수 있다. 즉, 옥사졸리닐 기에 기인하는 화합물의 중량%는 중합체성 기에 기인하는 제1 화합물의 중량%에 비해서 허용가능하지 않게 낮을 수 있다.

[0091] 중합체성 기 Q는 음이온 중합 또는 자유 라디칼 중합에 의해서 형성될 수 있지만, 자유 라디칼 중합 기술이 흔히 사용된다. 중합 반응은 전형적으로 개시제의 존재 하에서 수행한다. 임의의 공지된 개시제를 사용할 수 있지만, 개시제는 흔히 아조 화합물이다. 적합한 아조 화합물에는 듀폰(DuPont) (미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 상표명 바조(VAZO) 64 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), 듀폰으로부터 상표명 바조 67 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 바조 52 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴) 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 카르복실-함유 개시제, 예컨대 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)을 사용하는 것이 흔히 바람직한데, 이는 이러한 개시제는 화학식 I의 화합물을 제조하는 데 연루된 중합체 중간체 (Q-(CO)-OH)가 카르복실 기를 가질 가능성을 증가시키는 경향이 있기 때문이다. 개시제는 전형적으로 단량체 조성물 중의 단량체의 중량을 기준으로, 0.01 내지 5 중량% 범위, 0.05 내지 3 중량% 범위, 0.05 내지 2 중량% 범위, 0.05 내지 1 중량% 범위, 또는 0.1 내지 1 중량% 범위의 양으로 첨가된다. 개시제의 양은 중합체성 기 Q의 중량 평균 분자량을 제어하도록 사용될 수 있다. 보다 많은 양의 개시제를 사용하면, 보다 많은 중합체 사슬이 형성된다. 이것은 보다 낮은 중량 평균 분자량을 갖는 중합체 사슬을 유발한다. 반대로, 보다 적은 양의 개시제를 사용하면, 보다 높은 중량 평균 분자량을 갖는 보다 적은 중합체 쇄가 형성된다.

[0092] 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용되는 단량체 조성물은 또한 분자량을 제어하기 위해서 사슬 전달제를 포함할 수 있다. 유용한 사슬 전달제의 예에는 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄, 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 카르복실-함유 사슬 전달제, 예컨대 3-메르캅토프로피온산을 사용하는 것이 흔히 바람직하다. 이들 카르복실-함유 사슬 전달제는 화학식 I의 화합물을 제조하는데 포함되는 중합체 중간체가 카르복실 기를 가질 가능성을 증가시키는 경향이 있다.

[0093] 사슬 전달제는 대부분의 에틸렌계 불포화 단량체와 함께 사용될 수 있다. 사슬 전달제를 사용할 경우, 중합체 물질의 한 말단은 흔히 개시제로부터 유래된 기지만, 다른 한 말단은 사슬 전달제로부터 유래된 기일 수 있다. 개시제 또는 사슬 전달제의 적어도 하나는 산성 작용체(예를 들어, 카르복실 기)를 제공하도록 선택될 수 있다. 산성 작용체를 포함하는 개시제 및 사슬 전달제 둘 모두를 사용하는 것은 대부분의 중합체 사슬이 산성 작용체를 포함할 가능성을 증가시키는 경향이 있다.

[0094] 사슬 전달제 대신에, 단량체 조성물은 니트록사이드 매개제(mediating agent), 예컨대 알파 에이사(Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 구매가능한 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시(TEMPO), 1,1,3,3-테트라에틸-2,3-다이하이드로-1H-아이소인돌린-2-일옥실, 다이-tert-부틸 니트록사이드, 또는 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 구매가능한 4-옥소-TEMPO를 포함할 수 있다. 중합 반응은 "리빙(living)" 또는 "제어성(controlled)"인 것으로 간주되며, 원할 경우 개시되고 종결될 수 있다. 제어 메커니즘은 알콕시 아민 연결을 형성하는 활성(즉, 전파(propagating)) 중합체 사슬 상의 자유 라디칼에 대한 니트록사이드 매개제의 가역 커플링에 좌우된다. 니트록사이드 매개제의 첨가는 중합체 사슬이 휴지기가 되게 하여 추가로 전파될 수 없게 한다. 그러나, 특정 온도에서는, 알콕시 아민 연결이 절단되어 중합체 사슬이 활성으로 되어 성장을 계속하도록 할 수 있다. 따라서, 활성 중합체 사슬과 휴지기 중합체 사슬 사이의 평형은 중합에 사용되는 온도 범위의 선택을 통해서 제어될 수 있다. 상기 온도 범위는 전형적으로 100℃ 내지 160℃의 범위이다. 생성된 중합체 물질은 분자량 분포가 상대적으로 좁은 경향이 있다.

[0095] 니트록사이드 매개제는 흔히 스티렌과 같은 단량체의 중합에 사용된다. 니트록사이드 화합물을 사용할 경우, 중합체 물질의 한 말단은 흔히 개시제로부터 유래된 기이고, 다른 한 말단은 니트록사이드 화합물일 수 있다. 이들 중 적어도 하나는 전형적으로 산 작용체 (예를 들어, 카르복실 기)를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 개시제가 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이고 니트록사이드 매개제 TEMPO를 사용하는 경우, 중합체의 한 말단은 통상적으로 기 -NH-C(CN)(CH₃)-CH₂-CH₂-COOH이다. 이러한 예에서, 카르복실 기는 개시제에 의해서 제공된다.

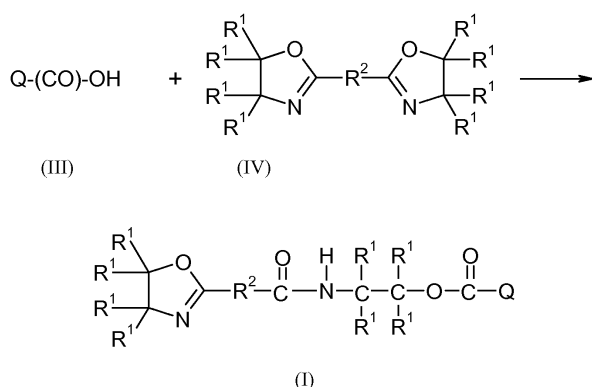
[0096] 일부 경우에, 니트록사이드 매개제 및 개시 화학종은 하나의 화합물로부터 얻을 수 있다. 예를 들어, 일부 알콕시아민 화합물은 특정 온도에서 분해되어 개시 라디칼 및 니트록사이드 라디칼 둘 모두를 생성할 수 있다.

이러한 개시제는 메세슈미트(Messerschmidt) 등의 문헌[Macromolecules, 41 (2008)]에 기재되어 있다. 분해된 알콕시아민으로부터의 개시 화학종은 또한 카르복실 기를 가질 수 있으며, 사슬의 한 말단에 카르복실 기를 갖는 생성된 중합체성 기를 남긴다. 사슬의 다른 한 말단은 분해된 알콕시아민 화합물의 니트록사이드 부분으로 캡핑된다. 문헌[Leenen et al., *e-Polymers*, 71 (2005)] 및 문헌[Dufils et al. (*Polymer*, 48 (2007))]에 기재된 이러한 한 화합물은 2-메틸-2-(N-tert-부틸-N-(1'-다이에틸포스포노-2,2'-다이에틸프로필)아민옥실)프로판산이다.

[0097] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "다분산도" 또는 "다분산 지수"는 분자량 분포의 척도이며, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)을 수평균 분자량(Mn)으로 나눈 값을 나타낸다. 분자량 모두가 동일한 중합체 물질은 다분산도가 1.0이지만, 하나를 초과하는 분자량을 갖는 중합체 물질은 다분산도가 1.0을 초과한다. 다분산도는 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다. 다분산 지수는 전형적으로 10.0 미만, 5.0 미만, 2.0 미만, 1.5 미만, 1.4 미만, 1.3 미만, 1.2 미만, 또는 1.1 미만이다. 니트록사이드 매개제를 사용하는 경우, 다분산 지수는 흔히 1.0 내지 1.4 범위, 1.0 내지 1.3 범위, 또는 1.0 내지 1.2 범위이다. 전통적인 사슬 전달제를 니트록사이드 매개제 대신에 사용하는 경우와 같이, 비(non)-리빙 중합 방법을 사용하는 경우, 다분산 지수는 흔히 1.5 내지 10.0 범위, 1.5 내지 6.0 범위, 1.5 내지 4 범위, 1.5 내지 2.0 범위, 1.5 내지 2.0 범위, 또는 1.6 내지 2.0 범위이다.

[0098] 화학식 I의 화합물은 하기 반응식 A에 도시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0099] [반응식 A]



[0100]

[0101] 반응식 A에서, 화학식 III의 화합물은 카르복실-종결된 중합체이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물을 포함하는 제1 중합체성 기이다. 기 Q는 흔히 자유 라디칼 중합 방법 또는 음이온 중합 방법에 의해서 제조된다. 화학식 IV의 화합물은 비스-옥사졸린 화합물이다. 화학식 III에서 중합체성 기 Q 및 화학식 IV에서 기 R¹ 및 R²는 화학식 I에 대해서 상기에 정의된 바와 동일하다.

[0102] 화학식 III의 화합물은 전형적으로 단지 하나의 카르복실 기를 갖는다. 즉, 중합체성 기 Q는 통상적으로 카르복실 기를 함유하지 않거나 또는 단지 소량의 카르복실 기를 함유한다. 중합체성 기 Q 내의 다수의 카르복실 기는 화학식 IV의 비스-옥사졸린 화합물과 반응할 때 화학적 가교결합을 형성하는 경향이 있다. 그러나, 카르복실 기의 농도가 충분히 낮으면, 이들 기와 비스-옥사졸린 화합물의 반응 가능성이 최소화될 수 있다. 즉, 기 Q 내의 낮은 수준의 카르복실 기를 사용할 수 있다.

[0103] 화학식 IV의 일부 적합한 비스-옥사졸린 화합물은 구매가능하다. 이들은 1,4-페닐렌 비스-옥사졸린, 1,3-페닐렌 비스-옥사졸린, 2,2'-비스-(2-옥사졸린), 티오다이에틸렌-비스-(2-옥사졸린), 테트라메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 옥시다이에틸렌-비스-(2-옥사졸린), 및 1,2-비스(4,4'-다이에틸-2-옥사졸린-2-일)에탄올을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 1,4-페닐렌 비스-옥사졸린, 1,3-페닐렌 비스-옥사졸린, 및 2,2'-비스-(2-옥사졸린)의 사용이 바람직하다.

[0104] 이들 및 다른 비스-옥사졸린 화합물이 임의의 공지된 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 일부 합성 방법에서, 비스-옥사졸린 화합물은 수화제를 이용하여 상응하는 비스아미드 알코올의 폐환에 의해 제조된다. 적합한 탈수제는 진한 황산 또는 티오닐 클로라이드를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 다른 합성 방법에서, 비스-옥사졸린 화합물은 염기를 이용하여 상응하는 비스아미드 할라이드의 폐환에 의해 제조될 수 있다. 또 다른 합성 방법에서, 비스-옥사졸린 화합물은 루이스산(Lewis acid)의 존재 하에 다이니트릴과, 에탄올 아민 또는 프로판

을 아민 중 어느 하나를 (예를 들어 약 180℃로) 가열함으로써 제조된다. 이들 합성 방법에 대한 상세 사항은 유럽 특허 제1548012호 (마이어(Mayer) 등), 국제특허 공개 WO 96/34909호 (룬첸스(Loontjens) 등), 문헌[A. Krosropour, *Synlett.*, 18, 2747 (2005)] 및 문헌[H. Togo (*Synthesis*, 14, 2329 (2009))]에 추가로 기재되어 있다.

[0105] 반응식 A는 전형적으로 화학식 III의 화합물 내의 산성 기에 대하여 화학식 IV의 비스-옥사졸린 화합물 내의 옥사졸리닐 기를 몰 과량으로 사용한다. 옥사졸리닐 기의 몰 수는 흔히 산성 기의 몰 수의 2배 이상, 2.5배 이상, 3배 이상, 3.5배 이상, 또는 4배 이상이다. 이러한 과량은 비스-옥사졸린 화합물 내의 두 옥사졸리닐 기와 화학식 III의 카르복실-중결된 중합체의 반응을 감소시키는 경향이 있다. 이 반응은 둘 모두의 옥사졸리닐 고리가 아닌 하나의 옥사졸리닐 고리의 개환을 유발한다. 화학식 I의 목적하는 생성물은 화학식 III의 카르복실-중결된 중합체와의 반응에 의해 고리가 개환되지 않은 옥사졸리닐 기를 갖는다.

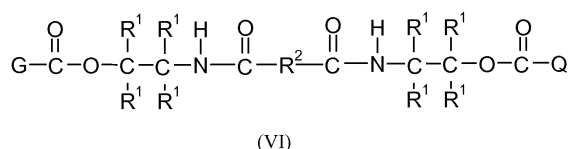
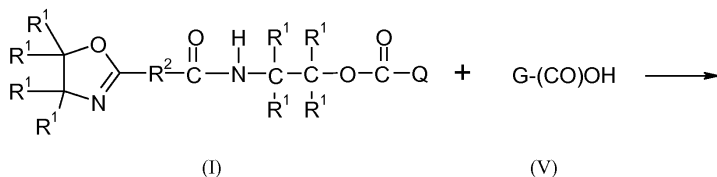
[0106] 전형적으로 반응식 A는 화학식 III의 중합체 및 화학식 IV의 비스-옥사졸린 화합물과 혼화가능한 용매의 존재 하에 일어날 수 있다. 50℃ 내지 80℃의 범위, 55℃ 내지 75℃의 범위, 또는 55℃ 내지 65℃의 범위의 온도가 흔히 사용된다. 화학식 I의 화합물의 제조에 적합한 용매에는 톨루엔, 자일렌, 에틸 아세테이트, 및 메틸 에틸 케톤이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 이어서, 옥사졸리닐-종결된 중합체와 혼화성인 다량의 용매를 첨가하여, 생성된 화학식 I의 옥사졸리닐-종결된 중합체를 침전시킨다. 용매의 부피는 흔히 생성물 용액 부피의 5배 이상, 6배 이상, 8배 이상, 또는 10배 이상이다. 생성물 (즉, 화학식 I의 화합물)의 침전에 적합한 용매에는 메탄올이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 이어서, 침전된 중합체 물질을 여과하고, 건조시킬 수 있다. % 수율은 흔히 85%를 초과하거나, 90%를 초과하거나, 92%를 초과하거나, 또는 95%를 초과한다.

[0107] 반응식 A는 화학식 I의 화합물을 제조하기 위한 융통성있는 방법을 제공한다. 보다 특별하게는, 자유 라디칼 중합 반응을 사용한 중간체 카르복실-함유 화합물 Q-(CO)OH의 형성은 중합체성 기 Q를 형성하는데 사용되는 단량체의 선택에 있어서 큰 융통성을 허용한다.

[0108] 일단 형성되면, 화학식 I의 제1 화합물을 산성 기를 갖는 제2 화합물과 반응시켜 그래프팅된 화합물을 형성할 수 있다. 달리 말하면, (1) 화학식 I의 제1 화합물 및 (2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 화합물을 포함하는 반응 혼합물이 제공된다. 제1 화합물과 제2 화합물의 반응은 제1 중합체성 기 Q를 제2 화합물에 그래프팅시키는 부착 기를 형성한다. 부착 기는 화학식 I의 제1 화합물의 옥사졸리닐 기와 제2 화합물 상의 산성 기의 반응에서 생긴다.

[0109] 반응식 B는 그래프팅된 화합물을 형성하기 위한 하나의 이러한 반응의 예이다. 이 반응식에서, 화학식 I의 화합물을 카르복실-함유 화합물 G-(CO)OH와 반응시켜서 화학식 VI의 그래프팅된 화합물을 형성한다. 이 반응식에서, 제2 화합물 상의 산성 기는 카르복실 기이다. 화학식 V 및 VI 내의 기 G는 임의의 적합한 유기 기일 수 있으며, 흔히 중합체성 기이다.

[0110] [반응식 B]



[0111]

[0112] 설명의 용이성을 위해서, 화학식 V의 카르복실-함유 화합물 G-(CO)OH를 이 반응식에서 단지 하나의 카르복실 기를 갖는 것으로 도시하였지만, 이 화합물은 임의의 적합한 수의 카르복실 기를 가질 수 있다. 즉, 최종 생성물은 화학식 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 의 다수의 기를 포함할 수 있다. 제2 화합물이 다수의 카르복실 기를 가지면, 전부의 또는 임의의 분율의 이들 카르복실 기가 화학식 I의 화합물과 반응할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 화합물은 적어도 하나의 산성 기를 갖는 중합체 물질 (즉, 제2 중합체 물질)이다. 달리 말하면, (1) 상기에 기재된 화학식 I의 제1 화합물 및 (2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 중

합체 물질(즉, 제2 중합체 물질)인 제2 화합물을 포함하는 반응 혼합물의 생성물인 그래프팅된 공중합체가 제공된다. 제2 중합체 물질은 흔히 다수의 산성 기를 갖는다. 반응 생성물은 그래프팅된 공중합체이며, 이때 제2 중합체 물질은 그래프팅된 공중합체의 골격이며, 제1 화합물로부터의 중합체성 기 Q는 펜던트 기의 일부이다. 산성 기가 카르복실 기이면, 그래프팅된 공중합체는 화학식

[0113] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 여기서, R^1 , R^2 , 및 Q는 상기에 정의된 바와 동일하다. 적어도 하나의 산성 기를 갖는 임의의 중합체 물질을 제2 중합체 물질로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 제2 중합체 물질은 다수의 산성 기를 갖는다. 일부 적합한 제2 중합체 물질은 산성 단량체를 포함하는 제2 단량체 조성물의 중합에 의해서 형성된다. 적합한 산성 단량체는 전형적으로 에틸렌계 불포화 기 및 산성 기 또는 산성 기의 염을 갖는다. 산성 단량체는 예를 들어, 에틸렌계 불포화 카르복실산 (즉, 산성 기가 $-COOH$ 기임), 에틸렌계 불포화 포스포산 (즉, 산성 기가 $-PO_3H_2$ 기임), 에틸렌계 불포화 설폰산 (즉, 산성 기가 $-SO_3H$ 기임), 또는 이들의 염일 수 있다. 다수의 산성 단량체를 사용할 수 있다. 다수의 산성 단량체를 사용하면, 이들은 동일하거나 또는 상이한 산성 기를 가질 수 있다.

[0114] 예시 산성 단량체에는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 2-아크릴아미도에탄설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 비닐설폰산, 비닐포스포산 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 산성 단량체가 염의 형태이면, 염의 양이온은 알칼리 금속 (예를 들어, 나트륨, 칼륨, 또는 리튬 이온), 알칼리토류의 이온 (예를 들어, 칼슘, 마그네슘, 또는 스트론튬 이온), 암모늄 이온, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 암모늄 이온, 하나 이상의 아릴 기로 치환된 암모늄 이온, 또는 하나 이상의 아릴 기와 하나 이상의 알킬 기로 치환된 암모늄 이온일 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 산성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산 (즉, 산 기가 카르복실 기임)이다.

[0115] 일부 예에서, 제2 중합체 물질은 산성 단량체의 단일중합체이다. 예를 들어, 제2 중합체 물질은 폴리(메트)아크릴산일 수 있다. 다른 예에서, 제2 중합체 물질은 산성 단량체 및 적어도 하나의 다른 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제2 단량체 조성물로부터 형성된 공중합체이다. 화학식 I 내의 중합체성 기 Q의 형성에 적합한 단량체로서 상기에 기재된 에틸렌계 불포화 단량체 중 임의의 것을 제2 단량체 조성물에서 사용할 수 있다.

[0116] 예를 들어, (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 (즉, (메트)아크릴레이트 에스테르)를 포함하는 제2 단량체 조성물로부터 일부의 보다 특별한 제2 중합체 물질을 형성할 수 있다. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 비(non)-3차 알코올의 반응 생성물이다. 비-3차 알코올은 전형적으로 탄소 원자수가 1 내지 20, 탄소 원자수가 1 내지 18, 탄소 원자수가 3 내지 18, 탄소 원자수가 1 내지 14, 탄소 원자수가 1 내지 12, 탄소 원자수가 2 내지 12, 탄소 원자수가 3 내지 12, 또는 탄소 원자수가 4 내지 12이다. 알코올은 화학식 $R^{11}OH$ 의 것일 수 있고, 여기서, R^{11} 은 알킬 기 (선형 알킬 기, 사이클로알킬 기 또는 바이스이클로알킬 기 포함), 알케닐 기, 아릴 기 또는 아르알킬 기이다. 비-3차 알코올의 적합한 예에는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 사이클로헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 2-메틸-1-헥산올, 1-노난올, 2-노난올, 1-데칸올, 2-데칸올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 2-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 1-옥타데칸올, 2-옥타데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤, 2-프로필헵탄올, 아이소보르네올, 페닐메탄올, 페녹시에탄올 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0117] (메트)아크릴레이트는 흔히 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0118] 다른 선택적 공단량체가 또한 제2 단량체 조성물에 존재할 수 있다. 이들 선택적 공단량체에는 (메트)아크릴아미드, N,N-다이알킬 (메트)아크릴아미드 (예를 들어, N,N-다이메틸아크릴아미드 및 N,N-다이에틸아크릴아미드), N,N-다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, N,N'-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트), (메트)아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, N-비닐 피롤리돈, 시아노알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 시아노에틸 아크릴레이트), 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 하이드록시에틸메타크릴레이트)가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 또 다른 적합한 공단량체에는 폴리(알킬렌 옥사이드) 아크릴레이트, 예컨대

폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 및 에톡시에톡시에틸아크릴레이트가 포함된다.

[0119] 제2 단량체 조성물은 예를 들어 1 내지 30 중량%의 (메트)아크릴산 및 70 내지 99 중량%의 (메트)아크릴레이트 (즉, (메트)아크릴레이트 에스테르)를 포함할 수 있다. 중량%는 제2 중합체 물질을 제조하는데 사용되는 제2 단량체 조성물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한다. 이 조성을 갖는 중합체 물질은 유리 전이 온도가 20℃ 미만, 10℃ 미만, 0℃ 미만, -10℃ 미만, 또는 -20℃ 미만인 점탄성 물질(즉, 유동할 수 있는 탄성중합체 물질)인 경향이 있다. 이들 그래프팅된 공중합체는 다양한 접착제 조성물에서, 예를 들어 감압 접착제 조성물에서 사용될 수 있다. 더 많은 양의 (메트)아크릴산이 포함되면, 제2 중합체 물질의 유리 전이 온도 및 강성은 바람직하지 않게 높아질 수 있다. 그러나, (메트)아크릴산이 너무 적으면, 상기 제2 중합체 물질과 제1 화합물의 반응 가능성이 낮아지거나, 또는 생성된 그래프팅된 공중합체에서 그래프팅 부위가 매우 적어진다. 그래프팅된 부위가 너무 적으면, 그래프팅된 중합체 및 그래프팅된 공중합체를 함유하는 임의의 접착제의 응집 강도는 허용가능하지 않게 낮아질 수 있다.

[0120] 일부 예에서, 제2 단량체 조성물은 제2 단량체 조성물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로, 1 내지 25 중량%의 (메트)아크릴산과 75 내지 99 중량%의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 1 내지 20 중량%의 (메트)아크릴산과 80 내지 99 중량%의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 1 내지 15 중량%의 (메트)아크릴산과 85 내지 99 중량%의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 1 내지 10 중량%의 (메트)아크릴산과 90 내지 99 중량%의 (메트)아크릴레이트 에스테르, 또는 5 내지 15 중량%의 (메트)아크릴산과 85 내지 95의 중량% (메트)아크릴레이트 에스테르를 함유한다.

[0121] 단량체 이외에, 제2 단량체 조성물은 전형적으로 또한 다양한 단량체의 자유 라디칼 중합을 위한 개시제를 포함한다. 중합 개시제는 열개시제, 광개시제 또는 이들 모두일 수 있다. 자유 라디칼 중합 반응을 위해서 공지된 임의의 적합한 열개시제 또는 광개시제를 사용할 수 있다. 개시제는 전형적으로 제2 단량체 조성물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 5 중량% 범위, 0.01 내지 2 중량% 범위, 0.01 내지 1 중량% 범위, 또는 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0122] 일부 실시 형태에서, 열개시제를 사용한다. 열개시제는 전형적으로 과산화물, 아조 화합물, 과황산염, 또는 레독스(redox) (환원-산화) 시스템이다. 적합한 과산화물에는 벤조일 퍼옥사이드, 사이클로hex산 퍼옥사이드, 테카노일 퍼옥사이드, 다이쿠밀 퍼옥사이드, 다이세틸 퍼옥사이드, 다이카르보네이트, 및 라우릴 퍼옥사이드가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 아조 화합물에는 듀폰 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)으로부터 상표명 바조 67 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2-메틸부탄 니트릴), 듀폰으로부터 바조 64 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), 및 듀폰으로부터 바조 52 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄 니트릴)이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 과황산염에는 과황산칼륨, 과황산나트륨, 및 과황산암모늄이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 레독스 시스템에는 과황산염과 환원제, 예컨대 메타중아황산나트륨 또는 중아황산나트륨의 조합, 3차 아민, 예컨대 다이메틸아닐린과 조합된 과산화물, 또는 전이 금속 (예를 들어, 코발트 나프타네이트)과 조합된 하이드로과산화물 (예를 들어, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드)이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0123] 일부 실시 형태에서, 광개시제를 사용한다. 일부 예시적인 광개시제는 벤조인 에테르 (예를 들어, 벤조인 메틸 에테르 또는 벤조인 아이소프로필 에테르) 및 치환된 벤조인 에테르 (예를 들어, 아니소인 메틸 에테르)이다. 다른 예시적인 광개시제는 치환된 아세토페논, 예컨대 2,2-다이에톡시아세토페논 또는 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 (시바 코포레이션(Ciba Corp.; 미국 뉴욕주 태리타운 소재)로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 651로 구매가능하거나 또는 사토머(Sartomer; 미국 펜실베이니아주 엑손 소재)로부터 상표명 에사큐어(ESACURE) KB-1로 구매가능함)이다. 또 다른 예시적인 광개시제는 치환된 알파-케톤, 예컨대 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 방향족 설폰일 클로라이드, 예컨대 2-나프탈렌설폰일 클로라이드, 및 광활성 옥심, 예컨대 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심이다.

[0124] 제2 단량체 조성물은 또한 전형적으로 자유 라디칼 중합 반응을 조절함으로써 제2 중합체 물질의 분자량을 제어하기 위한 사슬 전달제를 포함한다. 적합한 사슬 전달제에는 할로겐화 탄화수소 (예를 들어, 사브롬화탄소) 및 황 화합물, 예를 들어 메르캅탄 (예를 들어, 라우릴 메르캅탄, 부틸 메르캅탄, 에탄티올, 아이소옥틸티오글리콜레이트 (IOTG), 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 2-에틸헥실 메르캅토프로피오네이트, 2-메르캅토이미다졸, 및 메르캅토에틸 에테르)이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 특정 유기 용매, 예컨대 에탄올, 아이소프로판올, 및 에틸 아세테이트는 또한 사슬 전달제로서 사용될 수 있다.

[0125] 제2 단량체 조성물 중에 포함된 사슬 전달제의 양은 목적하는 분자량 및 사용되는 특정 사슬 전달제에

좌우된다. 황 화합물과 비교할 경우, 예를 들어, 유기 용매는 통상적으로 덜 활성이고, 보다 많은 양으로 존재할 필요가 있다. 사슬 전달제는 흔히 제2 단량체 조성물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 상기 양은 흔히 제2 단량체 조성물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 0.01 내지 2 중량%, 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 0.5 중량% 범위이다.

[0126] 임의의 적합한 방법 또는 공정 (예를 들어, 미국 특허 제5,986,011호 (엘리스(Ellis)))을 사용하여 제2 단량체 조성물로부터 제2 중합체 물질을 제조할 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 불활성 유기 용매를 사용하지 않는 방법 또는 단지 소량의 불활성 유기 용매를 사용하는 방법을 사용한다 (예를 들어, 제2 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만). 단량체 및 생성된 공중합체 물질이 서로 혼화성이면, 이러한 방법을 사용할 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 반응물과 생성물의 혼화성을 제공하기 위해서 보다 많은 양의 불활성 유기 용매를 사용한다. 제2 단량체 조성물 중에 포함되는 경우, 불활성 유기 용매는 전형적으로 제2 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하이다.

[0127] 제2 중합체 물질을 형성하는데 사용되는 일부 방법에서, 제2 단량체 조성물을 시트 상에 배치하거나, 두 시트 사이에 배치하거나, 또는 포장 물질로 적어도 부분적으로 둘러싼 후 중합시킬 수 있다. 시트 또는 포장 물질은 흔히 제2 중합체 물질을 제조하는데 사용되는 특정 중합 방법을 기준으로 선택된다. 가요성 열가소성 중합체, 예를 들어, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부타다이엔, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 또는 이오노머성(iconomeric) 중합체를 사용할 수 있다.

[0128] 일부 실시 형태에서, 제2 단량체 조성물을 포장 물질, 예컨대 미국 특허 제5,804,610호 (해머(Hamer) 등)에 기재된 바와 같은 밀봉된 파우치 내에서 중합한다. 사용되는 포장 물질의 양은 전형적으로 포장 물질 및 제2 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량% 범위이다. 예를 들어, 포장 물질은 1 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량%, 2 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 2 내지 10 중량%, 1 내지 5 중량%, 또는 2 내지 5 중량% 범위일 수 있다. 포장 물질의 두께는 흔히 0.01 밀리미터 내지 0.25 밀리미터 범위, 0.01 내지 0.20 밀리미터 범위, 0.01 내지 0.10 밀리미터 범위, 또는 0.03 내지 0.10 밀리미터 범위이다. 파우치는 임의의 적합한 크기일 수 있지만, 흔히 크기는 0.1 내지 500 그램, 1 내지 500 그램, 1 내지 200 그램, 1 내지 100 그램, 2 내지 100 그램, 5 내지 100 그램, 또는 5 내지 50 그램의 제2 단량체 조성물을 함유하도록 선택된다.

[0129] 열적 중합 방법을 사용하면, 적합한 시트 또는 포장 물질은 전형적으로 제2 단량체 조성물의 중합 온도를 초과하는 용융 온도를 갖는다. 시트 또는 포장 물질은 흔히 용융점이 90℃ 이상, 100℃ 이상, 또는 120℃ 이상이다. 상기 용융점은 흔히 200℃ 미만, 175℃ 미만, 또는 150℃ 미만이다. 중합 온도는 열개시제의 활성화 온도에 의존적이다. 예를 들어, 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴)을 사용하는 반응은 약 80℃에서 수행될 수 있지만, 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄 니트릴)을 사용하는 반응은 약 70℃에서 수행될 수 있다.

[0130] 일부 열적 중합 방법에서, 제2 단량체 조성물을 함유하는 포장 물질을 단량체를 중합하기에 충분한 시간 동안 열 교환 매질 내에 침지시킨다. 열 교환 매질은 예를 들어, 물, 퍼플루오르화 액체, 글리세린, 또는 프로필렌 글리콜일 수 있다. 대안적으로, 열적 중합을 위해 필요한 열은 패키징된 제2 단량체 조성물을 가열된 금속 플레이트(platen), 가열된 금속 롤러, 또는 마이크로파 에너지와 가깝게 배치함으로써 제공될 수 있다.

[0131] 광-중합 방법을 사용하면, 적합한 시트 또는 포장 물질은 전형적으로 충분한 화학 방사선 (예를 들어, 자외 방사선)이 시트 또는 포장 물질을 통해 제2 단량체 조성물에 도달하도록 허용한다. 자외광은 흔히 280 내지 400 나노미터에서 이들의 방출 스펙트럼의 60% 이상 또는 70% 이상을 갖고, 강도가 약 0.1 내지 25 mW/cm²이도록 선택된다.

[0132] 일부 광-중합 방법 동안, 온도는 수조 또는 다른 열 전달 유체 중에 제2 단량체 조성물을 함유하는 밀봉된 파우치를 침지시킴으로써 제어될 수 있다. 예를 들어, 패키징된 제2 단량체 조성물은 최대 90℃의 온도로 제어되는 수조에 침지될 수 있지만, 흔히 50℃ 이하의 온도로 제어된다. 상기 온도는 흔히 5 내지 50℃, 5 내지 40℃, 또는 5 내지 30℃의 범위에서 제어된다.

[0133] 제2 중합체 물질에 있어서의 임의의 원하는 분자량의 것을 제조하고, 반응식 B에서 사용할 수 있지만, 중량 평균 분자량은 흔히 50,000 그램/몰 이상, 100,000 그램/몰 이상, 200,000 그램/몰 이상, 또는 500,000 그램/몰 이상이다. 일부 실시 형태에서, 중량 평균 분자량은 3,000,000 그램/몰 이하, 2,000,000 그램/몰 이하, 또는 1,000,000 그램/몰 이하일 수 있다. 제2 중합체 물질과 화학식 I의 제1 화합물의 혼합은 제2 중합체 물질의 분자량이 증가할수록 더욱 어려워질 수 있다.

- [0134] 제2 중합체 물질이 점탄성 물질이면, 그 중량 평균 분자량은 흔히 200,000 내지 2,000,000 그램/몰의 범위, 200,000 내지 1,000,000 그램/몰의 범위, 500,000 내지 2,000,000 그램/몰의 범위, 또는 500,000 내지 1,000,000 그램/몰의 범위이다. 상기 분자량이 너무 크면, 점탄성 물질은 용이하게 처리되지 않는다. 그러나, 분자량이 너무 낮으면, 응집 강도가 바람직하지 못하게 낮을 수 있다.
- [0135] 그래프팅된 공중합체를 제조하기 위해서, 적어도 하나의 산성 기 (바람직하게는 다수의 산성 기)를 갖는 제2 중합체 물질을 단일 옥사졸리닐 기 및 제1 중합체성 기 Q 둘 모두를 갖는 제1 화합물과 반응시킬 수 있다. 제2 화합물 상의 산성 기가 카르복실 기인 경우, 반응에 의해 하기 화학식의 적어도 하나의 펜던트 기(바람직하게는 다수의 펜던트 기)를 갖는 그래프팅된 공중합체가 형성된다:
- [0136] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 여기서, R^1 , R^2 , 및 Q는 상기에 정의된 바와 동일하다.
- [0137] 제2 중합체 물질이 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴레이트 에스테르를 함유하는 제2 단량체 조성물로부터 형성된 공중합체라면, 생성된 그래프팅된 공중합체는 흔히 $-(CO)OR^{11}$ 기 및
- [0138] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 기를 포함하는 펜던트 기를 갖는 탄화수소 골격을 갖는다. 기 R^1 , R^2 , R^{11} , 및 Q는 상기에 정의된 바와 동일하다. $-(CO)OR^{11}$ 기는 제2 단량체 혼합물 중에 포함된 (메트)아크릴레이트 에스테르로부터의 기이다. 펜던트 기
- [0139] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 는 제2 중합체 물질 상의 카르복실 기와 제2 화합물 상의 옥사졸리닐 기의 반응에서 생성된다. 제2 중합체 물질을 형성하는데 사용되는 (메트)아크릴산으로부터의 비반응 $-(CO)OH$ 기가 존재하면, 이들 기는 또한 그래프팅된 공중합체 중에 존재할 수 있다.
- [0140] 그래프팅된 공중합체의 일부 실시 형태에서, 제2 중합체 물질은 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴레이트 에스테르를 함유하는 제2 단량체 조성물로부터 형성된 점탄성 물질인 반면, 제1 화합물은 주위 온도에서 제2 중합체 물질과 혼화성이 아닌 제1 중합체성 기 Q를 갖도록 선택된다. 즉, 제1 중합체성 기 Q는 제2 중합체 물질로부터 상 분리된다. 이러한 상 분리는 그래프팅된 공중합체를 위한 물리적 가교결합체로서의 기능을 하는 제1 중합체성 기의 분리 도메인을 형성한다. 그래프팅된 공중합체는 예를 들어 접착제, 예를 들어 감압 접착체로서 사용될 수 있다. 접착제의 응집 강도는 그래프팅된 화합물에서의 (더 많은
- [0141] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 펜던트 기의 도입을 통한) 더 많은 그래프팅된 기의 도입에 의해 증가하는 경향이 있다.
- [0142] 물리적인 가교결합은 전형적으로 중합체 사슬 내에 얽힘(entanglement)의 자연적인 형성 또는 유도된 형성에 의존하며, 그래프팅된 공중합체의 응집 강도를 증가시키는 경향이 있다. 물리적인 가교결합이 흔히 요구되며, 그 이유는 조성물이 상대적으로 높은 온도에서는 용융된 상태에서 처리될 수 있지만 더 낮은 온도에서는 가교결합된 형태로 취급될 수 있기 때문이다. 즉, 그래프팅된 공중합체는 고온 용융 처리될 수 있으며, 고온 용융 접착체로서 사용될 수 있다. 물리적 가교결합은 가역적이다. 즉, 그래프팅된 공중합체를 반복적으로 가열하여 유동시키고, 그 후 다시 냉각시켜 물리적으로 가교결합된 물질을 형성할 수 있다. 이와는 대조적으로, 화학적 가교결합 조성물은 전형적으로 고온 용융 처리될 수 없다. 고온 용융 처리가 흔히 바람직하다고 간주되는데, 이는 불활성 유기 용매의 사용을 최소화하거나 제거할 수 있기 때문이다. 불활성 유기 용매의 최소화 또는 제거는 환경적인 관점 및 경제적인 관점 둘 모두에서 바람직할 수 있다.
- [0143] 점탄성인 제2 중합체 물질로부터 상 분리하고, 물리적인 가교결합을 제공하기 위해서, 제1 화합물은 흔히 주위 온도에서 제2 화합물 중에 불혼화성이도록 선택된다. 물리적 가교결합은 제1 화합물의 유리 전이 온도가 적어도 20°C 이상일 때 향상된다. 이러한 제1 화합물을 형성하기 위하여, 제1 중합체성 기 Q의 형성에 사용되는 단량체는 흔히 단일중합체로서 중합될 때 유리 전이 온도가 20°C 이상 또는 50°C 이상과 동일하도록 선택된다. 적합한 단량체는 (메트)아크릴레이트 또는 다양한 비닐 단량체, 예컨대 비닐 에테르 단량체, 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체, 비닐 에스테르 단량체 동일 수 있다.
- [0144] 중합체성 기 Q를 형성하기 위한 특정 단량체에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 사이클로헥실

메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 노닐페놀 메타크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐사이클로헥실 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 트라이플루오로에틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이사이클로펜테닐옥실에틸 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 알킬 치환된 스티렌 (예를 들어, 비닐 톨루엔, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 아이소프로필스티렌, tert-부틸스티렌), 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, n-비닐 카프로락탐, 비닐 아세테이트, 비닐 프로프리오네이트, 또는 그 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0145] 유리 전이 온도 이외에, 제1 화합물의 분자량 (예를 들어, 중합체성 기 Q의 분자량)이, 그래프팅된 공중합체가 상 분리되어 물리적으로 가교결합될 것인지의 여부에 영향을 미칠 수 있다. 제1 화합물 내의 중합체성 기 Q의 분자량이 5000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 경우 상 분리가 보다 일어나기 쉽다. 즉, 제1 화합물은 5000 그램/몰을 초과하는 중량 평균 분자량을 갖도록 선택된다. 기 Q의 중량 평균 분자량은 흔히 7,500 그램/몰을 초과하거나, 10,000 그램/몰을 초과하거나, 12,000 그램/몰을 초과하거나, 15,000 그램/몰을 초과하거나, 또는 20,000 그램/몰을 초과한다. 감압 접착제의 응집 강도는 중합체성 기 Q의 중량 평균 분자량이 증가할수록 증가하는 경향이 있다.

[0146] 그러나, 중합체성 기 Q의 분자량이 너무 커지면, 제2 중합체 물질과의 반응에 의해서 중량 기준으로 형성된 펜던트 기의 수가 감소될 수 있다. 즉, 중합체성 기 Q의 중량이 증가할수록 중량 기준으로 화학식

[0147] $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-(CO)-R^2-(CO)-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 의 많은 펜던트 기를 형성하는 것이 더 어려워지게 될 수 있다. 중합체성 기 Q의 중량 평균 분자량은 흔히 최대 150,000 그램/몰이다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은 최대 120,000 그램/몰, 최대 100,000 그램/몰, 최대 80,000 그램/몰, 최대 60,000 그램/몰, 또는 최대 40,000 그램/몰일 수 있다.

[0148] 흔히, 그래프팅된 공중합체는 중합체 물질 (예를 들어 제1 화합물 + 제2 중합체 물질)의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상의 제1 화합물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조된다. 예를 들어, 그래프팅된 공중합체의 형성에 사용되는 반응 혼합물은 반응 혼합물 중 중합체 물질(예를 들어, 제1 화합물 및 제2 중합체 물질)의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 제1 화합물 및 80 내지 99.5 중량%의 제2 중합체 물질을 함유할 수 있다. 흔히 이 반응 혼합물은 1 내지 15 중량%의 제1 화합물과 85 내지 99 중량%의 제2 중합체 물질, 1 내지 10 중량%의 제1 화합물과 90 내지 95 중량%의 제2 중합체 물질, 또는 5 내지 15 중량%의 제1 화합물과 85 내지 95 중량%의 제2 중합체 물질을 함유한다.

[0149] 이와 유사하게, 제1 화합물의 중량의 대부분은 흔히 제1 중합체성 기 Q에 기인하기 때문에, 그래프팅된 공중합체는 흔히 그래프팅된 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상의 기 Q를 함유한다. 그래프팅된 공중합체는 예를 들어 최대 20 중량%, 최대 15 중량% 또는 최대 10 중량%의 기 Q를 함유할 수 있다. 그래프팅된 공중합체 중 기 Q의 농도는 흔히 그래프팅된 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 1 내지 20 중량%, 2 내지 20 중량%, 5 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 2 내지 10 중량%의 범위이다.

[0150] 특별한 일부 그래프팅된 공중합체는 점탄성 물질인 제2 중합체 물질, 및 주위 온도에서 점탄성 물질과 혼화성이 아닌 제1 화합물로부터 형성된다. 제1 화합물은 폴리(비닐 아릴 단량체) (예를 들어, 폴리스티렌)과 같은 단일 중합체, 폴리(비닐 아릴 단량체)의 제1 블록과 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 제2 블록을 갖는 블록 공중합체 (예를 들어, 다이-블록 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘)), 폴리(비닐 아릴 단량체) 및 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 랜덤 공중합체 (예를 들어, 랜덤 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘))인 Q 중합체성 기를 가질 수 있다. 대안적으로, 상기 화합물은 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어 폴리(벤질 메타크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(페녹시에틸 아크릴레이트), 또는 폴리(아이소보르닐 아크릴레이트-코-벤질 메타크릴레이트) - 이는 랜덤 또는 블록 공중합체 중 어느 하나임 - 인 Q 중합체성 기를 가질 수 있다. 상기 점탄성 물질은 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴레이트 에스테르를 함유하는 제2 단량체 조성물의 중합 생성물일 수 있다.

[0151] 그래프팅된 공중합체를 제조하기 위해서, 제2 중합체 물질을 흔히 고온 용융 공정을 사용하여 제1 화합물과 반응시킨다. 제2 중합체 물질을 제조하고, 그 후, 제1 화합물과 혼합한다. 임의의 적합한 고온 용융 방법을 사용하여 제1 화합물을 제2 중합체 물질과 혼합할 수 있다. 일부 방법에서, 제2 중합체 물질을 파우치와 같은 포

장 물질 내에 배치하고 (예를 들어, 제2 중합체 물질을 포장 물질 내에서 제조할 수 있음), 이것을 혼합 장치, 예를 들어 씨.더블유. 브라벤더 (C.W. Brabender; 미국 뉴저지주 해컨색 소재)로부터 구매가능한 것들 중 하나 또는 압출기 내에서 제1 화합물과 배합한다. 혼합 장치는 제2 중합체 물질을 둘러싸는 포장 물질을 파단 개봉하거나, 제2 중합체 물질을 둘러싸는 포장 물질을 용융시키거나 또는 이들 둘 모두를 행할 수 있다.

[0152] 그래프팅된 공중합체를 형성하고, 선택적으로 포장 물질을 용융시키기에 충분한 임의의 적합한 반응 시간 및 온도를 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1 화합물을 제2 중합체 물질과 100℃ 이상, 110℃ 이상, 또는 120℃ 이상과 동일한 온도에서 1분 이상, 2분 이상, 5분 이상, 10분 이상 또는 20분 이상 동안 혼합할 수 있다. 흔히 온도 및 시간은 포장 물질이 용융되지만 제1 화합물, 제2 중합체 물질 또는 이들 둘 모두를 분해시키기에는 불충분하도록 선택된다. 포장 물질의 양 및 포장 물질의 유형은 그래프팅된 화합물의 목적하는 특성이 포장 물질에 의해서 악영향을 받지 않도록 선택된다.

[0153] 그래프팅된 공중합체 + 임의의 용융된 포장 물질은 다이를 사용하여 필름 또는 코팅으로서 흔히 전달된다. 이러한 필름 또는 코팅을 흔히 기재의 주표면의 한면 또는 양면 상에 배치한다. 금속-함유 물질, 중합체 물질, 세라믹 물질, 또는 유리로부터 형성된 것과 같은 임의의 적합한 기재를 사용할 수 있다. 기재는 강직성 또는 가요성이거나, 투명 또는 불투명할 수 있고, 임의의 적합한 두께일 수 있다. 필름 또는 코팅이 감압 접착제이면, 기재는 배킹(backing) 물질일 수 있다. 적합한 배킹에는 종이, 천 (직조 또는 부직), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리우레탄, 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 이들의 공중합체), 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 나일론, 폴리카르보네이트, 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌 아크릴산), 폼, 예컨대 폴리우레탄 또는 폴리아크릴레이트로부터 제조된 것, 금속 포일 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0154] 일부 실시 형태에서, 그래프팅된 공중합체는 두 기재 사이에 배치된다. 제1 기재는 예를 들어, 감압 접착제에 적합한 배킹이고, 제2 기재는 이형 라이너일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 코팅 (실리콘 이형 라이너), 폴리플루오로폴리에테르 코팅, 또는 폴리플루오로에틸렌 코팅으로 코팅된 배킹과 같은 임의의 적합한 이형 라이너를 사용할 수 있다.

[0155] 감압 접착제 조성물과 같은 접착제 조성물에서 사용되는 것 외에, 그래프팅된 공중합체는 다양한 다른 표면 및 물질을 화학적으로 변경하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 제2 화합물은 임의의 카르복실-함유 물질, 예컨대 카르복실 기를 갖는 막, 또는 카르복실-함유 물질로 개질된 표면, 카르복실-함유 물질로 개질된 무기 물질 표면, 카르복실 기를 갖는 섬유 또는 카르복실-함유 물질로 개질된 표면, 카르복실 기를 갖는 초흡착성 중합체 등일 수 있다. 이들 카르복실-함유 물질과 화학식 I의 화합물의 반응을 이용하여 접촉각이 변경되거나, 습윤성이 변경되거나, 또는 다른 물질과의 상용성이 변경된 물질을 제공할 수 있다. 예를 들어, 친수성 표면을 변경시켜 소수성 표면을 형성할 수 있다.

[0156] 그래프팅된 공중합체를 폴리아미드와 블렌딩하여 블렌딩된 조성물을 형성할 수 있다. 폴리아미드의 첨가는 그래프팅된 공중합체의 응집 강도를 추가로 향상시킬 수 있다. 응집 강도의 이러한 추가의 향상은 폴리아미드 내에서의 수소 결합, 폴리아미드와 그래프팅된 공중합체 사이의 수소 결합 또는 이들 둘 모두에 기인할 수 있다. 전형적으로, 블렌딩된 조성물(즉, 블렌드)의 응집 강도는, 그래프팅된 공중합체 단독의 응집 강도보다 더 크고, 그래프팅된 공중합체의 형성에 사용되는 점탄성 물질에 폴리아미드를 첨가함으로써 얻어지는 응집 강도보다 더 크다. 블렌드의 향상된 응집 강도는 흔히 점탄성 물질로부터의 그래프팅된 공중합체의 형성에 의해 얻어지는 증가된 응집 강도와, 그래프팅된 공중합체의 형성에 사용되는 점탄성 물질에 폴리아미드를 첨가함으로써 얻어지는 증가된 응집 강도의 합계보다 더 크다.

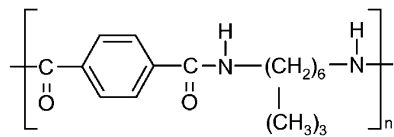
[0157] 임의의 적합한 폴리아미드가 사용될 수 있다. 폴리아미드는 지방족 세그먼트들, 방향족 세그먼트들, 또는 그 조합 - 아미도 기에 의해 분리됨 - 을 가질 수 있다. 아미도 기는 일반적으로 폴리아미드의 골격 내에 있다. 전형적으로, 적합한 폴리아미드는 1) 용융 온도가 200℃ 이하이도록, 2) 블렌딩 온도에서 조성물에 적어도 부분적으로 용해성이도록, 또는 3) 1) 및 2) 둘 모두이도록 선택된다.

[0158] 제1 부류의 폴리아미드는 용융점이 200℃ 이하이다. 일부의 적합한 폴리아미드는 용융점이 190℃ 이하, 180℃ 이하, 170℃ 이하, 또는 160℃ 이하이다. 전형적으로 용융 온도는 폴리아미드에 포함된 아미도 기의 농도에 따라 증가한다. 용융 처리에 의해 용융점이 200℃ 이하인 폴리아미드를 그래프팅된 공중합체와 블렌딩할 수 있다. 즉, 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드 둘 모두는 200℃ 이하의 블렌딩 온도에서 용융 상태로 블렌딩될 수 있다. 약 200℃보다 더 높은 블렌딩 온도가 이용되면, 그래프팅된 공중합체는 적어도 약간의 분해를 겪을 수 있을 가능성이 증가한다. 그러나, 200℃ 초과인 블렌딩 온도가 사용될 수 있으며, 이는 당해 물질이 이 온

도로 있는 시간이 상대적으로 짧을 경우 그러하다.

- [0159] 대안적으로, 그래프팅된 공중합체 및 폴리아미드는, 블렌딩 온도가 폴리아미드를 우수한 혼합이 생기는 정도까지 조성물 중에 용해시키기에 충분히 높다면, 폴리아미드의 용융 온도보다 더 낮은 온도에서 블렌딩될 수 있다. 폴리아미드는 그래프팅된 공중합체 중에, 블렌딩된 조성물에 포함된 불활성 용매 중에, 또는 이들 둘 모두 중에 용해될 수 있다.
- [0160] 용융점이 200℃ 이하인 적합한 폴리아미드는 지방족 세그먼트, 지방족 세그먼트 또는 그 조합을 가질 수 있다. 지방족 세그먼트는 선형, 사이클릭 또는 분지형일 수 있다. 지방족 세그먼트는 탄소 골격을 가질 수 있거나, 또는 상기 골격 내에 탄소 원자와 함께 포함된 헤테로원자를 가질 수 있다. 지방족 세그먼트는 포화되거나 또는 부분적으로 불포화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 지방족 세그먼트는 알킬렌 또는 헤테로알킬렌 기이다.
- [0161] 용융점이 200℃ 이하인 일부 예시 폴리아미드로는 폴리에테르-기반 폴리아미드가 있다. 즉, 이들 폴리아미드는 적어도 하나의 폴리에테르 세그먼트(즉, 화학식 $-(CH_2)_nO-$ (여기서, n은 1 이상과 동일한 정수임)의 복수의 기를 갖는 헤테로알킬렌 세그먼트)를 갖는다. 흔히 폴리에테르 세그먼트는 화학식 $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 의 반복 단위 등이다. 적합한 폴리에테르-기반 폴리아미드는 흔히 블록 공중합체이며, 적어도 하나의 알킬렌 세그먼트를 추가로 포함할 수 있다. 특정 폴리에테르-기반 폴리아미드는 상표명 페박스(PEBAX) (예를 들어, 페박스 1205, 페박스 2533, 및 페박스 6333)로 아케마 인크.(Arkema Inc.; 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 구매가능한 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 용융점이 200℃ 이하인 다른 예시 폴리아미드로는 이량체형 산-기반 폴리아미드가 있다. 전형적으로 이량체형 산은 18개의 탄소 원자를 갖는 불포화 지방산, 예를 들어 올레산 또는 툴유(tall oil) 지방산의 이량체화에 의해 형성된다. 이량체형 산은 흔히 적어도 부분적으로 불포화되며, 흔히 36개의 탄소 원자를 함유한다. 이량체형 산-기반 폴리아미드는 빈번하게는 이량체형 산과 다이아민의 축합 반응을 이용하여 형성된다. 흔히 다이아민은 알킬렌 다이아민 또는 헤테로알킬렌 다이아민이다. 특정한 이량체형 산-기반 폴리아미드는 상표명 마크로멜트(MACROMELT) (예를 들어, 마크로멜트 6240)로 헨켈(Henkel; 미국 코네티컷주 로키힐 소재)로부터 구매가능한 것들을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0162] 용융점이 200℃ 이하인 또 다른 예시 폴리아미드로는 폴리(락탐류), 예를 들어 폴리(라우릴 락탐)이 있다. 개환 반응에 의해 형성되는 폴리아미드는 아미도 기에 의해 분리된 복수의 알킬렌 세그먼트 (예를 들어, 11개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌)를 갖는다. 예시 폴리(락탐)으로는 상표명 나일론(NYLON) 12로 사이언티픽 폴리머 프로덕츠, 인크.(Scientific Polymer Products, Inc.; 미국 뉴욕주 온타리오 소재)로 구매가능한 폴리(라우릴 락탐)이 있다.
- [0163] 다른 적합한 폴리아미드로는 블렌딩 온도에서 블렌딩된 조성물 중에 적어도 부분적으로 용해될 수 있는 것이 있다. 이러한 부류의 폴리아미드의 용융점은 200℃ 이하일 수 있거나 또는 200℃ 초과일 수 있다. 상기 용융점이 200℃ 이하일 때, 폴리아미드는 제1 부류의 폴리아미드에 대하여 상기에 논의된 바와 같이 블렌딩될 수 있다. 폴리아미드의 용융 온도가 200℃ 초과일 때, 폴리아미드는 그래프팅된 공중합체와 200℃ 초과인 블렌딩 온도에서 블렌딩될 수 있으며, 단, 조합된 온도 및 시간과, 온도는 그래프팅된 공중합체의 분해를 최소화하거나 또는 방지하도록 선택된다. 또 다른 방법에서, 그래프팅된 공중합체 및 폴리아미드는, 블렌딩 온도가 폴리아미드를 우수한 혼합이 생기는 정도까지 조성물 중에 용해시키기에 충분히 높다면, 폴리아미드의 용융 온도보다 더 낮은 온도에서 블렌딩될 수 있다. 폴리아미드는 그래프팅된 공중합체 중에, 블렌딩된 조성물에 포함된 불활성 용매 중에, 또는 이들 둘 모두 중에 용해될 수 있다.
- [0164] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "부분적으로 용해되는"은 폴리아미드 중 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상, 99.5 중량% 이상, 또는 99.8 중량% 이상이 블렌딩 온도에서 용해됨을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 블렌딩 온도에서의 투명 블렌딩 조성물의 형성이 요구된다. 블렌딩 온도는 특별한 그래프팅된 공중합체를 기반으로 하여 선택되며 (예를 들어, 이것은 그래프팅된 공중합체의 분해를 최소화하거나 또는 방지하도록 선택됨), 블렌딩된 조성물에 포함된 폴리아미드를 기반으로 하여 선택된다. 불활성 용매가 존재할 경우, 블렌딩 온도는 흔히 불활성 용매의 비등 온도보다 더 낮다. 흔히 블렌딩 온도는 주위 온도 내지 300℃의 범위, 주위 온도 내지 250℃의 범위, 또는 주위 온도 내지 200℃의 범위이다.
- [0165] 제2 부류의 폴리아미드는 전형적으로 지방족 세그먼트 및 아릴렌 세그먼트를 갖는다. 아릴렌 세그먼트는 흔히 페닐렌을 포함하며, 지방족 세그먼트는 흔히 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 이러한 유형의 폴리아미드는 예를

들어 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 그 조합과, 알킬렌 다이아민, 헤테로알킬렌 다이아민 또는 그 조합의 축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 흔히 적합한 알킬렌 다이아민은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 사이클릭 알킬렌 기이다. 일례로는 하기 화학 구조의 폴리아미드가 있으며, 여기서, 알킬렌 기는 분지형이고 9개의 탄소 원자를 함유한다. 변수 n은 3 초과, 10 초과, 20 초과 또는 50 초과이다.



[0166]

[0167]

이러한 폴리아미드는 상표명 트로가미드(TROGAMID) (예를 들어, 트로가미드 T)로 에보닉 데구사 코퍼레이션 (Evonik Degussa Corporation; 미국 뉴욕주 파시파니 소재)으로부터 구매가능하다. 유사한 폴리아미드가 다른 공급처, 예를 들어 사이언티픽 폴리머 프로덕츠, 인크.(미국 뉴욕주 온타리오 소재)로부터 상표명 나일론 6(3)T로 구매가능하다.

[0168]

적합한 폴리아미드는 그래프팅된 공중합체와의 혼합을 허용하는 임의의 분자량을 가질 수 있다. 적합한 특정 분자량은 폴리아미드의 화학 조성에 따라 달라질 수 있지만, 수평균 분자량은 흔히 10,000 그램/몰 이상, 20,000 그램/몰 이상 또는 50,000 그램/몰 이상이다. 상기 수평균 분자량은 최대 500,000 그램/몰이거나 또는 그보다 더욱 더 클 수 있다. 예를 들어, 수평균 분자량은 최대 400,000 그램/몰, 최대 300,000 그램/몰, 최대 200,000 그램/몰, 또는 최대 100,000 그램/몰일 수 있다. 일부 예에서, 상기 수평균 분자량은 10,000 내지 500,000 그램/몰의 범위, 50,000 내지 500,000 그램/몰의 범위, 또는 50,000 내지 300,000 그램/몰의 범위이다.

[0169]

전형적으로, 블렌딩된 조성물 (예를 들어, 그래프팅된 공중합체 및 폴리아미드)은 응집 강도가 그래프팅된 공중합체 단독보다 더 높다. 이러한 향상된 응집 강도는 폴리아미드의 아미도 기와 그래프팅된 공중합체의 다양한 극성 기 사이의 수소 결합, 폴리아미드 그 자체 내에서의 수소 결합 또는 그 조합에 기인할 수 있다. 이들 결합은 흔히 승온 (예를 들어, 100℃ 내지 200℃)에서 파괴되어 블렌딩 조성물의 코팅을 허용할 수 있다. 그러나, 실온으로의 냉각시에, 수소 결합이 다시 형성되어 향상된 응집 강도를 제공한다. 응집 강도의 증가는 블렌딩된 조성물에 포함되는 폴리아미드의 양에 대략적으로 비례한다.

[0170]

더 많은 폴리아미드가 블렌딩된 조성물에 첨가됨에 따라 조성물의 모듈러스 및 유리 전이 온도가 증가할 수 있다. 블렌딩된 조성물이 접착제 조성물, 예를 들어 감압 접착제 조성물로서 사용될 경우, 블렌드 중 폴리아미드의 양은 전형적으로 블렌딩된 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하이다. 폴리아미드의 양이 더 많을 경우, 블렌딩된 조성물은 감압 접착제의 일반적인 특성을 가질 수 없다. 즉, 유리 전이 온도, 모듈러스 또는 이들 둘 모두는 조성물이 감압 접착제로서의 기능을 더 이상 하지 못하는 지점까지 둘 모두 증가할 수 있다.

[0171]

블렌딩된 조성물(즉, 블렌드)은 흔히 블렌딩된 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 폴리아미드 및 80 내지 99.5 중량%의 그래프팅된 공중합체를 포함한다. 일부 블렌드는 1 내지 20 중량%의 폴리아미드 및 80 내지 99 중량%의 그래프팅된 공중합체, 2 내지 20 중량%의 폴리아미드 및 80 내지 98 중량%의 그래프팅된 공중합체, 1 내지 15 중량%의 폴리아미드 및 85 내지 99 중량%의 그래프팅된 공중합체, 2 내지 15 중량%의 폴리아미드 및 85 내지 98 중량%의 그래프팅된 공중합체, 1 내지 10 중량%의 폴리아미드 및 90 내지 99 중량%의 그래프팅된 공중합체, 2 내지 10 중량%의 폴리아미드 및 90 내지 98 중량%의 그래프팅된 공중합체, 또는 5 내지 10 중량%의 폴리아미드 및 90 내지 95 중량%의 그래프팅된 공중합체를 함유한다.

[0172]

폴리아미드는 그래프팅된 공중합체의 형성 후 그래프팅된 공중합체와 블렌딩될 수 있다. 대안적으로, 폴리아미드는 화학식 I의 제1 화합물 및 제2 중합체 물질과 블렌딩될 수 있다. 달리 말하면, 그래프팅된 공중합체는 폴리아미드의 존재 하에 형성될 수 있다. 많은 실시 형태에서, 그래프팅된 공중합체가 형성되고 폴리아미드와 블렌딩되는데, 이는 고온 용융 공정을 이용한다. 임의의 적합한 고온 용융법을 이용하여 그래프팅된 공중합체를 제조하고 생성된 그래프팅된 공중합체를 폴리아미드와 블렌딩할 수 있다. 일부 방법에서, 제2 중합체 물질을 중합체성 파우치와 같은 포장 물질 내에 배치하고 (예를 들어, 제2 중합체 물질을 포장 물질 내에서 제조할 수 있음), 이것을 혼합 장치, 예를 들어 씨.더블유. 브라벤더 (미국 뉴저지주 해컨색 소재)로부터 구매가능한 것들 또는 압출기 내에서 제1 화합물과 배합한다. 혼합 장치는 제2 중합체 물질을 둘러싸는 포장 물질을 파단 개봉하거나, 제2 중합체 물질을 둘러싸는 포장 물질을 용융시키거나 또는 이들 둘 모두를 행할 수 있다. 일단 패키지가 파단되면, 제2 중합체 물질은 제1 화합물과 반응하여 그래프팅된 공중합체를 형성한다. 그 후, 생성된 그

래프팅된 공중합체는 폴리아미드와 블렌딩된다.

- [0173] 고온 용융 공정을 위하여 선택되는 온도는 전형적으로 200℃ 이하이다. 전형적으로, 상기 온도는 제1 화합물을 제2 중합체 물질과 반응시키고 용융된 그래프팅된 공중합체를 형성하기에 충분히 높도록 선택된다. 시간과 온도의 조합이 그래프팅된 공중합체의 분해를 방지하거나 또는 최소화하도록 선택된다면 더욱 높은 온도가 사용될 수 있다. 그 후, 그래프팅된 공중합체가 용융된 상태로 있는 동안에 그래프팅된 공중합체를 폴리아미드와 혼합한다. 전형적으로, 온도는, 그래프팅된 공중합체와 적당하게 혼합되게 하기 위하여 폴리아미드가 또한 용융되거나 또는 충분히 용해되도록 선택된다.
- [0174] 블렌딩된 조성물은 흔히 다이를 사용하여 필름 또는 코팅으로 전달된다. 이러한 필름 또는 코팅을 흔히 기재의 주표면의 한면 또는 양면 상에 배치한다. 금속-함유 물질, 중합체 물질, 세라믹 물질, 또는 유리로부터 형성된 것과 같은 임의의 적합한 기재를 사용할 수 있다. 기재는 강직성 또는 가요성이거나, 투명 또는 불투명할 수 있고, 임의의 적합한 두께일 수 있다. 필름 또는 코팅이 감압 접착제이면, 기재는 배킹 물질일 수 있다. 적합한 배킹에는 종이, 천 (직조 또는 부직), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리우레탄, 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 이들의 공중합체), 폴리에스테르, 에컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 나일론, 폴리카르보네이트, 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌 아크릴산), 폼, 에컨대 폴리우레탄 또는 폴리아크릴레이트로부터 제조된 것, 금속 포일 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0175] 일부 실시 형태에서, 블렌딩된 조성물은 두 기재 사이에 배치된다. 제1 기재는 예를 들어, 감압 접착제에 적합한 배킹이고, 제2 기재는 이형 라이너일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 코팅 (실리콘 이형 라이너), 폴리플루오르폴리에테르 코팅, 또는 폴리플루오로에틸렌 코팅으로 코팅된 배킹과 같은 임의의 적합한 이형 라이너를 사용할 수 있다.
- [0176] 블렌딩된 조성물은 물리적 가교결합 및 수소 결합 둘 모두를 가져서 응집 강도를 제공할 수 있다. 물리적 가교결합은 그래프팅된 공중합체 내에서의 상 분리에 의존하는 반면, 수소 결합은 상 분리에 의존하지 않는다. 오히려, 수소 결합은 폴리아미드 상의 아미도기와, 그래프팅된 공중합체 상의 다양한 극성기, 폴리아미드 내의 다양한 다른 극성기 또는 이들 둘 모두와의 상호작용에 의존한다. 응집 강도 향상에 있어서의 이들 두 접근법은 협동 효과 또는 상승 효과로 이어진다. 즉, 향상된 응집 강도는 수소 결합 단독을 이용하여 얻어지는 향상과, 물리적 가교결합 단독을 이용하여 얻어지는 향상의 합계보다 더 크다.
- [0177] 블렌딩된 조성물은 승온에서 유체일 수 있으며, 그 후 실온으로 냉각될 때 물리적으로 가교결합하고 수소 결합할 수 있다. 이러한 유형의 가교결합 및 결합은 가역성일 수 있다. 즉, 블렌딩된 조성물은 반복적으로 유체 또는 용융 상태가 되도록 가열되고, 다시 냉각될 수 있다. 물리적 가교결합 및 수소 결합은 유체 또는 용융 상태에서 냉각시에 반복적으로 재형성될 수 있다.
- [0178] 원하는 응집 강도를 성취하기 위하여 어떠한 추가의 가교결합 (예를 들어 화학적 가교결합, 광가교결합 또는 전자 빔 가교결합)도 필요하지 않다. 이는 특히 유리하며, 그 이유는 응집 강도가 광가교결합 및 전자 빔 가교결합 기술과 결부된 전형적인 문제, 예를 들어 한정된 깊이의 방사선 침투, 상당한 자본 투자, 라인 속도 제한 및 고 첨가제 로딩 없이 성취될 수 있기 때문이다.
- [0179] 더욱이, 물리적 가교결합과 수소 결합 둘 모두를 조합하여 사용하면 그래프팅된 공중합체의 형성에 있어서 산 함량이 낮은 제2 중합체 물질의 사용이 허용된다. 이들 시스템에서, 물리적 가교결합 또는 수소 결합 중 어느 하나의 단독의 사용은 전형적으로 원하는 응집 강도를 제공하기에 부적당하다. 물리적 가교결합과 수소 결합의 조합은 응집 강도가 양호한 블렌딩된 조성물을 형성할 수 있다. 흔히 이들 시스템은 의료적 응용 및 전자적 응용에 바람직하다.
- [0180] 그래프팅된 공중합체 또는 블렌딩된 조성물은 흔히 접착제로서 사용된다. 이와 같이, 그래프팅된 화합물 또는 블렌딩된 조성물은 흔히 점착성이며, 감압 접착제로서 사용될 수 있다. 그러나, 더 많은 점착성이 요구될 경우, 추가의 점착성 부여제가 그래프팅된 화합물과 혼합될 수 있다. 감압 접착제 조성물 중에 전형적으로 포함되는 임의의 점착성 부여제를 사용할 수 있다. 고체 또는 액체 점착성 부여제를 첨가할 수 있다. 고체 점착성 부여제는 일반적으로 수평균 분자량(Mn)이 약 10,000 그램/몰 이하이고, 연화점이 약 70℃를 초과한다. 액체 점착성 부여제는 연화점이 약 0℃ 내지 약 70℃인 점성 물질이다. 고체 점착성 부여 수지가 일반적으로 바람직하다.
- [0181] 적합한 점착성 부여 수지에는 로진 및 이들의 유도체 (예를 들어, 로진 에스테르); 폴리테르펜 및 방향족-개질된 폴리테르펜 수지; 쿠마론-인덴 수지; 및 탄화수소 수지, 에컨대 알파 피렌-기반 수지, 베타 피렌-기반 수지,

리모넨-기반 수지, 지방족 탄화수소-기반 수지, 방향족-개질된 탄화수소-기반 수지, 방향족 탄화수소 수지, 및 다이사이클로펜타다이엔-기반 수지가 포함된다. 원할 경우, 이러한 점착성 부여 수지를 수소화시켜서 감압 점착제 층에 대한 이들의 색상 기여를 줄일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 점착성 부여제는 그래프팅된 공중합체를 형성하는 데 사용되는 점탄성 물질과는 혼화성이지만 그래프팅된 공중합체 중 중합체성 기 Q와는 혼화성이 아니도록 선택된다.

[0182] 점착성 부여제가 그래프팅된 공중합체 또는 블렌딩된 조성물에 첨가될 때, 조성물은 흔히 블렌드의 총 중량 (예를 들어, 점착성 부여제, 그래프팅된 공중합체 및 폴리아미드의 중량)을 기준으로 0.5 내지 50 중량%의 점착성 부여제를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 블렌딩된 조성물은 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 5 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%, 5 내지 30 중량%, 1 내지 20 중량%, 또는 5 내지 20 중량%의 점착성 부여제를 함유한다.

[0183] 점착성 부여제를 포함하는 일부 조성물은 예를 들어 50 내지 99.5 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 0.5 내지 50 중량%의 점착성 부여제, 50 내지 99 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 1 내지 50 중량%의 점착성 부여제, 60 내지 99 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 1 내지 40 중량%의 점착성 부여제, 60 내지 95 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 5 내지 40 중량%의 점착성 부여제, 70 내지 95 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 5 내지 30 중량%의 점착성 부여제, 또는 80 내지 95 중량%의 그래프팅된 공중합체 및 5 내지 20 중량%의 점착성 부여제를 포함할 수 있다.

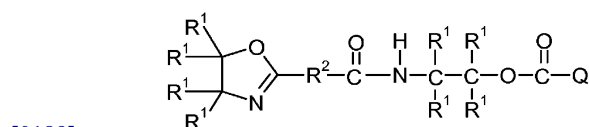
[0184] 점착성 부여제를 포함하는 블렌딩된 조성물은 블렌딩된 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 점착성 부여제, 30 내지 98.8 중량%의 그래프팅된 공중합체, 및 0.2 내지 20 중량%의 폴리아미드를 함유할 수 있다. 일부 예는 1 내지 40 중량%의 점착성 부여제, 40 내지 98.5 중량%의 그래프팅된 공중합체, 및 0.5 내지 20 중량%의 폴리아미드를 함유한다. 다른 예는 1 내지 30 중량%의 점착성 부여제, 50 내지 98 중량%의 그래프팅된 공중합체, 및 1 내지 20 중량%의 폴리아미드를 함유한다. 또 다른 예는 1 내지 30 중량%의 점착성 부여제, 60 내지 98 중량%의 그래프팅된 공중합체, 및 1 내지 10 중량%의 폴리아미드를 함유한다.

[0185] 다른 물질, 예를 들어 충전제, 가소제, 산화방지제, UV 안정제 등을 그래프팅된 화합물을 함유하는 조성물들 중 임의의 조성물에 첨가할 수 있다.

[0186] 옥사졸리닐-함유 화합물, 옥사졸리닐-함유 화합물의 제조 방법, 옥사졸리닐-함유 화합물 및 적어도 하나의 산성기를 갖는 제2 화합물을 포함하는 반응 혼합물, 그래프팅된 공중합체, 그래프팅된 공중합체의 제조 방법, 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌딩된 조성물, 및 블렌딩된 조성물의 제조 방법을 포함하는 다양한 항목이 제공된다.

[0187] 항목 1은 하기 화학식 I의 화합물이다:

[0188] [화학식 I]



[0190] 화학식 I에서, 각각의 R¹은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다.

[0191] R² 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, -NR³- 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R³은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다.

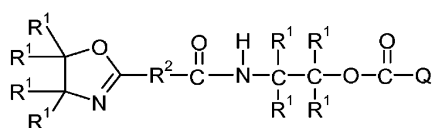
[0192] 항목 2는 기 Q의 중량 평균 분자량이 5000 g/몰 이상과 동일한 항목 1의 화합물이다.

[0193] 항목 3은 유리 전이 온도가 20℃ 이상과 동일한 항목 1 또는 2의 화합물이다.

[0194] 항목 4는 기 Q가 자유 라디칼 중합 반응에 의해 형성되는, 항목 1 내지 3 중 어느 하나의 화합물이다.

[0195] 항목 5는 단량체 조성물이 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체 또는 그 조합을 포함하는, 항목 1 내지 4 중 어느 하나의 화합물이다.

- [0196] 항목 6은 단량체 조성물이 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 또는 알킬 치환된 스티렌을 포함하는, 항목 5의 화합물이다.
- [0197] 항목 7은 단량체 조성물이 (메트)아크릴레이트 에스테르, (메트)아크릴아미드 또는 그 조합을 포함하는, 항목 1 내지 4 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0198] 항목 8은 (메트)아크릴레이트 에스테르가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 바이사이클릭 (메트)아크릴레이트, 아릴 (메트)아크릴레이트, 아릴옥시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 그 조합을 포함하는, 항목 7의 화합물이다.
- [0199] 항목 9는 기 Q가 단일중합체인, 항목 1 내지 8 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0200] 항목 10은 기 Q가 랜덤 공중합체인, 항목 1 내지 8 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0201] 항목 11은 랜덤 공중합체가 비닐 아릴 단량체 및 비닐 헤테로사이클릭 단량체를 포함하는 단량체 조성물로부터 형성되는, 항목 10의 화합물이다.
- [0202] 항목 12는 비닐 아릴 단량체가 스티렌이고 비닐 헤테로사이클릭 단량체가 4-비닐피리딘인, 항목 11의 화합물이다.
- [0203] 항목 13은 기 Q가 블록 공중합체인, 항목 1 내지 8 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0204] 항목 14는 기 Q가 다이블록 공중합체인, 항목 1 내지 8 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0205] 항목 15는 다이블록 공중합체가 폴리(비닐 아릴 단량체)의 제1 블록 및 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 제2 블록을 포함하는, 항목 14의 화합물이다.
- [0206] 항목 16은 폴리(비닐 아릴 단량체)가 폴리스티렌이고 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)가 폴리(4-비닐피리딘)인, 항목 15의 화합물이다.
- [0207] 항목 17은 R^2 가 페닐렌인, 항목 1 내지 16 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0208] 항목 18은 R^2 가 알킬렌 또는 단일 결합인, 항목 1 내지 16 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0209] 항목 19는 R^2 가 헤테로알킬렌인, 항목 1 내지 16 중 어느 하나의 화합물이다.
- [0210] 항목 20은 하기 화학식 I의 화합물의 제조 방법이다:
- [0211] [화학식 I]

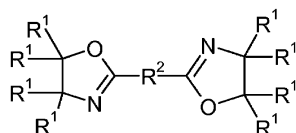


- [0212]
- [0213] 이 방법은 하기 화학식 III의 카르복실-중결된 중합체를 제공하는 단계를 포함한다:
- [0214] [화학식 III]



- [0216] 여기서, Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제1 단량체 조성물의 중합 생성물을 포함하는 중합체성 기이다. 이 방법은 카르복실-중결된 중합체를 하기 화학식 IV의 비스-옥사졸린 화합물과 반응시키는 단계를 추가로 포함한다:

- [0217] [화학식 IV]



- [0218]

[0219] 화학식 IV에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다.

[0220] 항목 21은 카르복실-중결된 중합체의 중량 평균 분자량이 5000 그램/몰 이상과 동일한 항목 20의 방법이다.

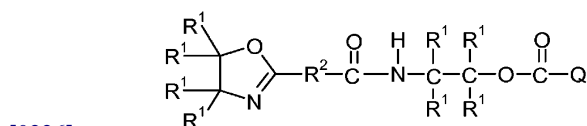
[0221] 항목 22는 카르복실-중결된 중합체의 유리 전이 온도가 20℃ 이상인, 항목 20 또는 21의 방법이다.

[0222] 항목 23은 카르복실-중결된 중합체를 자유 라디칼 중합 반응에 의해 형성시키는, 항목 20 내지 22 중 어느 하나의 방법이다.

[0223] 항목 24는 카르복실-중결된 중합체의 카르복실 기가 자유 라디칼 중합 반응에서 사용되는 개시제, 사슬 전달제, 또는 니트록사이드 매개체로부터 형성되는, 제23항의 방법이다.

[0224] 항목 25는 a) 하기 화학식 I의 제1 화합물과 b) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 화합물의 반응 혼합물이다:

[0225] [화학식 I]



[0227] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다.

[0228] 항목 26은 제2 화합물이 다수의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질인 항목 25의 반응 혼합물이다.

[0229] 항목 27은 제2 화합물이 다수의 카르복실 기를 갖는 제2 중합체 물질인, 항목 25 또는 26의 반응 혼합물이다.

[0230] 항목 28은 제2 화합물이 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물의 중합 생성물인, 항목 25 내지 27 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0231] 항목 29는, Q의 중량 평균 분자량이 5000 그램/몰을 초과하는, 항목 25 내지 28 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0232] 항목 30은, Q의 형성에 사용되는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체가 단일중합체로 중합될 때 유리 전이 온도가 20℃ 이상과 동일하도록 선택되는, 항목 25 내지 29 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0233] 항목 31은, 제1 단량체 조성물이 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 또는 알킬 치환된 스티렌을 포함하는, 항목 25 내지 30 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0234] 항목 32는, 제1 단량체 조성물이 (메트)아크릴레이트 에스테르, (메트)아크릴아미드, 또는 그 조합을 포함하는, 항목 25 내지 30 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

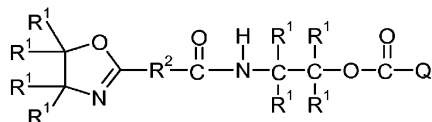
[0235] 항목 33은, 기 Q가 랜덤 공중합체이고, 제1 단량체 조성물이 비닐 아릴 단량체 및 비닐 헤테로사이클릭 단량체를 포함하는, 항목 25 내지 30 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0236] 항목 34는 기 Q가 폴리(비닐 아릴 단량체)의 제1 블록 및 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 제2 블록을 포함하는 블록 공중합체인, 항목 25 내지 30 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0237] 항목 35는 폴리아미드를 추가로 포함하는, 항목 25 내지 34 중 어느 하나의 반응 혼합물이다.

[0238] 항목 36은 a) 하기 화학식 I의 제1 화합물 및 b) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질을 포함하는 반응 혼합물의 생성물을 포함하는 그래프팅된 공중합체이다:

[0239] [화학식 I]



[0240]

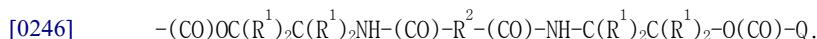
[0241] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다.

[0242] 항목 37은 제2 중합체 물질이 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물로부터 제조된 점탄성 물질인, 제36항의 그래프팅된 공중합체이다.

[0243] 항목 38은, 기 Q의 중량 평균 분자량이 5000 그램/몰을 초과하는, 항목 36 또는 37의 그래프팅된 공중합체이다.

[0244] 항목 39는 기 Q의 형성에 사용되는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체가 단일중합체로 중합될 때 유리 전이 온도가 20℃ 이상과 동일하도록 선택되는, 항목 36 내지 38 중 어느 하나의 그래프팅된 공중합체이다.

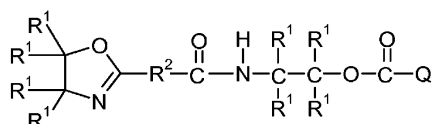
[0245] 항목 40은 하기 화학식의 복수의 펜던트 기를 갖는, 항목 36 내지 39 중 어느 하나의 그래프팅된 공중합체이다:



[0247] 항목 41은 기 Q가 제2 중합체 물질로부터 상 분리되는, 항목 36 내지 40 중 어느 하나의 그래프팅된 공중합체이다.

[0248] 항목 42는 그래프팅된 공중합체의 제조 방법이다. 이 방법은 1)하기 화학식 I의 제1 화합물 및 2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질을 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다:

[0249] [화학식 I]

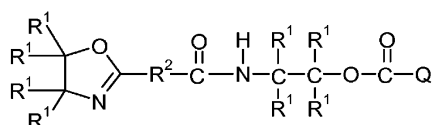


[0250]

[0251] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다. 이 방법은 제1 화합물의 옥사졸리닐 기를 제2 중합체 물질의 적어도 하나의 산성 기와 반응시켜 그래프팅된 공중합체를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0252] 항목 43은 a) 그래프팅된 공중합체 및 b) 그래프팅된 공중합체와 블렌딩된 폴리아미드를 포함하는 조성물이며, 여기서, 폴리아미드는 1) 용융 온도가 200℃ 이하이도록, 2) 블렌딩 온도에서 조성물에 적어도 부분적으로 용해성이도록, 또는 3) 1) 및 2) 둘 모두이도록 선택된다. 그래프팅된 공중합체는 1) 하기 화학식 I의 제1 화합물 및 2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 제2 중합체 물질을 포함하는 반응 혼합물의 생성물을 포함한다:

[0253] [화학식 I]



[0254]

[0255] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌,

헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다.

- [0256] 항목 44는 접착제인 항목 43의 조성물이다.
- [0257] 항목 45는 감압 접착제인 항목 43 또는 44의 조성물이다.
- [0258] 항목 46은 고온 용융 처리성인 항목 43 내지 45 중 어느 하나의 조성물이다. 항목 47은 폴리아미드의 아미도 기가 그래프팅된 공중합체 중 극성 기, 폴리아미드 중 다른 극성 기 또는 그 조합과 수소 결합하는, 항목 43 내지 46 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0259] 항목 48은 폴리아미드가 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 범위의 양으로 존재하는, 항목 43 내지 47 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0260] 항목 49는 폴리아미드가 적어도 하나의 폴리에테르 세그먼트를 갖는 블록 공중합체인, 항목 43 내지 48 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0261] 항목 50은 폴리아미드가 (a) 적어도 하나의 폴리에테르 세그먼트 및 (b) 적어도 하나의 알킬렌 세그먼트를 갖는 블록 공중합체인, 항목 43 내지 49 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0262] 항목 51은 폴리아미드가 (a) 적어도 하나의 지방족 세그먼트 및 (b) 적어도 하나의 아릴렌 세그먼트를 갖는 블록 공중합체인, 항목 43 내지 49 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0263] 항목 52는 폴리아미드가 (a) 알킬렌 다이아민, 헤테로알킬렌 다이아민 또는 그 조합 및 (b) 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 그 조합을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는, 항목 43 내지 49 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0264] 항목 53은 폴리아미드가 (a) 적어도 하나의 알킬렌 또는 헤테로알킬렌 세그먼트 및 (b) 적어도 하나의 페닐렌 세그먼트를 포함하는, 항목 43 내지 49 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0265] 항목 54는 폴리아미드가 (a) 지방족 다이아민 및 (b) 이량체형 산을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는, 항목 43 내지 49 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0266] 항목 55는 제2 중합체 물질이 (a) (메트)아크릴산 및 (b) 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는 제2 단량체 조성물의 중합 생성물인, 항목 43 내지 54 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0267] 항목 56은 그래프팅된 공중합체의 기 Q가 제2 중합체 물질로부터 유도된 그래프팅된 공중합체의 일부분으로부터 상 분리되는, 항목 44 내지 55 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0268] 항목 57은, Q의 형성에 사용되는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체가 단일중합체로 중합될 때 유리 전이온도가 20℃ 이상과 동일하도록 선택되는, 항목 43 내지 56 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0269] 항목 58은 Q의 중량 평균 분자량이 5000 그램/몰을 초과하는, 항목 43 내지 57 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0270] 항목 59는 제1 단량체 조성물이 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 또는 알킬 치환된 스티렌을 포함하는, 항목 43 내지 58 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0271] 항목 60은, 제1 단량체 조성물이 (메트)아크릴레이트 에스테르, (메트)아크릴아미드 또는 그 조합을 포함하는, 항목 43 내지 58 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0272] 항목 61은 기 Q가 랜덤 공중합체이고, 제1 단량체 조성물이 비닐 아릴 단량체 및 비닐 헤테로사이클릭 단량체를 포함하는, 항목 43 내지 58 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0273] 항목 62는 기 Q가 블록 공중합체이며, 제1 단량체 조성물이 폴리(비닐 아릴 단량체)의 제1 블록 및 폴리(비닐 헤테로사이클릭 단량체)의 제2 블록을 포함하는, 항목 43 내지 58 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0274] 항목 63은 조성물의 제조 방법이다. 이 방법은 1) 하기 화학식 I의 제1 화합물 및 2) 적어도 하나의 산성 기를 갖는 점탄성 물질을 포함하는 제2 화합물을 포함하는 반응 혼합물의 생성물을 포함하는 그래프팅된 공중합체를 제공하는 단계를 포함한다:

[0275] [화학식 I]

[0276]

[0277] 화학식 I에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다. R^2 기는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 그 조합을 포함하는 2가 기 - 2가 기는 선택적으로 옥시, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, $-NR^3-$ 또는 그 조합을 추가로 포함함 - 이다. 기 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 기 Q는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 생성물인 중합체성 기이다. 이 방법은 그래프팅된 공중합체를, 1) 용융 온도가 200℃ 이하이도록, 2) 블렌딩 온도에서 조성물에 적어도 부분적으로 용해성이도록, 또는 3) 1) 및 2) 둘 모두이도록 선택되는 폴리아미드와 블렌딩하는 단계를 추가로 포함한다.

[0278] 항목 64는 그래프팅된 공중합체를 폴리아미드의 존재 하에 형성시키는 항목 63의 방법이다.

[0279] 항목 65는 그래프팅된 공중합체 및 블렌딩된 조성물에 용매가 없거나 또는 용매가 사실상 없는, 항목 63 또는 64의 방법이다.

[0280] 실시예

[0281] 모든 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다.

[0282] 달리 언급되지 않는 한, 하기 실시예에서 사용되는 물질은 알파 에이사 (미국 메사추세츠주 워드 힐 소재) 또는 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Company) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 구입하였다.

[0283] 단량체로부터의 저해제 제거는 알파 에이사 (미국 메사추세츠주 워드 힐 소재)로부터의 저해제 제거 수지 (CAS 번호: 9003-70-7)로 패키징된 컬럼에 단량체를 통과시킴으로써 행하였다. 이러한 방식으로 처리된 단량체를 "처리된 단량체"로서 지칭한다.

[0284] 분자량 분포에 대한 시험 방법

[0285] 통상적인 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 화합물의 분자량 분포를 특성화하였다. 워터스 코퍼레이션 (Waters Corporation; 미국 메사추세츠주 밀포드 소재)으로부터 획득한 GPC 기기는 고압 액체 크로마토그래피 펌프(모델 1515HPLC), 오토-샘플러(auto-sampler; 모델 717), UV 검출기(모델 2487), 및 굴절률 검출기(모델 2410)를 포함하였다. 크로마토그래프에 배리안 인크.(Varian Inc.; 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)로부터 입수가능한 5 마이크로미터 PLgel MIXED-D 컬럼 2개를 장착하였다.

[0286] 중합체 또는 건조 중합체 샘플을 테트라하이드로푸란 중에서 0.5% (중량/부피)의 농도로 용해시키고, 브이더블 유알 인터내셔널(VWR International; 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수가능한 0.2 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해서 여과하여, 중합체 용액의 샘플을 제조하였다. 생성된 샘플을 GPC에 주입하고, 35℃에서 유지되는 컬럼을 통해서 1 밀리리터/분의 속도로 용리시켰다. 상기 시스템을 선형 최소 제곱법 분석(linear least squares fit analysis)을 사용하여 폴리스티렌 표준물로 보정하여 보정 곡선을 확립하였다. 각각의 샘플에 대해서 중량 평균 분자량 (M_w) 및 다분산 지수 (중량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 값)를 이 표준 보정 곡선에 대해서 계산하였다.

[0287] 실온에서의 전단 강도에 대한 시험 방법

[0288] 실시예에서 준비한 25.4 mm 폭의 접착 테이프를 사용하여 전단 시험을 행하였다. 아세톤으로 와이핑하고 건조 시킴으로써 스테인리스강 패널을 청결하게 하였다. 테이프를 패널에 적용하여 각각의 접착 테이프의 25.4 mm × 25.4 mm 부분을 패널과 단단히 접촉시켰고 각각의 테이프의 하나의 단부 부분을 자유롭게 하였다. 테이프를 갖는 패널을, 패널이 연장된 자유 단부와 180°의 각도를 형성하도록 랙 내에 유지하고, 1 킬로그램의 추를 자유 단부에 부착시켰다. 시험을 실온(대략 23℃)에서 행하였으며, 각각의 테이프가 시험 패널로부터 분리되는 데 있어서 경과한 시간을 전단 강도로서 분 단위로 기록하였다. 각각의 샘플 접착체에 대해서 2회의 전단 시험을 수행하였고, 결과를 평균내었다.

[0289] 박리 접착력의 시험 방법

- [0290] 박리 접착력을 실시예에서 준비한 테이프를 이용하여 측정하였다. 아세톤으로 와이핑하고 건조시킴으로써 스테인리스강 패넌을 청결하게 하였다. 폭이 1.25 cm이고 길이가 10 내지 12 cm인 테이프는 2 kg의 경질 고무 롤러를 이용한 2회의 롤링에 의해 패넌에 접착시켰다. 접착제 스트립의 자유 단부를 이중으로 접어 제거 각도가 180°가 되게 하였으며, 접착력 시험기 저울 (미국 오하이오주 스트롱스빌 소재의 인스트루멘타스 인크.(Instrumentors Inc.)로부터 획득한 미끄럼/박리 시험기 모델 3M90)의 수평 아암(arm)에 부착시켰다. 스테인리스강 플레이트를, 저울로부터 멀어지는 쪽으로 30.5 cm/min (12"/min)로 이동하는 플랫폼에 부착하였다. 접착력을 증가시키기 위한 시간 없이 테이프를 시험 패넌에 적용한 직후, 박리 시험을 시작하였다. 상기 박리 동안의 최고 힘 및 최소 힘의 평균으로서 상기 시험 동안 뉴턴 단위로 저울을 판독하였다. 각각의 샘플에 대해서 3회의 박리 시험을 수행하였고, 평균을 내어 박리력 값을 구했다.
- [0291] 실시예 1: 옥사졸리닐-중결된 폴리스티렌 중합체의 제조
- [0292] 응축기, 기계적 교반기 및 질소 퍼지 라인을 갖춘 1000 밀리리터(mL) 멀티넥(multi-neck) 플라스크에 300 g의 처리된 스티렌 단량체, 7 g의 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 개시제, 2.25 g의 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시(TEMPO), 및 60 g의 자일렌 용매를 첨가함으로써 카르복실-중결된 폴리스티렌 중합체를 제조하였다. 플라스크를 고무 격막(septum)으로 밀봉하고, 혼합하고, 그 후 질소로 30분 동안 버블링하였다. 그 후, 플라스크를 145℃의 오일조 내에 두고, 교반하면서 이 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 반응 동안, 처음에 적색이었던 용액은 연한 누르스름한 색으로 변하였으며, 고체 개시제는 용해되었다. 생성물을 냉각시키고, 샘플을 GPC 및 H-NMR 분석용으로 취하였다. GPC 분석을 기반으로 하면, 스티렌 단량체의 전환율은 대략 81%였으며, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 대략 18,000 그램/몰이었으며, 다분산도는 1.3이었다. 그 후, 생성물을 6배 (부피 기준) 과량의 냉 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 카르복실-중결된 폴리스티렌 중합체를 여과시키고, 수집하고, 진공 하에 건조시켰다.
- [0293] 50 g의 톨루엔에 7.0 g의 1,3-비스(4,5-다이하이드로-2-옥사졸릴) 벤젠을 용해시킴으로써 비스옥사졸린 용액을 제조하였다. 100 g의 톨루엔에 용해시킨 100 g의 카르복실-중결된 폴리스티렌 중합체를 함유하는 용액을 비스옥사졸린 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃로 가열하고, 그 후 이 온도에서 18시간 동안 교반시켰다. 생성된 용액을 6배 (부피 기준) 과량의 냉 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 옥사졸리닐-중결된 폴리스티렌을 여과시키고, 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. GPC 분석을 기반으로 하면, 옥사졸리닐-중결된 폴리(스티렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 대략 18,100 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.30이었다.
- [0294] 실시예 2: 옥사졸리닐-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트)
- [0295] 자기 교반 막대가 담긴 목이 좁은(narrow necked) 유리병에 61.6 g의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 0.825 g의 3-메르캅토프로피온산(MPA), 0.605 g의 열개시제(4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)), 55 g의 톨루엔, 및 6.16 g의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 잘 혼합하고, 그 후 질소로 30분 동안 버블링함으로써 카르복실-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중합체를 제조하였다. 그 후, 상기 병을 밀봉하고, 70℃에서 24시간 동안 회전 가열 수조 내에 두었다. 상기 수조는 상표명 룬더-오-미터(LAUNDER-O-METER)로 아틀라스, 인크.(Atlas, Inc.; 미국 조지아주 애선스 소재)에 의해 판매되었다. 생성된 용액을 6배 (부피 기준) 과량의 냉 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 카르복실-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중합체를 여과시키고, 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. GPC 분석을 기반으로 하면, 카르복실-중결된 폴리(MMA) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 15,080 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.46이었다.
- [0296] 100 g의 카르복실-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 사용하여 100 g의 톨루엔에 용해시킨 것을 제외하고는 실시예 1에서의 절차에 따라 옥사졸리닐-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 제조하였다. 옥사졸리닐-중결된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 15,400 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.50이었다.
- [0297] 실시예 3: 옥사졸리닐-중결된 폴리(벤질 메타크릴레이트)
- [0298] 53.9 g의 벤질 메타크릴레이트(BMA), 0.413 g의 3-메르캅토프로피온산(MPA), 0.303 g의 열개시제 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 48.5 g의 톨루엔 및 5.39 g의 에틸 아세테이트를 목이 좁은 유리병에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2에서의 절차에 따라 카르복실-중결된 폴리(벤질 메타크릴레이트) 중합체(폴리(BMA))를 제조하였다. 카르복실-중결된 폴리(BMA) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 20,380 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.82였다.
- [0299] 5.3 g의 1,3-비스(4,5-다이하이드로-2-옥사졸릴) 벤젠을 50 g의 톨루엔에 용해시킴으로써 옥사졸리닐-중결된 폴

리(벤질 메타크릴레이트)를 제조하였다. 그 후, 이 용액을, 100 g의 톨루엔에 용해시킨 100 g의 카르복실-중결된 폴리(BMA) 중합체를 함유하는 용액과 합하고, 실시예 1에 설명한 절차에 따라 반응시켰다. 옥사졸리닐-중결된 폴리(벤질 메타크릴레이트) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 20,400 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.80이었다.

[0300] 실시예 4: 옥사졸리닐-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 공중합체

[0301] 카르복실-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 블록 공중합체는 75 g의 처리된 스티렌 단량체, 2 g의 4,4' 아조비스(4-시아노발레르산), 0.465 g의 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시, 및 19 g의 자일렌 용매를 자기 교반 막대를 갖는 250 mL 플라스크에 첨가함으로써 제조하였다. 플라스크를 고무 격막으로 밀봉하고, 잘 혼합하고, 그 후 질소로 20분 동안 버블링하였다. 그 후, 플라스크를 135°C의 오일조로 옮기고, 이 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 반응 동안, 처음에 적색이었던 단량체 제형은 연한 누르스름한 색으로 변하였다. 10시간 후에, 11 g의 처리된 비닐 피리딘을 밀봉된 용기 내에 넣고, 질소로 20분 동안 버블링하였다. 상기 비닐 피리딘을 상기 폴리스티렌 용액을 포함하는 250 mL 플라스크로 옮기고, 반응이 추가로 5시간 동안 계속되게 하였다. 생성된 중합체 용액을 냉각시키고, 6배 (부피 기준) 과량의 냉 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 카르복실-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 중합체를 여과시키고, 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 카르복실-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 22,060 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.33이었다.

[0302] 5.0 g의 1,3-비스(4,5-다이하이드로-2-옥사졸릴)벤젠을 50 g의 톨루엔에 용해시킴으로써 비스옥사졸린 용액을 제조하고, 100 g의 톨루엔에 용해시킨 100 g의 카르복실-중결된 폴리스티렌 중합체를 함유하는 용액을 비스옥사졸린 용액에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1에 설명한 절차에 따라 옥사졸리닐-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 공중합체를 제조하였다. 옥사졸리닐-중결된 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 22,100 그램/몰이었으며, 다분산 지수는 1.35였다.

[0303] 예비 실시예 P1 내지 예비 실시예 P3: 점탄성 물질의 제조

[0304] 갈색 병에서 표 1에 나타난 양의 아이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 및 아크릴산(AA)을 0.004 g의 아이소옥틸티오글리콜레이트(IOTG) 및 0.02 g의 2-다이메톡시-2-페닐아세토펜 (상표명 이르가큐어 651로 시바 스펜셜티 케미칼스 (미국 뉴욕주 테리타운 소재)로부터 구매가능함)을 혼합함으로써 단량체 조성물을 제조하였다.

[0305] 상표명 VA-24로 플린트 힐스 리소시즈(Flint Hills Resources; 미국 캔자스주 위치타 소재)로부터 획득한 0.065 밀리미터(mm) 두께의 투명 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트) 필름을 열밀봉함으로써 파우치를 준비하였다. 각각 18 cm × 5 cm 파우치로 측정되고 약 1.4 g으로 칭량되는 개방 단부 파우치들을 형성하였다. 각각의 파우치에 대략 26 g의 단량체 조성물을 충전시켰다. 공기를 파우치의 개방 단부로부터 강제로 빼내고, 그 후 개방 단부들을 밀봉하였다. 파우치들을 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 제이.제이. 엘레머 코퍼레이션(J.J. Elemer Corporation)으로부터 구매가능한 미드웨스트 퍼시픽 임펄스 실러(Midwest Pacific Impulse Sealer)를 사용하여 밀봉하였다.

[0306] 밀봉된 파우치들을 17°C의 항온 수조 내에 침지시키고, 8분 동안 각 면에 자외광(365nm, 4 mW/cm²)을 조사하여 단량체 조성물을 중합시켰다. 생성된 생성물들은 점탄성 물질이었다. 점탄성 물질을 테트라하이드로푸란에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피로 분석함으로써 분자량을 결정하였다.

표 1

점탄성 물질의 조성

예	IOA (그램 / 중량%)	AA (그램 / 중량%)	대략적인 분자량 (g/몰)
P1	24.4 / 94	1.6 / 6	1,000,000
P2	25.0 / 96	1.0 / 4	1,000,000
P3	25.5 / 98	0.5 / 2	1,000,000

[0307]

[0308] 실시예 5 내지 실시예 12: 그래프팅된 공중합체의 제조

[0309] 하기 표 2에 나타난 점탄성 물질 P1 내지 P3의 파우치들을 상표명 브라벤더(절반 크기 믹서)로 씨.더블유. 브라벤더 (미국 뉴저지주 해켄색 소재)로부터 구매가능한 고온 배합기를 사용하여 용융 혼합하였다. 각각의 파우치

를 150℃로 설정된 온도를 이용하여 100의 분당 회전수(revolutions per minute; rpm)로 5분 동안 혼합하였다. 점탄성 물질들이 균일하게 용융된 것으로 보일 때, 표 2에 나타난 실시예 1 내지 실시예 4(EX1 내지 EX4)로부터의 옥사졸리닐-종결된 중합체를 서서히 첨가하고, 150℃에서 20분 동안 100 rpm에서 혼합하였다. 그 후, 혼합 챔버를 100℃로 냉각시켰고, 혼합 패들의 회전을 거꾸로 해서 접착제를 방출 및 수집하였다.

[0310] 냉각 후, 대략 1 g의 그래프팅된 공중합체를 프라이밍된 PET 라이너 (호스타펜(HOSTAPHEN) 3SAB, 미쓰비시(Mitsubishi; 미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재)로부터 획득)와 실리콘 처리된 이형 라이너(실판(SILPHAN) S36, 실리콘에이처 에스피에이(Siliconature SPA; 이탈리아 고데가 디 산트'우르바노 소재)로부터 획득) 사이에 위치시켰다. 이 구성을 플레이트 온도를 80℃로 설정한, 카버, 인크.(Carver, Inc.; 미국 인디애나주 와바시 소재)로부터의 가열 프레스의 플레이트들 사이에 위치시키고, 약0.05 밀리미터(mm)의 두께로 압축하였다. 냉각 후, 시험 스트립을 준비하고, 시험 방법에 설명된 바와 같이 박리 접착력 및 전단 시험에 대하여 시험하였다. 접착 특성을 각각의 실시예에 대하여 표 2에 나타낸다.

표 2

그래프팅된 공중합체 조성물 및 접착 특성

예	점탄성 물질 / 그램	옥사졸리닐-종결된 중합체 / 그램	전단 강도 (분)	박리력 (N/dm)
5	P1 / 25	EX1 / 2.4	+10,000	11
6	P1 / 25	EX1 / 1.8	+10,000	18
7	P1 / 25	EX1 / 1.2	4,030	28
8	P1 / 25	EX2 / 1.8	330	47
9	P1 / 25	EX3 / 1.8	+10,000	23
10	P1 / 25	EX4 / 1.8	1,300	47
11	P2 / 25	EX1 / 1.8	+10,000	22
12	P3 / 25	EX1 / 1.8	84	42

[0311]

실시예 13 내지 실시예 24: 그래프팅된 공중합체를 함유하는 블렌딩된 조성물

[0312]

[0313] 표 3에 나타난 물질을 이용하여 실시예 5 내지 12에 설명한 바와 같이 다양한 블렌딩된 조성물을 제조하였다. 각각의 실시예에 있어서, 점탄성 물질의 파우치 (P1 또는 P2)를 150℃로 설정된 온도를 이용하여 100 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 점탄성 물질들이 균일하게 용융된 것으로 보일 때, 옥사졸리닐-종결된 중합체를 서서히 첨가하고, 150℃에서 2분 동안 100 rpm에서 혼합하였다. 그 후, 추가의 폴리아미드 또는 점착성 부여 수지를 믹서에 첨가하고, 150℃에서 18분 동안 혼합한 후, 접착제를 배합기로부터 배출시켰다. 특정 조성물이 하기 표 3에 확인되어 있다. 실시예 13 내지 실시예 17과 실시예 23 내지 실시예 24는 그래프팅된 공중합체와 폴리아미드의 블렌드였다. 실시예 18 내지 22는 그래프팅된 공중합체와 점착성 부여제의 블렌드였다.

[0314] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "P1205"는 상표명 페박스 1205로 아케마, 인크.(프랑스 콜롱브 소재)로부터 구매가능한 폴리아미드를 나타낸다. 이 물질은 용융점이 147℃인 폴리에테르-기반 폴리아미드이다.

[0315] 용어 "M6240"은 상표명 마크로멜트 6240으로 헨켈(독일 뒤셀도르프 소재)로부터 구매가능한 폴리아미드를 나타낸다. 이 물질은 용융점이 141℃인 이량체형 산-기반 폴리아미드이다.

[0316] 용어 "N6(3)T"는 상표명 나일론 6(3)T로 사이언티픽 폴리머 프로덕츠 인크 (미국 뉴욕주 온타리오 소재)로부터 구매가능한 나일론을 나타낸다. 이 물질은 테레프탈산 및 알킬렌 다이아민의 블록 공중합체이다. 이 물질의 용융 온도는 250℃이다.

[0317] 용어 "N12"는 상표명 나일론 12로 사이언티픽 폴리머 프로덕츠 인크. (미국 뉴욕주 온타리오 소재)로부터 구매가능한 폴리(라우릴 락탐) 기반 폴리아미드를 나타낸다. 이 물질의 용융/연화 온도는 178℃이다.

[0318] 용어 "R6108"은 상표명 레갈레즈(REGALREZ) 6108로 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.; 미국 테네시주 킹즈포트 소재)로부터 구매가능한, 부분 수소화 탄화수소 수지인 점착성 부여제를 나타낸다.

[0319] 용어 "ES 5400"은 상표명 에스코레즈(ESCOREZ) 5400으로 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Co.; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 구매가능한 지환족 탄화수소 수지인 점착성 부여제를 나타낸다.

- [0320] 용어 "ES 1310"은 상표명 에스코레즈 1300으로 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 구매 가능한 지방족 탄화수소 수지인 점착성 부여제를 나타낸다.
- [0321] 용어 "WTPLUS"는 상표명 윈택 플러스(WINGTACK PLUS)로 크레이 밸리(Cray Valley; 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 구매가능한, 방향족 개질 탄화수소 수지인 점착성 부여제를 나타낸다.
- [0322] 시험 스트립을 실시예 5에 설명된 바와 같이 준비하고, 전단 강도 및 박리력에 대하여 평가하였다. 시험 결과가 하기 표 3에 나타나 있다.

표 3

블렌딩된 조성물 및 접착 특성

예	점탄성 물질 / 그램	옥사졸리닐- 중결된 중합체 실시에 / 그램	다른 수지 유형 / 그램	전단 강도 (분)	박리력 (N/dm)
13	P1 / 24.5	EX1 / 1.76	M6240 / 0.5	+10,000	21
14	P1 / 24.5	EX1 / 1.76	P1205 / 0.5	+10,000	13
15	P1 / 23.5	EX1 / 1.69	M6240 / 1.25	+10,000	8
16	P2 / 23.5	EX1 / 1.69	P1205 / 1.25	+10,000	12
17	P1 / 23.5	EX2 / 1.69	P1205 / 1.25	4,260	38
18	P1 / 22	EX2 / 1.58	R6108 / 3	+10,000	19
19	P1 / 22	EX2 / 1.58	ES 5400 / 3	+10,000	17
20	P1 / 22	EX2 / 1.58	WTPLUS / 3	+10,000	24
21	P1 / 22	EX2 / 1.58	ES 1310 / 3	+10,000	20
22	P1 / 23	EX2 / 1.0	ES 1310 / 3	+10,000	22
23	P1 / 26	EX1 / 1.2	N63T / (0.5)	4,500	14
24	P1 / 26	EX1 / 1.2	N12 / 0.5	+10,000	22

- [0323]
- [0324] 비교예 C1 내지 비교예 C3: 점탄성 물질의 접착 특성
- [0325] 점탄성 물질 P1 내지 P3만을 사용하여 실시예 5에 설명된 절차를 이용하여 시험 스트립을 준비하였다. 시험 결과가 하기 표 4에 나타나 있다.

표 4

점탄성 물질의 접착 특성

	점탄성 물질 / 그램	전단 강도 (분)	박리력 N/dm
C1	P1 / 26	120	53
C2	P2 / 26	50	64
C3	P3 / 26	5	74

- [0326]
- [0327] 비교예 C4 내지 비교예 C7: 점탄성 물질과 카르복실-중결된 중합체의 블렌드
- [0328] 실시예 1 내지 실시예 3에서 옥사졸리닐-중결된 중합체의 제조에 있어서 중간체로서 제조된 카르복실-중결된 중합체 및 접착제 P1을 이용하여 실시예 5에서 설명한 절차에 따라 테이프들을 준비하여 시험하였다. 카르복실-중결된 중합체들은 EX1-산, EX2-산, 및 EX3-산으로 칭한다. 각각의 성분의 양 및 접착 특성이 하기 표 5에 나타나 있다.

표 5

접탄성 물질 / 카르복실-중결된 중합체 블랜드 및 이의 접착 특성

예	접탄성 물질 / 그램	산 중합체 예 / 그램	전단 강도 (분)	박리력 N/100 mm
C4	P1 / 26	EX1-산 / 2.2	310	54
C5	P1 / 26	EX2-산 / 2.2	170	49
C7	P1 / 26	EX3-산 / 2.2	350	46

[0329]