

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 8/42
C08K 3/00

(45) 공고일자 1996년 10월 16일
(11) 공고번호 96-014550

(21) 출원번호	특 1987-0010029	(65) 공개번호	특 1988-0004004
(22) 출원일자	1987년 09월 10일	(43) 공개일자	1988년 06월 01일
(30) 우선권주장	906,123 1986년 09월 11일 미국(US) 905,819 1986년 09월 10일 미국(US) 유니로얄 케미컬 컴퍼니 인코퍼레이티드 아이. 제이. 크라코워 미합중국 코벡티커트 06749 미들버리, 월드 헤드쿼터스		
(73) 특허권자	미합중국 코벡티커트 06749 미들버리 월드 헤드쿼터스		
(72) 발명자	배동학 미합중국 06708 코벡티커트 뉴 해븐 워터버리 뉴필드 스트리트 9 윌리엄 디이. 시그워드 미합중국 06770 코벡티커트 뉴 해븐 노가텍 디프우드 아베뉴 99 윌리엄 커밍스 미합중국 06698 코벡티커트 리치필드 우드버리 워싱턴 로오드 36 리차드 에프. 톰코 미합중국 60430 일리노이스 홈우드 메이 스트리트 18447 토마스 에스. 쿨보우		
(74) 대리인	최승민, 신영무		

심사관 : 황여현 (책자공보 제4696호)

(54) 수경화성 저분자 중합체 및 그 조성물과 복합체

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수경화성 저분자 중합체 및 그 조성물과 복합체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비정질의, 포화탄소주쇄(主鎖)를 갖는 실란-치환된 신규의 저분자 중합체, 특히 수분에 의해 경화되어 풍화성인 기질을 바람직하게 보호해 주는 수경화성(水硬化性) 중합체에 관한 것이다. 한편으로는, 본 발명은 이러한 중합체를 포함하는 조성물 및 경화된 조성물과 풍화성 기질로 이루어진 복합체에 관한 것이다. 또 한편으로는, 본 발명은 풍화성 기질을 보호하는 방법에 관한 것이다.

풍화성 물질의 보호는 오랫동안 관심의 대상이었다. 이상적인 내후성 피복조성물은 풍우(風雨)에 대한 바람직한 보호성을 제공하는데, 피보호체의 표면외관을 변색시키거나 손상시키지 않으며, 또한 고르지 않은 표면의 틈이나 구멍을 확실하게 메꾸어 주게된다. 그위에 이러한 실란트(봉합) 조성물은 용이하게 적용되고 경화되어야 한다. 흔히 이러한 피복조성물은, 예를 들면 섬유나 직물 등과 같은 유연한 기질에 처리할 경우에 양호한 가요성을 나타낼 필요가 있다.

종래의 풍화성 기질을 보호하기 위하여 사용되어온 중합체물질 등에는 수경화성 실란-그라프트화 고분자 중합체가 있다. 예를 들면, 크레스지 등(Kresge et al)은(미합중국 특허 제3,503,943호) 에틸렌/프로플렌/비공액 디엔 주쇄를 갖는 수경화성 실란-그라프트화 공중합체를 소개했는데, 이들 중합체들은 방수보호막을 형성하는데 사용될 수 있다. 실제로 크레스지 등의 방법에 의해 만들어진 모든 그라프트 공중합체는 그 고유점도가 테트라린(tetralin) 용액에서 2.0dl/g 이상이며 그 분자량이 약 90,000 이상이라는 것은 주목할 만하다.

유사한 것으로, 가드너 등(Gardner et al)은(미합중국 특허 제3,644,315호) 수경화성 실란-그라프트 공액 디올레핀 중합체를 소개했는데, 이 중합체들은 주쇄중에 최소한 0.5몰%의 불포화 주쇄를 갖고 있다. 가드너 등의 실시예에 소개된 주쇄중합체중에서 가장 낮은 분자량이 40,000 이상이라는 것에 유의할 필요가 있다. 또한 스코트(scott)에 허여된 미합중국 특허 제3,646,155호에서는 고분자 폴리 에틸렌 수지의 가교결합에 의한 실란-그라프트화 방법을 제시하고 있다.

전술한 크레스지나 가드너 등의 특허에서는 모두 저분자 중합체가 사용될 수 있음을 시사하고 있긴 하나, 이를 예시하지는 못하였다. 이러한 관점에서 본다면, 와우터스(G. Wouters)와 우즈(F. Woods)에 의해 보고되고, 영국의 해로게이트(Harrogate)에 의해 1981년, 크레지와 가드너 등에 특허가

허여된지 거의 10년 후에, 국제 고무학술회의(International Rubber Conference)에 발표된 수경화성 에틸렌 프로필렌 실란 그라프트 탄성체라는 조사보고 논문의 결론은 주목할 만하다. 와우터스 등은 특히 그들 논문의 표5에서, 저분자량의 EPDM이나 EPDM 구조는 낮은 수경화능을 갖는 구조라고 결론짓고 있다.

수경화성 쉘라트 제조에 사용된 두 번째 종류의 중합체 물질들은 할로겐화 실란-그라프트 공중합체이다. 예를 들면, 볼드윈(Baldwin) 등은(미합중국 특허 제3,366,612호)실란과 반응하여 방수 및 내후서 라이너(Liner)에 유용한 물질을 형성하는 특성의 할로겐화 중합체 조성물을 보여주고 있으며, 유사한 것으로, 본드, 제이알(Bond, Jr.)등은(미합중국 특허 제4,028,483호) 에틸렌 프로필렌과 고가수분해성 그룹(실시예에서는 모두 할로겐이나 할로겐화 그룹을 사용)으로 치환된 에틸렌성 불포화 실란과의 공중합체를 예시하고 있다.

다음 세 번째의 수경화성 중합체류는 악조건의 환경하에서 특정물질(예를 들면, 금속, 유리 또는 플라스틱성유 등)의 보호에 유용하게 이용될 수 있는 것으로 알려진 저분자 실란-변성 왁스이다. 즉, 이나카키(Inakaki)등은(일본 공개 특허 공보 1979-145785호) 저분자 실란-그라프트화 왁스를 제시하였는데, 이들은 용융온도인 80-160° C 이상에서 주조하여 제조하기에 적당하다.

이밖에, 조프라이온(Joffrion)(미합중국 특허 제4,340,689호)과 스와브릭(Swarbrick)은 (미합중국 특허 제4,117,195호) 에틸렌/알파올레핀 공중합체에 실란을 그라프트 시키는 방법을 제시하고 있다.

전술한 3가지 형태의 중합체들은 모두 특정 풍화성 물질에 대해 어느정도 보호성을 제공하지만, 이들 각각은 그 사용상에 결점을 갖고 있다. 예컨대, 고분자 중합체는 다공성 기질속으로 바람직하게 침투하지 못할 것이며 그들의 도포에 사용되었던 용매의 증발에 따라 수축되려는 경향이 있어, 기질에 비보호된 부분을 남겨놓게 된다.

왁스류 또한 그들이 사용되기 전에 용융온도인 80° -120° C 이상으로 가열되어야 한다는 단점을 갖고 있다.

고온은 도포하는데 어려움을 줄뿐 아니라, 피보호체인 기질에 해를 입힐 수도 있다.

그러므로, 쉽게 도포할 수 있으며, 다공성 기질에 양호한 침투력을 보여주는 피복조성물을 얻는 것이 절실히 요구되어 왔다.

따라서, 본 발명의 목적은 용이하게 도포되는 피복조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 다공성기질속으로 바람직하게 침투하며, 용매를 다량 사용할 필요가 없는 피복 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 피복조성물에 유용한 신규의 실란-치환중합체를 제공하는데 있다.

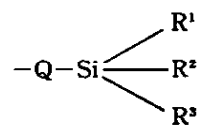
본 발명의 또 다른 하나의 목적은 풍화성 기질의 보호방법을 제공하는데 있다.

그리고, 본 발명의 또 다른 목적은 풍화성 기질과 중합체 보호층으로 구성된 복합체를 제공하는데 있다.

이들 본 발명의 목적들과 기타의 다른 부수적인 목적들은 다음의 상세한 설명과 부수되는 실시예들에 의해 좀 더 명확해질 것이다.

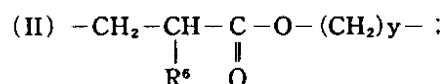
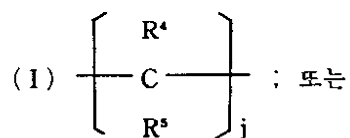
본 발명은 아래 일반식의 실란구조단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소주쇄로 구성되는 비정질 중합체에 관한 것이다.

화학식 1



상기식에서 R¹은 : 할로겐, C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬렌옥시, C₄-C₁₂ 알콕시 알콕시, C₅-C₆ 시클로알콕시, C₆-C₉ 아릴옥시, C₂-C₁₃ 알킬카르보닐옥시 또는 C₁-C₁₂ 알킬아미노이고 ; R² 및 R³는 같거나 다르며 : 수소, C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬렌옥시, C₁-C₁₂ 알킬아미노, C₄-C₁₂ 알콕시 알콕시, C₅-C₆ 시클로알콕시, C₂-C₁₃알킬카르보닐옥시, C₁-C₁₂ 알킬, C₄-C₁₂ 알콕시알킬, C₅-C₆ 시클로알킬 또는 C₇-C₉ 아르알킬이며 ; Q는 C₂-C₆알케닐렌, C₅-C₈시클로알킬렌, C₅-C₈시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;

화학식 2

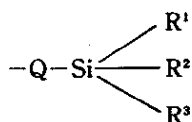


상기식에서 j 는 0과 6 사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 C_1-C_3 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y 는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j 가 0 또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다.

한편 본 발명은 다음 성분으로 구성된 실란트 조성물에 관한 것이다.

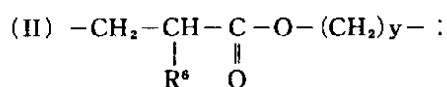
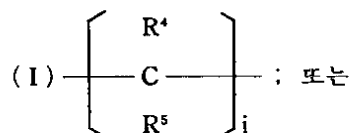
(A) 아래 일반식의 실란구조단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소주쇄로 구성되어 있는 비정질 중합체

화학식 3



상기식에서 R^1 은 : 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬렌옥시, C_4-C_{12} 알콕시 알콕시, C_5-C_6 시클로알콕시, C_2-C_{13} 알킬카르보닐옥시 또는 C_1-C_{12} 알킬아미노이고 ; R^2 및 R^3 는 같거나 다르며 : 수소, C_1-C_{12} 알킬아미노, C_1-C_{12} 알킬, C_4-C_{12} 알콕시알킬, C_5-C_6 시클로알킬 또는 C_7-C_9 아르알킬이며 ; Q 는 C_2-C_6 알케닐렌, C_5-C_8 시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;

화학식 4



상기식에서 j 는 0과 6 사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 C_1-C_{12} 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y 는 2와 5사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j 가 0또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다 ;

(B) 성분(A) 100중량부당 0 내지 300중량부의 충전재 ; 및

(C) 성분(A) 100중량부당 0 내지 10,000중량부의 불활성 회석제 ;

단, (B)와 (C)의 합은 성분(A) 100중량부당 최소한 1중량부가 존재해야 한다.

또 한편으로는, 본 발명은 다음 공정으로 구성된, 풍화성 기질을 보호하는 방법에 관한 것이다 ;

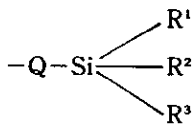
(a) 풍화성 기질을 준비하고 ;

(b) 상기 풍화성 기질의 최소한 일부에 다음 성분으로 구성된 수경화성 조성물을 도포하며 ;

(A) 아래 일반식의 실란구조단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소주쇄로 구성되는

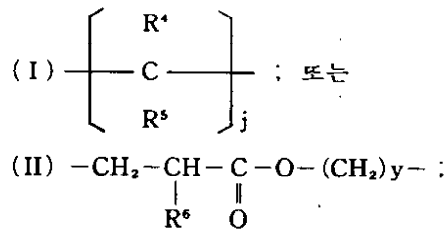
비정질 중합체 ;

화학식 5



상기식에서 R^1 은 : 할로겐, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌옥시, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 알콕시 알콕시, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알콕시, $\text{C}_6\text{-C}_9$ 아릴옥시, $\text{C}_2\text{-C}_{13}$ 알킬카르보닐옥시 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬아미노이고 ; R^2 및 R^3 는 같거나 다르며 : 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌옥시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 알콕시, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알콕시, $\text{C}_2\text{-C}_{13}$ 알킬카르보닐옥시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬아미노, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 알콕시알킬, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알킬 또는 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 아르알킬이며 ; Q는 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알케닐렌, $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬렌, $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;

화학식 6



상기식에서 j는 0과 6사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j가 0또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다 ;

(B) 성분(A) 100중량부당 0 내지 300중량부의 충전재 ; 및

(C) 성분(A) 100중량부당 0 내지 10,000중량부의 불활성 희석제 ;

단, 성분 (A) 100중량부당 (B)와 (C)의 합계는 최소한 1중량부가 존재해야 한다 ; 및

(C) 상기 피복된 기질을 경화시키는 단계.

또 한편으로는, 본 발명은 본 발명 방법에 따라 피복된 기질로 구성되어 있는 복합체에 관한 것이다.

본 발명의 수경화성 중합체는 포화탄소주쇄를 갖는 비정질 실란-치환중합체이다. 여기에 사용된 포화탄소주쇄라는 용어는 포화된 탄소-탄소 결합의 사슬을 가리킨다. 상기 사슬은 측기를 가질 수도 있고, 치환된 불포화 측기를 가질 수도 있다. 또한 비정질이라는 용어는 시차열분석 용융점이 50°C 를 넘지 않는 중합체를 말한다. 본 발명의 실란-치환 중합체들은 상온에서 액체인데 이는 이들이 일정한 부피를 유지하며 결국에 가서는 용기와 같은 모양을 갖게 된다는 것을 의미한다.

본 발명 실란-치환 중합체의 포화탄소주쇄는 전형적으로 폴리알파올레핀의 단독- 또는 공중합체, 에틸렌/알파올레핀 공중합체, 에틸렌/알파올레핀/비공액 폴리엔 삼원 공중합체, 알파올레핀/폴리엔 공중합체 및 공액 폴리엔 단독-또는 공중합체로 구성되어 있는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 이러한 주쇄는 에틸렌/알파올레핀 공중합체나 에틸렌/알파올레핀/비공액 폴리엔 삼원 공중합체로 구성된다. 특히 바람직한 주쇄는 에틸렌/프로필렌 공중합체와 에틸렌/프로필렌 비공액 디엔 삼원 공중합체(EPDM)를 포함한다.

사용될 수 있는 폴리알파올레핀 및 공액 폴리엔 중합체는 추가적으로, 미량의 기타 단량체 또는 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등과 같이 비닐 불포화를 나타내는 단량체로 구성되는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 단, 상기 기타 단량체는 그래프트 중합체의 특성에 악영향을 주지않는 범위내에서 존재할 수 있다.

본 발명의 실란-치환 중합체의 주쇄를 형성할 수 있는 폴리알파올레핀 중합체는 일반식 $\text{H}_2\text{C=CHR}^7$ (여기서 R^7 은 탄소원자 1 내지 10을 포함하는 선형 또는 가지형 알킬기, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬기)을 갖는 1개 또는 그 이상의 알파올레핀의 단독- 또는 공중합체들이다. 가장 바람직한 알파올레핀은 프로필렌, 1-부텐과 1-펜텐이다. 바람직한 한 구체예에 있어서는, 에틸렌/알파올레핀 공중합체가 알킬

및/또는 아릴-치환 노르보르넨(norbornene)을 또한 포함하는 것이다.

본 발명에 사용될 수 있는 에틸렌/알파올레핀/비공액 폴리엔 삼원 공중합체는 에틸렌과 최소한 하나의 알파올레핀(일반식 $H_2C=CHR^8$, 여기서 R^8 은 탄소원자 1 내지 8개로 구성된 선형 또는 가지형 알킬기이다.) 및 최소한 한 개의 공중합성 비공액 폴리엔의 중합체이다. 사용가능한 비공액 폴리엔을 예시하면 지방족 디엔으로는 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-펜타디엔, 2-메틸-1,4-펜타디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 엑소(exo)- 및 엔도(endo)-디시클로펜타디엔 등; 엑소- 및 엔도-알케닐노르보르넨으로는 5-프로페닐-, 5-(부텐-2-일)- 및 5-(2-메틸부텐-2'-일)노르보르넨등; 알킬알케닐노르보르넨으로는 5-메틸-6-프로페닐노르보르넨 등; 알킬리덴-노르보르넨으로는 5-메틸리덴-, 5-에틸리덴- 및 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 비닐노르보르넨, 시클로헥세닐노르보르넨 등; 알킬노르보르나디엔(alkylnorbornadienes)으로는 메틸-, 에틸- 및 프로필노르보르나디엔 등; 그리고 시클로디엔으로는 1,5-시클로옥타디엔, 1,4-시클로옥타디엔 등이다. 바람직한 비공액 폴리엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 1,4-헥사디엔과 디시클로펜타디엔이다.

사용가능한 에틸렌/알파올레핀 공중합체와 에틸렌/알파올레핀/비공액 폴리엔 삼원 공중합체의 에틸렌 함량은 대체로 약 25% 내지 약 85%, 바람직하기로는 약 30% 내지 약 75%, 가장 바람직하기로는 약 40% 내지 약 70%이다(모두 중량%임). 상기과 같은 삼원 공중합체중의 폴리엔 함량은 대체로 약 25% 이하인데, 바람직하기로는 약 2% 내지 약 20%이다(모두 중량%임).

본 발명의 실란-치환 중합체의 주쇄를 형성할 수 있는 알파올레핀/폴리엔 공중합체는 일반식 $H_2C=CHR^9$, (여기서 R^9 은 1-10의 탄소원자를 함유하는 선형 또는 가지형 알킬기임)을 갖는 최소한 한 개의 알파올레핀과 적어도 한 개의 공액 또는 비공액 폴리엔과의 공중합체이다. 그러나, 이들 공중합체 및 공액 폴리엔 공중합체의 경우에 있어서, 포화탄소사슬이 생성되도록 중합반응을 일으켜야 하거나 또는 포화탄소사슬이 생성되도록, 얻어진 중합체를 수소화하여야 한다는 점을 유의하여야 한다.

본 발명 실란-치환 중합체에 특히 바람직한 중합체 주쇄는 에틸렌과 알파올레핀 및 (임의의) 비공액 폴리엔과의 저분자 공중합체로서 최소한 점도계수 75와 비닐리덴-형 말단 불포화 부위를 갖고 있는 것이다. 이 말단 불포화 부위는 본 발명의 목적을 위한 불포화 측기 부위가 되는 것으로 생각된다. 이러한 공중합체들은, 미합중국 특허 제4,668,834호에 공개되었는데, $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$, $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$, $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 등과 같은 메탈로센(metallocene) 촉매와 메틸알루미늄옥산과 같은 선형 또는 환식 알루미늄옥산의 조합촉매를 사용하여 용이하게 제조된다.

본 발명 구성의 포화탄소주쇄 화합물은 경화조건에 놓이게 될 때 중합체가 교차결합을 형성하도록 충분한 양의 치환 실란화합물을 그 주쇄에 갖고 있다. 통상적으로, 중합체 사슬당 약 1 내지 약 70의 실란그룹을 갖는다. 바람직하게는 중합체 사슬당 약 1 내지 약 15의 실란그룹이 존재한다. 그러나, 본 발명 구성은 중합체 사슬 1개당 평균 1 미만의 실란 그룹이 존재하는 소위 비-실란화 중합체를 어느정도 포함할 수도 있다. 즉, 본 발명 구성에 있어서 실란치환 중합체 성분은 사슬당 약 0.5정도로 적은 실란구조단위를 포함할 수도 있다.

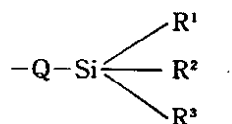
양호한 가요성이 요구되는 본 발명 구성의 구체예에 있어서, 중합체는 사슬당 평균 약 0.5 내지 약 5.0의 실란그룹을 갖어야 한다. 바람직하게는 중합체 사슬당 약 0.6 내지 약 3.0, 가장 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.2 실란그룹이 존재해야 된다. 그렇지만 그러한 가요성을 얻으려면, 상기 조건에 추가해서, 본 발명 중합체는, 중합체에 결합된 실란치환체를 필요량 만큼은 즉, 중합체 분자당 1000당 약 0.05 내지 약 0.35정도로는 갖고 있어야 한다.

예를 들면, 양호한 가요성을 지니는 피복을 얻기 위해서는, 수평균 분자량 10,000의 중합체는 약 0.5 내지 약 3.5결합 실란그룹을 갖고 있어야 할 것이고, 수평균 분자량 5,000인 중합체의 경우는, 중합체 사슬당 적어도 약 0.5 이상의 실란그룹을 가져야 하기 때문에, 약 0.5 내지 1.75의 치환 실란그룹을 갖게 될 것이다.

본 발명의 비정질 실란치환 중합체는 점도 평균 분자량(Mv)이 약 500 내지 약 20,000, 바람직하기로는 약 750 내지 약 10,000, 가장 바람직하기로는 약 1,000 내지 약 8,000이다.

본 발명 중합체의 중합 주쇄에 치환되는 실란구조 단위는 하기 일반식 :

화학식 7

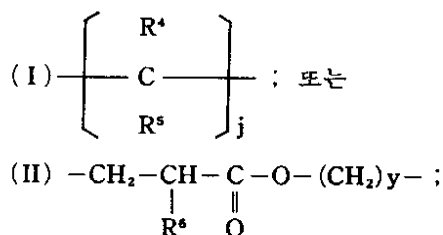


로 되어 있다.

상기식에서 R^1 은 : 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬렌옥시, C_4-C_{12} 알콕시 알콕시, C_5-C_6 시클로알콕시, C_6-C_9 아릴옥시, C_2-C_{13} 알킬카르보닐옥시 또는 C_1-C_{12} 알킬아미노이고 ; R^2 및 R^3 는 같거나 다르며 : 수소, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬렌옥시, C_4-C_{12} 알콕시 알콕시, C_5-C_6 시클로알콕시, C_2-C_{13} 알킬카르보닐옥시,

C_1-C_{12} 알킬아미노, C_1-C_{12} 알킬, C_4-C_{12} 알콕시알킬, C_5-C_6 시클로알킬 또는 C_7-C_9 아르알킬이며 ; Q는 C_2-C_6 알케닐렌, C_5-C_8 시클로알킬렌, C_5-C_8 시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;

화학식 8



상기식에서 j는 0과 6사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 C_1-C_3 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j가 0또는 1이 될 수 있다 ;

포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우에만 j가 0또는 1이 될 수 있다는 것에 유의해야 한다. 그것은 치환이 일어나게 하기 위해 실란 화합물(실란 구조단위를 형성하기 위해 주쇄상에 치환되는)이나 탄소주쇄중 하나는 에틸렌-형 불포화위(탄소주쇄의 경우 이런 불포화위는 포화 탄소사슬에서 측기가 떨어져 나간 자리이다)를 함유할 필요가 있기 때문이다. 따라서, j가 0이나 1일때는, 실란 구조단위는 그러한 불포화 측기가 포화탄소주쇄에서 차지하고 있다가 떨어져 나간 측쇄자리에 치환되어야 하며 주쇄의 다른 자리에 치환될 수는 없다. j가 2,3,4,5 또는 6인 경우에는, 실란구조단위는 포화탄소주쇄 자체에 치환되거나 앞서의 에틸렌성 불포화 측기와 치환될 수 있다.

바람직하기로는, R^1 은 염소, C_1-C_8 알콕시, C_6-C_7 아릴옥시 또는 C_2-C_6 알킬카르보닐옥시이고 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시, C_6-C_7 알킬카르보닐옥시 또는 C_1-C_6 알킬이며 ; 그리고 Q는 C_2-C_5 알킬렌이다.

더 바람직하기로는, R^1 은 C_1-C_{12} 알콕시이거나 C_2-C_3 알킬카르보닐옥시이고 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_3 알콕시, C_2-C_3 알킬카르보닐옥시 또는 C_1-C_3 알킬이며 ; 그리고 Q는 $C_{12}-C_5$ 알킬렌이다.

가장 바람직하기로는, 실란구조단위가 비닐 트리메톡시실란, 비닐 트리에톡시실란, 비닐 트리아세톡시실란, 비닐 트리이소프로폭시실란, 비닐 트리클로로실란, 알릴 트리클로로실란, 비닐 디클로로메틸실란, 비닐 디클로로에틸실란, 알릴 디클로로메틸실란, 알릴 클로로디메틸실란, 알릴 디클로로에틸실란, 트리클로로실란, 디클로로메틸실란 또는 클로로디메틸실란으로부터 유도되는 것이다.

본 발명의 실란-치환 중합체는 중합주쇄와 적절한 실란을 유기 과산화 수소나 과산화물 또는 아조니트릴과 같은 유리 라디칼 생성물의 존재하에 약 60 내지 약 275° C 사이에서 접촉반응에 의해 제조할 수 있다. 유리 라디칼 생성제는 대체로 주쇄중합체의 중량을 기준으로 약 0.001 내지 50중량% 가량 사용한다. 적절한 실란이라는 용어는 유리 라디칼 존재하에 주쇄 중합체와 반응할 경우 위에 예시한 형태의 실란구조단위를 생성하게 되는 실란을 의미한다. 유의해야 할 점은, 중합체 주쇄가 에틸렌-형 불포화위(즉, 탄소-탄소 이중결합)를 포함하는 적어도 한 개의 치환체를 함유해야 한다는 점이다.

치환반응을 수행하는데 있어 사용될 수 있는 유리 라디칼 생성제는 방향족 디아실 퍼옥사이드 및 지방족 디아실 퍼옥사이드를 포함하며, 방향족 또는 지방족(하이드로)퍼옥사이드, 2염기성산 과산화물, 케톤 퍼옥사이드, 알킬 퍼옥시아세테르와 알킬 하이드로 퍼옥사이드를 포함한다. 사용될 수 있는 (하이드로)퍼옥사이드를 예시하면, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스-2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, tert-부틸퍼벤조에이트, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 2,5-(t-부틸퍼옥시)2,5-디메틸hexan, 2,5-비스-(tert-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸hexan-3,4,4,4',4'-테트라-(tert-부틸퍼옥실)-2,2-디시클로hexyl프로판, 1,4-비스-(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hexan, 라우로일 퍼옥사이드, 숙신산 과산화물, 시클로hexan 퍼옥사이드, tert-부틸퍼아세테이트, 부틸하이드로 퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

유리 라디칼 생성제로는 아지도포메이트(azidoformates)같은 아지드-형 화합물도 적당한데, 예를 들면 테트라에틸렌비스(아지도포메이트) 등 ; 4,4'-디페닐메탄 디아지드 등과 같은 방향족 폴리아지드 ; P,P'-옥시비스(벤젠술포닐아지드) 등과 같은 술포아지드를 들 수 있다. 특히 바람직한 유리 라디칼 생성제는 디-t-부틸 퍼옥사이드와 디쿠밀 퍼옥사이드이다.

본 발명 조성물은 : (A) 상술한 실란-치환 중합체 ; (B) 0 내지 약 300중량부의 충전재와 (C) 0 내지 약 10,000중량부의 불활성 희석제를 포함한다 ; 모든 중량부는 성분(A) 100중량부를 기준으로 한 것이다. (A) 100중량부에 대해 (B) 및/또는 (C)가 최소한 약 1중량부는 존재해야 한다.

본 발명 쉐란트 조성물을 코오크(caulks) 용도로 이용할 경우는 충전재를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 사용할 수 있는 적당한 충전재를 예시하면, 카본블랙, 점토, 부석(pumice), 활석, 탄산칼슘, 실리카, 실리케이트, 중토(barytes) 및 이산화티탄과 같은 금속산화물을 들 수 있

다. 충전재의 사용량은 실란-치환 중합체 100중량부를 기준으로 통상적으로 약 1 내지 약 300중량부가 바람직하고 더 바람직하기로는 약 5 내지 약 75중량부가 적당하다. 하지만, 이 비율은 사용되는 개개의 충전재 및 보호될 기질에 따라 어느정도 변할 수 있다.

썬란트 조성물을 방수표면에 사용하고자 할 경우는 틀림없이 고른 도포를 하기위해 희석제의 사용이 바람직하다. 본 발명에 사용할 수 있는 불활성 희석제를 예시하면, 식물유, 광유, 에스테르 가소제와 방향족 및 지방족 탄화수소 용매를 들 수 있다. 이러한 희석제의 대표적인 것들은 식물유에 아마유, 톨유 등 ; 광유에 나프텐 및 파라핀 종류물 등 ; 에스테르에 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디옥틸 아디페이트 등 ; 방향족 탄화수소에 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 지방족 탄화수소에는 헥산, 옥탄, 데칸 등을 들 수 있다. 이들 희석제는 실란-치환 중합체 100중량부에 대해 0 내지 약 10,000중량부가 사용된다. 사용될 희석제의 적량은 보호될 기질, 사용될 치환 중합체 및 기타 유사인자에 의해 좌우되는데, 당해 분야의 통상의 경험을 갖는 기술자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

필요하다면, 부가적으로, 실라놀 축합촉매가 본 발명 조성물에 배합될 수도 있다. 적당한 촉매로는 카르복실산 금속염으로서 디라우르산 디부틸주석, 아세트산주석, 옥토산주석, 나프텐산 납, 옥토산 아연, 2-에틸헥소산 철과 나프텐산 코발트가 ; 타타니움 에스테르 및 킬레이트 같은 유기 금속 화합물로는 테트라부틸 티타네이트, 테트라노닐 티타네이트와 비스(아세틸-아세토닐)디-이소프로필 티타네이트가 ; 유기염기로는 에틸아민, 헥사아민, 디부틸아민과 파펠린 ; 그리고 광산 및 지방산과 같은 산이 포함된다. 바람직한 촉매는 유기주석 화합물인데, 예를들면, 디라우르산 디부틸주석, 디아세트산 디부틸주석 및 디옥토산 디부틸주석이 있다. 통상적으로 이들 촉매는 조성물 100중량부에 대해 약 3중량부까지 가해진다.

이외에도, 본 발명 조성물은 안정제, 가공조제, 계면활성제 등과 같은 통상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

또한, 본 발명 중합체는 $(CH_3COO_2Ba)_2H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 등과 같은 수화물 염과 배합될 수도 있는데, 이는 급속 내부 경화가 필요하거나 공기중 미량의 수분도 없을 경우 내부 수분을 공급해 주기 위함이다.

본 발명의 조성물은 통상의 혼합기를 사용하여 순서에 구애됨이 없는 성분들을 배합함으로써 전형적으로 제조된다. 조성물의 조기경화를 막기 위해서는 습도가 낮은 상태에다 저장해야 한다.

본 발명의 방법은 전형적으로 다음과 같이 수행된다. 풍화성 기질을 준비하고, 그 기질의 표면의 최소한 일부에 본 발명의 조성물을 피복한다. 본 조성물은 전형적인 분무 방식, 약통으로부터의 압출, 흡손으로 칠하기 등과 같은 통상적인 적당한 수단에 의해 도포될 수 있는데, 이러한 수단은 사용되는 썬란트 조성물 및 보호될 기질에 따라 선택된다.

다음 도포된 조성물은 대체로 상온습도(常溫濕度)의 경화조건에 놓이게 되는데, 만일 좀더 신속한 경화가 요구되면 보다 고온 및/또는 다습한 조건이 채용될 수 있다.

본 발명 조성물은 나무, 벽돌, 콘크리트 등과 같은 풍화성 기질을 보호하는데 광범위하게 사용될 수 있다. 경화후 조성물의 양호한 가요성 때문에 본 조성물은 섬유, 직물과 같은 유연성 기질에 사용해도 좋다. 본 발명에 따라 피복된 기질들은 풍화작용에 대하여 상승된 저항력을 보여준다.

실시에

다음 실시예는 본 발명을 좀더 자세히 나타내기 위한 것이지만 본 발명의 범위를 어떠한 방법으로도 제한하려는 것은 아니다.

실시에 1-6

응축기, 온도계, 질소 송-배출관과 교반기가 장착된 유리형 수지반응솥에 바나디움-촉매화 에틸렌/프로필렌 공중합체나 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 공중합체 ; 실란 부가물 ; 및 유리 라디칼 개시제를 채운다.

공중합체, 실란 그리고 개시제의 종류와 수량은 표 1에 모두 명시되어 있다.

반응 혼합물은 질소분위기하 규정된 온도에서 3-5시간동안 교반된다. 용매가 존재하는 반응에서는, 다음에, 반응 혼합물을 150° C에서 30-60분에 걸쳐 진공증류하여 휘발분을 제거하고, 용매를 사용하는 반응(실시에 4)에서는 먼저 용매를 60-90° C에서, 증류 제거한후 상기한 방법으로 생성물을 진공 증류한다.

실시에 1-3에서는, 이렇게 형성된 실란-치환 중합체를 사용하여 실란-치환 중합체 100중량부 ; 훈증 실리카(상품명 ; Cabosil) 10중량부, 디라우르산 디부틸주석 0.3부를 조합시켜 조성물을 제조하였다. 이들 조성물은 실온습도에서 45일간 경화되었고, 그 결과가 평가되었다. 시험결과는 표 1에 요약되어 있다.

실시에 4-6의 실란-치환 중합체는 비조합상태로 경화되었다. 8시간동안 물속에서 끓인 후의 크실렌 중에서의 겔%와 무점착시간(track free time)이 표 1에 기재되어 있다.

[표 1]

실시에 번호	1	2	3	4	5	6
중합제	E/P	E/P	E/P	E/P/DCPD	E/P/DCPD	E/P/DCPD
-프로필렌중량%	62	62	62	52	54	45
-디엔중량%	무	무	무	14	9	15
-분자량	5100	5100	5100	5200	3400	IV=0.12 ²⁹
부가단량체 ^(a)	VTMS	VTMS	VTMS	VTMS	VTAS	VTAS
개시제	Di-t-Bu 퍼옥사이드	Di-t-Bu 퍼옥사이드	Di-t-Bu 퍼옥사이드	벤조일 퍼옥사이드	디쿠릴 퍼옥사이드	Di-t-Bu 퍼옥사이드
조성 :						
-중합제 (g)	200.3	253.2	250.9	20	148	32.8
-단량체 (g)	20.0	25.4	8.8	4	14.8	4.9
-개시제 (g)	5.0	2.6	2.0	0.4	3.1	0.4
반응조크기 (l)	1.0	1.0	1.0	0.25	1.0	0.25
반응온도, °C	150-160	150-160	150-160	65-70	140	150
용매	무	무	무	n-헥산	무	무
수율, (g)	196.0	272.9	256.7	-	-	-
비조합특성						
-접촉-무접촉시간	- ^(c)	-	-	72시간	48시간	24시간
-H ₂ O 비등 8시간후의 크 리덴-결%	-	-	-	74	-	63
조합특성 ^(d)						
-무접촉시간	<9시간	<6시간	<26시간	-	-	-
-쇼어 A-경도	43	28	9	-	-	-
-신장률, %	40	40	70	-	-	-

(1) 부가 단량체 : VTMS=비닐트리메톡시실란 ; VTAS=비닐트리아세톡시실란

(2) 카보실(Cabosil) 10phr 및 디라우르산 디부틸주석 0.3phr을 혼합한 실란화 EP 100phr

(3) 테트라린 용액에서의 고유점도(135° C)

(4) -시험안함

이들 실시예에서는 액상 EP 및 EPDM과 1개의 불포화탄소-탄소 이중결합을 갖는 치환체, 1개 또는 그 이상의 수화가능 치환체 포함을 함유하는 실란의 반응으로 실란화 EP나 EPDM부가물이 제조됨을 보여 주는데, 이 부가물들은 실온에서 수분의 존재하에 가교된다. 이러한 결과는 전기했다 와우터와 우드의 결론 즉, 적은 분자량의 EP및 EPDM은 작은 수경화능을 갖고 있

다는 결론의 관점에서 본다면 기대할 수 없던 결과이다.

실시예7-11

실시예 1-6에서 사용되었던 것과 동일한 방법 및 유사한 기기가 사용된다. 비닐리덴-형 말단 불포화위를 갖는 몇몇 에틸렌/프로필렌 공중합체(미합중국 특허 제4,668,834호 범위에 속하는)가 비닐 트리메톡시실란과 그 라프트 되었다. 출발 중합체, 반응 물질의 수량과 생성그라프트 중합체에 대한 분석치를 표 II에 요약했다.

[표 2]

실시에 번호	7	8	9	10	11
주쇄 중합제					
-분자량	3000	3000	2920	1250	1300
-프로필렌 중량%	42	42	42	35	52
조성 :					
수쇄 중합체 (g)	200	200	12,573	250	1300
-VTMS(g)	30	18	1132	37.5	195
-디-t-부틸퍼옥사이드(g)	4	4	252	5.0	26
반응조 크기	500ml	500ml	5gal	500ml	31
수율(g)	227.1	214.7	13,688	281.2	1490.5
반응 VTMS%*	90.3	81.7	98.5	83.2	97.6
실란-치환중합체					
-분자량	5000	5130	5510	1540	1370
-실란부가물/중합사슬	4	2.3	3.0	1.2	1.2

*물질-수지 계산법에 의한 측정

이들 실시예들은 일반적인 탄소-탄소 이중결합과 한개 또는 그 이상의 수화가능 치환체를 갖는 실란, 특히는 비닐트리메톡시실란과 액상 EP 공중합체와의 높은 반응효율을 보여준다.

실시에 12 및 비교예 A

파트-형(Parr-type)21짜리 스테인레스스틸 고압반응기에 비닐리덴-형 말단 불포화 위를 갖는 에틸렌/프로필렌 공중합체(프로필렌 58중량%, 1850MV) 900g과 비닐트리메톡시실란 108g 및 디쿠밀퍼옥사이드(92% 활성성) 45g을 채운다. 혼합물을 질소분위기하 160°C에서 2시간 동안 교반한 후 진공증류로 휘발분을 제거한다. 생성된 실란화 EP부가물을 탄화수소 용매(Isopar E, 상표명, Exxon Chemical Company제)중에 녹여서 9.7%용질용액으로 만들었다. 좀더 신속한 수경화 효과를 얻기 위해 실란 치환중합체 100중량부당 디라우르산 디부틸 주석이 0.8중량부의 비율로 가해졌다. 비치환 에틸렌/프로필렌 공중합체를 또한 아이소파 이에 녹여서 10.5%용질용액을 만들었다(비교예 A).

이들 생성물들은 콘크리트와 벽돌에 동일 피복도로 도포되었고, 보호된 기질들은 여러 시간대로 물 속에 침지되었다. 표 III은 실란화 중합체가 비치환 중합체보다 콘크리트나 벽돌 양쪽다 물 흡수방지 효과가 아주 월등함을 보여준다.

[표 3]

실시에 및 비교시험	비복	콘크리트*	벽돌*
-	무	7.1(24시간)	7.7(24시간)
A	비-치환 E/P공중합체	6.6(48시간)[-7]**	8.5(48시간)[+10]
12	실란-치환 E/P공중합체	2.6(48시간)[-63]	2.0(48시간)[-74]

*괄호안에 표시한 시간동안 물에 침지시킨 후의 중량증가%

*중괄호안의 수치는 피복안된 시료의 24시간 후의 중량증가에 대한 피복시료의 48시간 후의 중량증가 비율을 나타낸다.

실시에 13-18

실시에 13-18에서는 실란화 EP부가물이 실시에 1-6에 소개된 방법에 따라 제조되었다. 500ml수지 반응솔에 비닐리덴-형 말단 불포화 위를 갖는 에틸렌/프로필렌 공중합체(프로필렌 42중량%, 2920v) 150g, 디-t-부틸퍼옥사이드 3g, 및 표 IV에 명시된 수량의 비닐트리메톡시실란을 채운다. 다음, 실시예 1-6방법에 따라 제조한 실란화 EP부가물을 탄화수소 용매(Isopar G, 상표명, Exxon Chemical Company)에 녹여 10% 용질용액을 만들고 실란화 중합체 100부당 1부의 디라우르산 디부틸 주석을 가하여 방수코팅제를 만들었다.

표 IV는 실란-치환 에틸렌/프로필렌 공중합체로 피복된 콘크리트, 벽돌 및 나무조각들의 수분흡수 특성에 대한 비닐트리메톡시실란급의 효과를 보여준다.

실시에	13	14	15	16	17	18
비닐트리메톡시실란, 부	3	6	9	12	15	25
반응기에 가해진 VTMS, g	4.5	9	13.5	18	22.5	37.5
수분흡수*-콘크리트						
-중량증가%-48시간 H ₂ O	4.1	1.49	1.70	0.97	0.73	0.85
-감소율%**	45	80	76	83	90	89
수분흡수*-벽돌						
-중량증가%-48시간 H ₂ O	0.70	0.76	0.57	0.31	0.53	0.66
-감소율%**	91	91	93	96	94	92
수분흡수*-목재						
-중량증가%-48시간 H ₂ O	33.3	21.5	22.6	23.8	12.7	21.0
-감소율%**	29	54	52	49	73	55

*모든 소재는 10% 용질 조제품으로 단층 도포되었다.

**감소율%=콘크리트 및 벽돌, 피복안된 블록의 24시간 침지후 중량증가에 대한 비복된 블록의 48시간후의 중량증가에 대한 피복된 블록의 48시간 후의 중량증가 감소율 피복안된 콘크리트는 24시간 후 중량증가가 7.4%인 반면 피복안된 벽돌의 증가율은 8.1%를 나타냈다.

목재, 피복안된 삼나무 블록의 48시간 침지후 중량증가에 대한 피복된 블록의 48시간 후의 중량증가 감소비율 피복안된 삼나무 블록의 중량증가는 46.8%였다.

실시에 19

실시에 7과 10의 실란-치환 에틸렌/프로필렌 공중합체를탄화수소용매(Isopar G) 및 1중량부의 디라

우르산디부틸주석을 실란치환 중합체 100부당, 사용하여 용질 20%의 코팅제를 만들었다. 이들 피복제가 피복도 5.57㎡/l 비율로 콘크리트 슬라브에 도포되었다. 피복하기에 앞서 피복안된 슬라브의 흡수율이 측정되었는데 물속에 24시간 침지후의 무게 증가율은 평균 11.2%이었다.

표 V에 나타난 시험결과는 저분자 실란-치환 공중합체도 고분자 부가물과 동일한 방수력을 제공할을 보여준다. 더욱이, 저분자 부가물은 콘크리트 속으로 좀더 깊숙히 침투해 들어가고 자연스러운 외관을 나타내며, 편평하지 않은 표면을 갖는기질에 대하여도 바람직한 보호를 제공한다.

[표 5]

실시예	7	10
Mv-실란화 EP부가물	~5000	1540
피복된 콘크리트의 H ₂ O 침지 48시간 후의 증량증가%	1.8	1.8
피복후의 콘크리트 외관	어둡다	자연스럽다
침투 깊이: mm	≤1.6	3.2-6.4

실시예 20

본 실시예는 실란-치환 에틸렌/프로필렌 공중합체의 직물 영구 방수제로서의 용도를 예시하고 있다.

실시예 9의 실란-치환 저분자 에틸렌/프로필렌 공중합체를 기본으로 한 피복제가, 탄화수소 용매(Isopar G)900부에 치환 중합체 100부와 디라우르산 디부틸 주석 1부를 녹여 제조되었다. 이 제조품을 사용하여 세제로 세척된 25.5cm×15.2cm 크기의 미표백모슬린(muslin) 직물 반쪽을 1층으로 도포하였다. 건조대에 펼쳐 널어, 110° C에서 15분간 건조하였다. 직물의 나머지 반쪽은 아이소파지로 단층 도포처리하였다. 실온에서 용매가 증발된 후에, 시료는 60° C에서 15분간 건조되고 실온습도 조건에서 3일간 경화되었다.

아이소파지로 처리된 직물부분에 떨어진 작은 물방울들은 3분안에 섬유에 흡수되었다. 실란-치환 저분자 에틸렌/프로필렌 공중합체로 처리된 직물에 떨어진 물방울은 15분이 지나도 흡수되지 않았다. 실란화 공중합체로 처리된 모슬린 천의 통기성은 그대로 유지되었다. 실란화 공중합체로 처리한 직물을 모의 드라이크리닝 조건으로 5번에 걸쳐 트리클로로에틸렌을 사용 세척했으나 방수능이 파괴되지 않았다.

실시예 21

본 실시예는 실란-치환 저분자 에틸렌/프로필렌 공중합체의 수경화, 실온경화(RTV)씰란트 및 코오킹 재료로서의 용도를 보여준다.

121수지 반응솔에 에틸렌/프로필렌 공중합체(프로필렌 44중량%, 4200v) 2300g, 비닐트리메톡시실란 115g 및 디-t-부틸퍼옥사이드 18.4g을 채운다. 반응조를 닦고 질소로 씻어낸다. 혼합물을 실온에서 기계적으로 30분간 교반하여 고르게 혼합한다. 온도를 150° C로 올려서 질소분위기하에 5시간 동안 그 온도를 유지한다. 진공증류로 휘발분을 제거한다.

얻어진 실란-치환 공중합체는 4300의 점도 평균분자량(v)과 327,000cps의 상온 브룩필드(Brookfield) 점도를 가졌다. 미조제, 실란화 중합체의 접촉에 의한 무점착시간은 실온 및 100% 상대 습도에서 48시간이다.

위 실란-치환 공중합체로 아래의 RTV씰란트 처방에 따라 조제품을 제조한다.

	중량부
실란화 부가물	100
탄화수소 용매(Isopar G)	12.7
훈증 실리카(Cabosil)	12.7
점착 촉진제(아미노프로필트리에톡시실란)	0.89
페놀성 산화방지제(Irganox 1076)	0.25
디라우르산 디부틸 주석 촉매	0.25

RTV씰란트는 아래 순서로 작업에 가능하도록, 이송가능 혼련실에 장치된 이축 연동 혼련(double planetary mixer)장치에서 제조된다.

시간(분)	공정	속도
0	부가물, 용매첨가	20rpm
20	카보실, AO, 실렌첨가	50
23	진공 작동	50-70
35	촉매첨가, 진공계속	50-70
65	질소로 씻어서 끝냄	50-70

위에서와 같이 조제 혼합된 싼란트는 경화 전후 냄새가 없으며, 그리고 상품화된 실리콘 RTV 싼란트보다 더 좋은 투명성을 갖고 있다. 절단면이 6.4mm가량의 두께를 가진 경우 본 발명의 싼란-치환 RTV 싼란트는 육안으로 보았을 때 투명한 반면 상품화되어 있는 실리콘 싼란트는 불투명하다. 무점착시간(접촉)은 실온 55% 상대습도하에서 27시간이었다. 경화된 싼란트는 180%의 연신률과 전처리 안된 콘크리트 기질에 뛰어난 박피접착력을 나타냈다.

실시에 22

기계적 교반장치, 온도계와 드라이-아이스 응축기가 부착된 31짜리 수지 반응솥에 건조 n-헥산 1400ml에 녹인 디시클로펜타디엔 함유 액상 에틸렌/프로필렌/비공액 디엔 삼원 공중합체(E/P=46/54 중량, 요드가=19, 및 Mc=3400) 633.8g을 가한다. 이 EPDM용액에 트리클로로실란 50.7g(0.374몰)과 석유가 녹인 75%t-부틸 퍼옥시피발레이트 12.7g을 가한다. 혼합물을 질소하에서 기계적 교반으로 6시간 동안 온화하게 환류시킨다. 용매와 미반응 트리클로로실란은 120°C에서 진공하에 제거한다.

생성된 액상 EPDM-트리클로로실란 부가물은 염소 2.08%를 함유하고 있는데 이는 중합체 사슬당 0.7의 트리클로로실릴 그룹을 만들기 위해, 첨부된 트리클로로실란의 36%가 액상 EPDM과 반응했다는 것을 말해준다. 부가물의 분자량은 출발물질의 그것과 본질적으로 동일하다.

위 부가물의 접촉에 대한 무점착시간은 실온 및 85% 상대 습도에서 72시간이었다. 본 부가물로 된 16mm 평판이 실온 및 100% 상대습도에서 7일간 경화되었다. 이 시료에 대해 여러 가지 물리적 특성이 측정되었는데, 그 시험결과는 표 VI에 요약되어 있다.

실시에 23-32

하기 표 VI에 기재된 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 삼원공중합체를 이용하여, 몇몇 수경화성 트리클로로실란-치환 중합체가 실시예 1에 기재된 방법과 본질적으로 동일한 방법에 의해 추가로 제조되었다. 실시예 22-28에서는 중합체가 감소된 할로실란 구조단위를 갖고 있어, 경화되었을 때, 월등한 가요성을 갖는 제품의 제조를 실시예 29-32에서는 중합체 사슬당 많은 실란 구조단위를 함유하여 대체로 가요성이 낮은 제품으로 경화되어, 풍화성 기질을 보호가이게 적합한 성질을 갖는 제품의 제조를 보여준다.

이렇게 제조된 각 부가물의 시험편이 실온과 100% 상대습도하에서 표 VI에 기재된 기간동안 경화되었다. 이들 시료의 물리적 성질은 표 VI에 기재되어 있다. 표 VI에 기술된 휨 시험(bend test)은, 2.54cm×6.35cm×0.3cm의 시편을 구부려서 외경이 6.35mm에 달했을 때 수행되었다. 갈라짐이 없으면 시료는 합격한 것이고, 갈라졌으면 시료는 불합격한 것이다.

[표 6]

실시예	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
E/P 중량비	46/54	50/50	50/50	50/50	50/50	58/42	58/42	58/42	47/53	47/53	50/50
요오드 가	19	18	18	18	18	21	21	21	32	32	18
분자량(그라프트 후)	3400	6500	6200	6100	6400	(11,000)*	(11,000)*	(11,000)*	3600	3600	6400
실란구조단위 사슬당	0.7	0.6	1.0	1.1	1.8	1.1	1.4	2.9	1.5	1.7	4.5
실란구조단위 1000MW당	0.21	.09	0.16	0.18	0.28	0.1	0.13	0.26	0.42	0.47	0.7
경화 일수	7	25	37	8	14	16	16	21	33	14	7
10% 경도(psi)	6	6	7	3	10	7	10	38	—	1	84
50% 경도(psi)	13	10	26	16	—	19	30	139	—	—	—
파단신도(%)	100	147	77	87	23	283	170	53	<10	17	13
인장장도(psi)	37	24	35	35	19	89	82	151	—	2	94
쇼오A 경도	—*	7	19	17	33	29	33	48	—	29	21
비중크실린중에서의 겔%	62.2	55.6	66.9	80.7	88.0	64.9	73.1	89.5	80.7	78.3	81.7
휨 시험	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	불합격	불합격	불합격

*"—" 시험실패

경도 측정중 부가물의 경화로 인해 측정 실패 주해 중합체 Mw=11,000

상기 데이터는, 저분자 EPDM이 낮은 수경화능을 갖고 있다는 와우터 등(앞에 기재)의 결론과는 달리, 본 발명 조성물이 쉽사리 물로 경화됨을 보여준다.

실시에 33-40

위에서 제조된 몇몇 SiCl 변형 공중합체가 코오킹 조성물의 배합제로서 다음 표 VII에 표시된 바와 같이 평가 되었는데, 조성물 제조는 각각의 기능화 공중합체 100부를 아래 조성물질 한가지와 고르게

혼합해서 만들었다.

조성	(i)	(ii)	(iii)
카보실[상표]25 ¹⁰	25	21	10
센파[상표]150 ¹⁰	25	21	15
MgO	6	5	6
TiO ₂	5	4	5
에폰[상표]828 ¹⁰	-	-	10

비고

(1) 실리카

(2) 엑스텐더 오일(extend oil)

(3) 이소프로필렌 비스(1,2-에폭시프로필페닐) ; HCl 수용체

이 코오킹 조성물의 경화된 시료가 그들의 물성조사를 위해 시험되었고, 그 결과가 표 VII에 나타나 있다.

[표 7]

실시에 또는 비교시험	33	34	35	36	37	38	39	40
변성공중합체(실시에)	22	23	23	25	25	27	29	32
조성	(i)	(i)	(iii)	(i)	(iii)	(ii)	(i)	(i)
경화결과(24℃ ; 85% 상대습도에서)								
경화인수	11	36	35	19	14	14	21	7
25% 경도, psi	11	5	6	32	19	13	127	-
50% 경도, psi	23	7	11	64	33	24	-*	-
인장강도, psi	47	29	58	91	107	119	162	163
파단신도, %	73	137	130	63	127	190	33	20
쇼어A 경도	20	12	11	34	29	34	61	73

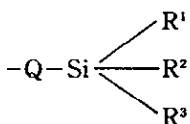
*“-”측정안함

상기 데이터는 본 발명 조성물이 코오크재로서 뛰어난 특성을 보여줌을 나타낸다.

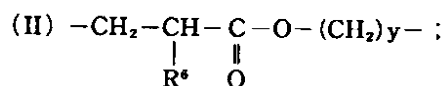
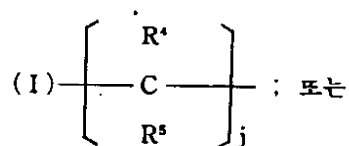
(57) 청구의 범위

청구항 1

아래 일반식의 실란구조 단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소 주쇄로 구성되는 비정질 중합체.



상기식에서 R¹은 : 할로겐, C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬렌옥시, C₄-C₁₂ 알콕시 알콕시, C₅-C₆ 시클로알콕시, C₆-C₉ 아릴옥시, C₂-C₁₃ 알킬카르보닐옥시 또는 C₁-C₁₂ 알킬아미노이고 ; R² 및 R³는 같거나 다르며 ; 수소 C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬렌옥시, C₄-C₁₂ 알콕시 알콕시, C₅-C₆ 시클로알콕시, C₂-C₁₃ 알킬카르보닐옥시, C₁-C₁₂ 알킬아미노, C₁-C₁₂ 알킬, C₄-C₁₂ 알콕시알킬, C₅-C₆ 시클로알킬 또는 C₇-C₉ 아르알킬이며 ; Q는 C₂-C₆알케닐렌, C₅-C₈시클로알킬렌, C₅-C₈시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;



상기식에서 j 는 0과 6사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 C_1-C_3 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y 는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j 가 0또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다.

청구항 2

제1항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/알파올레핀 공중합체 및 에틸렌/알파올레핀/비공액 디엔 삼원 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 중합체.

청구항 3

제2항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/비공액 삼원공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, R^1 은 염소, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_7 아릴옥시 또는 C_2-C_6 알킬카르보닐옥시이고 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시, C_6-C_7 알킬카르보닐옥시, 또는 C_1-C_6 알킬 및 Q 는 C_2-C_5 알킬렌인 중합체.

청구항 5

제4항에 있어서, R^1 은 염소, C_1-C_3 알콕시 또는 C_2-C_3 알킬카르보닐옥시 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_3 알콕시, C_2-C_3 알킬카르보닐옥시, 또는 C_1-C_3 알킬 ; 및 Q 는 C_2-C_5 알킬렌인 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 750 내지 10,000인 중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 1,000 내지 8,000인 중합체.

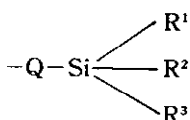
청구항 8

제1항에 있어서, 포화탄화수소 주쇄가 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/비공액 디엔 삼원 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되며 ; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리아소프로폭시실란, 비닐트리클로로실란, 알릴트리클로로실란, 비닐디클로로메틸실란, 비닐디클로로메틸실란, 알릴디클로로메틸실란, 알릴클로로디메틸실란, 알릴디클로로메틸실란, 트리클로로실란, 디클로로메틸실란, 또는 클로로디메틸실란으로부터 유도된 한개 또는 그 이상의 구조단위로 치환되어 있는 ; 점도 평균분자량이 1,000 내지 8,000인 비정질 중합체.

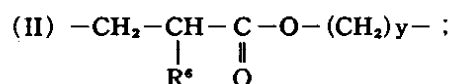
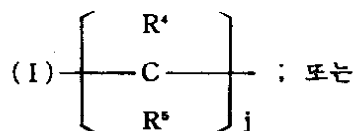
청구항 9

다음 성분들로 구성된 쥘란트 조성물.

(A) 아래 일반식의 실란구조단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소주쇄로 구성되는 비정질 중합체.



상기식에서 R^1 은 : 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬렌옥시, C_4-C_{12} 알콕시 알콕시, C_5-C_6 시클로알콕시, C_6-C_9 아릴옥시, C_2-C_{13} 알킬카르보닐옥시 또는 C_1-C_{12} 알킬아미노이고 ; R^2 및 R^3 는 같거나 다르며 ; 수소 C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬렌옥시, C_4-C_{12} 알콕시 알콕시, C_5-C_6 시클로알콕시, C_2-C_{13} 알킬카르보닐옥시, C_1-C_{12} 알킬아미노, C_1-C_{12} 알킬, C_4-C_{12} 알콕시알킬, C_5-C_6 시클로알킬 또는 C_7-C_9 아르알킬이며 ; Q 는 C_2-C_6 알케닐렌, C_5-C_8 시클로알킬렌, C_5-C_8 시클로알케닐렌 또는 하기 일반식으로 되어 있다 ;



상기식에서 j 는 0과 6사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 C_1-C_3 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y 는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j 가 0또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다.

(B) 성분(A) 100중량부당 0 내지 300중량부의 충전재 ; 및

(C) 성분(A) 100중량부당 0 내지 10,000중량부의 불활성 희석제 ;

단, 성분(A) 100중량부당 (B)와 (C)의 합계는 최소한 1중량부가 존재해야 한다.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 충전재는 카본블랙, 점토, 부석(pumice), 활석, 탄사칼슘, 실리카, 실리케이트, 중토(barytes) 및 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 불활성 희석제는 식물류, 광유, 에스테르 가소제와 방향족 및 지방족 탄화수소 용매로 구성된 군중에서 선택되는 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/알파 올레핀 공중합체 및 에틸렌/알파 올레핀/비공액 디엔 삼원합체로 구성된 군으로부터 선택되는 중합체인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/비공액 디엔 삼원공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, R^1 은 염소, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_7 아릴옥시 또는 C_2-C_6 알킬카르보닐옥시 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시, C_6-C_7 알킬카르보닐옥시, 또는 C_1-C_6 알킬 및 Q는 C_2-C_5 알킬렌인 중합체.

청구항 15

제14항에 있어서, R^1 은 염소, C_1-C_3 알콕시 또는 C_2-C_3 알킬카르보닐옥시 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 C_1-C_3 알콕시, C_2-C_3 알킬카르보닐옥시, 또는 C_1-C_3 알킬 ; 및 Q는 C_2-C_5 알킬렌인 중합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 750 내지 10,000인 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 1,000 내지 8,000인 조성물.

청구항 18

제9항에 있어서, 성분 (A)중에 (i) 전체적으로는 0.5 내지 5.0 실란구조 단위가 존재하고, (ii) 상기 중합체의 점도 분자량을 기준해서는 점도 평균분자량 1,000에 대해 0.05 내지 0.35 실란구조 단위가 존재하는 조성물.

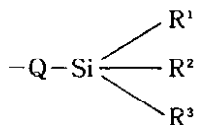
청구항 19

아래 단계로 구성된, 풍화성 기질을 보호하는 방법 ;

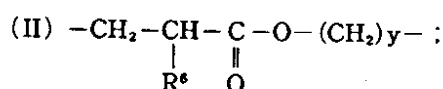
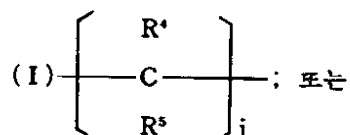
(a) 풍화성 기질을 준비하고 ;

(b) 상기 풍화성 기질의 최소한 일부에 다음 성분으로 구성된 수경화성 조성물을 도포하며 ;

(A) 아래 일반식의 실란구조단위가 1개 또는 그 이상으로 치환되어 있는 포화탄소주쇄로 구성되는 비정질 중합체.



상기식에서 R^1 은 : 할로겐, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌옥시, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 알콕시 알콕시, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알콕시, $\text{C}_6\text{-C}_9$ 아릴옥시, $\text{C}_2\text{-C}_{13}$ 알킬카르보닐옥시 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬아미노이고 ; R^2 및 R^3 는 같거나 다르며 ; 수소 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌옥시, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 알콕시 알콕시, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알콕시, $\text{C}_2\text{-C}_{13}$ 알킬카르보닐옥시, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬아미노, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 알콕시알킬, $\text{C}_5\text{-C}_6$ 시클로알킬 또는 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 아르알킬이며 ; Q는 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알케닐렌, $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬렌, $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알케닐렌 또는 하기 일반식 ;



상기식에서 j는 0과 6사이의 정수 ; R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소이거나 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 ; R^6 는 수소 또는 메틸이고 ; y는 2와 5 사이의 정수 ; 단, 포화탄소주쇄가 실란구조단위로 치환되기에 앞서 그 가지에 불포화 측기를 갖고 있을 경우는 j가 0또는 1이 될 수 있다 ; 상기 중합체는 약 500 내지 약 20,000 사이의 점도 평균분자량을 갖는다.

(B) 성분(A) 100중량부당 0 내지 300중량부의 충전재 ; 및

(C) 성분(A) 100중량부당 0 내지 10,000중량부의 불활성 희석제 ;

단, (B)와 (C)의 합은 성분(A) 100중량부당 (B)와 (C)의 합계는 최소한 1중량부가 존재해야 한다 ; 및

(C) 상기 피복된 기질을 경화시키는 단계.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 충전재는 카볼블랙, 점토, 부석(pumice), 활석, 탄산칼슘, 실리카, 실리케이 트, 중토(barytes) 및 금속산화물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 불활성 희석제는 식물유, 광유, 에스테르 가소제와 방향족 및 지방족 탄화수 소 용매로 구성된 군중에서 선택되는 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/알파올레핀 공중합체 및 에틸렌/알파올레핀/비공액 디엔 삼원공중합체로 구성된 군으로부터 선택된 중합체인 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 포화탄소 주쇄는 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/비공액 디엔 삼 원공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, R^1 은 염소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, $\text{C}_6\text{-C}_7$ 아릴옥시 또는 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킬카르보닐옥시 ; R^2 와 R^3 는 각 각 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, $\text{C}_6\text{-C}_7$ 알킬카르보닐옥시, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 및 Q는 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알킬렌인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, R^1 은 염소, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시 또는 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 알킬카르보닐옥시 ; R^2 와 R^3 는 각각 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $\text{C}_2\text{-C}_3$ 알킬카르보닐옥시, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 ; 및 Q는 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알킬렌인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 750 내지 10,000인 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 중합체의 점도 평균분자량이 1,000 내지 8,000인 방법.

청구항 28

제19항에 있어서, 상기 기질이 나무인 방법.

청구항 29

제19항에 있어서, 상기 기질이 콘크리트인 방법.

청구항 30

제19항에 있어서, 상기 기질이 벽돌인 방법.

청구항 31

제19항에 있어서, 상기 기질이 직물인 방법.