



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030438
(43) 공개일자 2011년03월23일

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01) *C08F 299/08* (2006.01)
C09J 153/00 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7026535

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월14일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/054364

(87) 국제공개번호 WO 2009/144082

국제공개일자 2009년12월03일

(30) 우선권주장

10 2008 002 016.8 2008년05월28일 독일(DE)

(71) 출원인

에보니크 뮬 게엠베하

독일 데-64293 다틈슈타트 키르شن알레

(72) 발명자

발크, 스벤

독일 60594 프랑크푸르트 마르틴-마이-스트라쎄 5

쾨텐, 게르트

독일 45136 에센 쿤츠베르케르스트라쎄 185

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) (메트)아크릴레이트에 기초한 실릴-관능화된 ABA 트리블록 공중합체의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 블록 A의 실릴 관능기를 갖는 (메트)아크릴레이트에 기초한 ABA 트리블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

카우츠, 홀거

독일 45721 할테른 암 지 하이트켄 31

트룀며, 크리스틴

독일 63546 함메르스바흐 라우세-하인-베크 7

페르츠, 모니카

독일 63755 알체나우 운데리-뢰데르베크 11

찬더, 라르스

독일 41569 롬메르스키르헨 길러 회헤 4

뤼케르트, 엔스

독일 69256 마우어 반호프스트라쎄 20

클라인, 요한

독일 40593 뒤셀도르프 우르텐바赫 악커 20아

뮐러, 토마스

독일 40593 뒤셀도르프 괴프평거 스트라쎄 4

특허청구의 범위

청구항 1

실릴 관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 비-실릴 관능성 단량체를 함유하는 공중합체인 블록 A와

추가의 실릴 관능기를 갖지 않으며 그 조성이 블록 A로부터의 비-실릴-관능성 단량체의 조성과는 상이한 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물을 함유하는 하나의 블록 B가

ABA 블록 공중합체로 중합됨을 특징으로 하는, 개개의 블록 A 당 1 개 이상 4 개 이하의 실릴 기를 갖는 조성 ABA의 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, ABA 블록 공중합체의 개개의 블록 A의 조성이 1 개 이상 2 개 이하의 실릴 기를 갖는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 개개의 블록 A 각각이 ABA 블록 공중합체의 총 중량의 25% 미만을 구성하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 개개의 블록 A 각각이 ABA 블록 공중합체의 총 중량의 10% 미만을 구성하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개개의 블록 B가 다시 내재적으로 CDC 트리블록 구조를 가질 수 있고, 이에 따라 ACDCA 펜타블록 공중합체를 생성하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 6

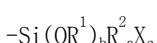
제5항에 있어서, 블록 C의 조성이 블록 A에서 비-실릴-관능화된 부분의 조성에 해당하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 개개의 블록 A가 다시 내재적으로 CA' 디블록 구조를 가질 수 있고, 블록 A'는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체를 포함하고, 블록 C는 실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트를 함유하지 않고, 다르게는 블록 A'의 조성에 따라 CA'BA'C 펜타블록 공중합체를 생성하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, A 세그먼트의 관능화에 사용된 단량체가 불포화, 자유 라디칼 중합가능한 기 및 실릴 기를 함유하고, 추가의 실릴 기는 하기 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.



상기 화학식에서, 유기 라디칼 R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 또는 서로 상이하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자로 이루어지며 선형, 분지형 또는 고리형인 지방족 탄화수소 라디칼의 군으로부터 선택되고, R^1 은 또한 전적으로 수소일 수 있고,

X 는 알콕시 및 히드록실이 아닌 가수분해가능한 라디칼의 군으로부터 선택되고,

a, b 및 c는 각각 0 내지 3 사이의 정수이고, a, b 및 c의 합은 3이다.

청구항 9

원자 전달 라디칼 중합(ATRP)을 무-할로겐 용매 중의 촉매 및 개시제의 존재하에 순차적으로 실시함으로써, 블록 A를 실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체의 혼합물로부터 얻고, 블록 B를 추가의 실릴 관능기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물로부터 얻는 것을 특징으로 하는, 개개의 블록 A에서 ≤ 4 개의 실릴 기를 갖는 조성 ABA의 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 개시제가 2관능성 개시제인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 전이 금속 화합물, 바람직하게는 구리 화합물을 촉매로 사용하고, N-함유 키팅트 리간드를 리간드로 사용하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 블록 공중합체의 수평균 분자량이 5,000 g/mol 내지 100,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 블록 공중합체의 수평균 분자량이 바람직하게는 7,500 g/mol 내지 50,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 블록 공중합체의 분자량 분포가 1.6 미만인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 중합 이후에, 머캅탄 또는 티올 기 함유 화합물을 첨가하여 촉매를 침전시키고, 이를 중합체 용액으로부터 여과에 의하여 분리하는 것을 특징으로 하는 펜타블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 16

실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체를 함유하는 공중합체인 블록 A와, 실릴 관능기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물을 함유하는 하나의 블록 B가 ABA 블록 공중합체로 중합됨을 특징으로 하는, 개개의 블록 A에서 ≤ 4 개의 실릴-관능화된 기를 갖는 조성 ABA의 블록 공중합체의, 반응성 핫-멜트 접착제, 접착제 결합 조성물 또는 실런트에 있어서의 용도.

청구항 17

실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체를 함유하는 공중합체인 블록 A와, 실릴 관능기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물을 함유하는 하나의 블록 B가 ABA 블록 공중합체로 중합됨을 특징으로 하는, 개개의 블록 A에서 ≤ 4 개의 실릴-관능화된 기를 갖는 조성 ABA의 블록 공중합체의, 가열-밀봉 적용에 있어서의 용도.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 블록 A가 실릴 관능화된 (메트)아크릴레이트-기재의 ABA 트리블록 공중합체의 제조 방법, 및 예를 들면 접착제 또는 실런트에서의 결합제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 소정의 조성, 쇄 길이, 몰 질량 분포 등을 갖는 맞춤 제조된 공중합체는 연구 분야가 넓다. 일례로는 구배 중

합체 및 블록 중합체가 구별된다. 이와 같은 물질에 대하여 다양한 적용예가 가능하다. 이를 다수를 간략하게 하기에 제시한다.

[0003] 블록 중합체는 개개의 블록 사이의 경계로서 정의되는 중합체 쇄에서 단량체 사이의 전이가 뚜렷하다. AB 블록 중합체에 대하여 통상적인 합성 방법은 단량체 A의 조절된 중합, 및 차후의 시점에서 단량체 B의 첨가이다. 반응 용기에 회분식으로 첨가하는 순차적 중합 이외에, 또한 소정의 시점에서 연속 첨가의 경우 2 가지의 단량체의 조성을 뚜렷하게 변경시켜 유사한 결과를 얻을 수 있다. 이 경우 구배 공중합체를 얻게 된다.

[0004] 리빙 또는 조절된 중합 방법의 적절한 예로는 음이온 중합 또는 기-전달 중합뿐 아니라, 조절된 라디칼 중합의 최신의 방법, 예를 들면 RAFT 중합을 들 수 있다. RAFT 중합의 메카니즘은 WO98/01478 또는 유럽 특허 출원 공고 공보 제0 910 587호에 구체적으로 기재되어 있다. 적용예는 유럽 특허 출원 공개 공보 제1 205 492호에서 찾아볼 수 있다.

[0005] 신규한 유형의 중합은 해당 기술을 맞춤 제조된 중합체의 목적에 상당히 근접하게 한다. ATRP 방법(원자 전달 라디칼 중합)은 1990년대에 명확하게는 Matyjaszewski 교수의 문헌에서 개발되었다[Matyjaszewski et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 5614; WO97/18247; *Science*, 1996, 272, p. 866]. ATRP는 몰 질량 M_n 범위가 10,000 내지 120,000 g/mol로 좁게 분포된 (단독)중합체를 산출한다. 여기서 분자량 및 분자량 분포 모두를 조절할 수 있는 점이 특히 이롭다. 게다가, 리빙 중합으로서, 중합체 구성, 예를 들면 무작위 공중합체 또는 그밖의 블록 공중합체 구조의 목적하는 구성을 가능케 한다. 해당 개시제에 의하여, 추가로, 예를 들면 예외적인 블록 공중합체 및 성상 중합체에 접근할 수 있다. 중합 메카니즘에 관한 이론적인 원리는 문헌[Hans Georg Elias, *Makromoleküle*, Volume 1, 6th Edition, Weinheim 1999, p. 344]에 규명되어 있다.

[0006] 조절된 성장 자유 라디칼 방법은 또한 비닐 중합체의 표적화된 관능화에 대하여 특히 적절하다. 무엇보다도 여기서 실릴 관능기에 대하여 그러하다. 쇄 말단[텔레케(teleche)로 지칭함]상에서 또는 쇄 말단의 부근에서의 관능화가 중요하다.

[0007] 이들 중합체 모두는 이온 첨가 중합 공정에 의하여 또는 축중합 또는 중첨가에 의하여 생성된다. 이러한 공정에서, 말단기-관능화된 생성물의 제조는 문제가 되지 않는다. 반대로, 쇄 말단에서의 표적화된 관능화는 자유 라디칼 첨가 중합의 경우에서 실질적으로 불가하다. 따라서, 폴리스티렌 또는 폴리메타크릴레이트는 오늘날까지 실린트에 대한 배합 성분으로서의 적용에 관하여서 아주 작은 역할을 하여 왔다. 그러나, 조절된 성장 자유 라디칼 첨가 중합 방법의 개발, 예를 들면 ATRP의 개발과 함께 상기 생성물을 생성하기 위한 하나의 가능성이 추가되어 왔다. 따라서, 이들 단량체도 이제 해당 중합체 구조의 구성에 이용할 수 있다.

[0008] 실릴-텔레케 중합체, 즉 2 개의 쇄 말단에 정확하게 위치하는 실릴 기를 갖는 중합체를 생성하기 위한 기존의 방법은 폴리(메트)아크릴레이트와 올레핀 기의 말단기 관능화 및 차후의 이들 기의 히드로실릴화이다.

[0009] 말단기상에서의 올레핀 관능화와 함께 ATRP에 의하여 합성된 폴리(메트)아크릴레이트를 제공하는 가능성은 미국 특허 출원 번호 제2005/0113543호에 기재되어 있다. 알릴 기의 전달을 비롯하여, 하나의 올레핀 기는 불포화 개시제에 의하여 투입되고, 다른 것은 유기주석 화합물에 의한 할로겐화 쇄 말단의 치환에 의하여 투입되는 이러한 공정의 단점은 공정의 불가피한 다단계 성질, 독물학적으로 불쾌한 주석 화합물의 사용, 및 본 발명의 대칭 ABA 트리블록 공중합체의 합성을 배제하는 단일관능성 개시가 있다.

[0010] 올레핀 종결된 폴리(메트)아크릴레이트의 합성에 대한 단일 단계 공정의 적용은 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 085 027호에 기재되어 있다. 비-공액 디엔을 2관능성 ATRP 개시제를 사용하여 개시되는 중합 용액에 첨가하여 중합을 중지시키고, 생성물이 종결된다. 이러한 방법은 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 024 153호 및 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 153 942호에서 보다 정확하게 기재되어 있다. 이들 공보는 또한 실릴-종결된 생성물을 얻기 위하여 추가의 반응에 대한 중합체로서 물질의 사용이 기재되어 있다. 히드로실릴화 및 가교를 동시에 실시하는 유사한 반응은 유럽 특허 출원 공개 공보 제1 277 804호에서 찾아볼 수 있다. 이들 기재 모두는 전적으로 순수하게 종결된 생성물을 제안하였다. 어떠한 중합체도 블록 구조를 갖는 것으로 기재되어 있지는 않다. 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 158 006호는 여러가지 면에서 전술한 종결 접근법을 확장시켰으며, 한편으로는 종결에 적절한 제제의 기가 예를 들면 고리형 디엔, 예컨대 시클로옥타디엔을 포함하도록 확대된다. 그러나, 이러한 보충은 중합체 구조를 확장시키는 것으로 보이지는 않는다.

[0011] 이러한 제품은 본 발명과 비교하여 2-단계 제조 방법이라는 점이 큰 단점이 된다. 본 발명에 의한 실릴-관능성 단량체의 공중합은 단순한 1 단계 공정을 제공하는 반면, 기재된 중합체-유사 반응은 2 단계일 뿐 아니라, 실질적인 중합 및 히드로실릴화 사이에서 비용이 많이 들며 불편한 생성물 정제 절차의 실시를 추가로 하는

것으로 기재되어 있다. 이와 같은 정제는 매우 철저하여야만 하는데, 이는 예를 들면 ATRP 공정으로부터의 전이 금속뿐 아니라, 특히 이러한 공정에 사용되는 다중관능성, 일반적으로 아민성 리간드가 히드로실릴화 촉매, 예컨대 Karstedt 촉매에 대한 탈활성화 효과를 갖기 때문이다. 본 발명의 단일 단계 공정에 비하여, 상기로부터의 다단계 공정은 경제적인 면 환경적인 면 모두에서 명백한 단점을 갖는다.

[0012] 배가된 관능화된 짧은 외부 블록을 갖는 중합체와 비교하여 이들 생성물의 추가의 단점은 하나의 말단에서 관능화되지 않은채 생성물을 얻을 가능성이 더 크다는 점이다.

[0013] 본 발명의 중합체에 관하여 각각의 경우에서 초래되는 관능화의 정도가 더 낮음으로 인하여, 예를 들면 실런트 배합물의 경화 공정에서 추가의 후속 반응에 대하여 더 낮은 정도의 가교를 얻으며, 이와 같이 더 낮은 정도의 가교는 시일 또는 접착제 층의 기계적 안정성 및 내화학성에 역행되는 작용을 한다.

[0014] 실릴-종결된 생성물의 대안의 제조는 유럽 특허 출원 공고 공보 제0 976 766호 및 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 059 308호에 기재되어 있다. 제2의 공정 단계에서 말단기 관능화가 실시된다. 본 발명의 블록 공중합체에 대한 텔레케일 중합체의 전술한 단점 이외에, 이 공정은 비효율적이다. 여기에 기재된 반응은 낮은 정도의 관능화만을 초래할 수 있다는 점이 당업자에게는 자명할 것이다.

[0015] 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 179 567호 및 유럽 특허 출원 공고 공보 제1 197 498호에는 해당 실릴 텔레케일의 합성에 대한 3 단계 공정이 기재되어 있다. 말단 할로겐 원자를 옥시음이온으로 치환함으로써 올레핀성 기가 쇄 말단에 투입된다. 마지막으로, 이들 기는 제3의 공정 단계에서 히드로실릴화된다.

[0016] 이러한 유형의 자유 라디칼 생성된 결합제는 중합체 쇄에서 관능성 기의 무작위 분포가 단점이 된다. 이는 조밀한 가교를 초래하고, 그리하여 실런트 부분의 탄성이 감소된다. 또한, 기재 접합의 손상도 초래될 수 있다.

[0017] 자유 라디칼 첨가 중합 공정에 의하여 얻은 중합체는 종종 분자도 지수가 1.6보다 높은 것으로 나타났다. 그러므로, 이러한 유형의 문자량 분포의 경우, 생성물에서 전체적으로 불가피하게 매우 짧은 쇄 중합체 및 극단적으로 긴 쇄 중합체가 존재한다. 단쇄 부산물은 생성물의 화학적 안정성에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 반대로, 장쇄 부산물은 중합체 용융물 또는 중합체 용액의 점도를 불균일하게 증가시키게 된다. 이러한 효과는 특정의 상황에서 가소제로서 효과적인 몰 질량이 낮은 넓은 분포의 쇄에 의하여 결코 보충되지 않는다. 이러한 자유 라디칼 중합된 (메트)아크릴레이트에 기초한 결합제의 단점은 원자 전달 라디칼 중합의 형태로, 조절된 중합 방법의 사용을 통하여, 문자량 분포가 매우 좁으며 자유 라디칼 중합된 (메트)아크릴레이트에 비하여 고 문자량 성분의 비율이 낮은 결합제를 얻을 수 있도록 하는 능력에 의하여 배제될 수 있다. 중합체 혼합물에서, 이들 성분은 특히 점도의 증가를 야기하게 된다.

[0018] 텔레케일 및 블록 구조 이외에, 무작위 분포 및 좁은 문자량 분포를 갖는 ATRP-합성된 실릴-함유 (메트)아크릴레이트 공중합체는 대안의 예를 나타낸다. 본 발명의 중합체에 대한 이들 결합제의 단점은 긴밀한 가교이고, 이는 예를 들면 코팅계에 대하여서는 전적으로 이롭지만, 실런트 또는 접착제의 배합과 관련하여서는 최종 생성물의 취성을 초래하여 노화에 대한 감수성이 더 커질 수 있다.

[0019] ATRP 이외에, 기타의 방법 또한 관능화된 중합체 구조의 합성에 사용된다. 2 가지의 관련 방법을 하기에 간략하게 기재한다. 이러한 상황하에서, 생성물 및 또한 방법론에 관하여 본 발명으로부터의 한계가 존재한다. 특히 기타의 공정에 비하여 ATRP의 잇점을 강조하고자 한다:

[0020] 독일 특허 출원 공고 공보 제38 32 466호에는 무엇보다도 기 전달 중합(GTP)에 의한 P(AMA)-(MMA)-(AMA) 트리블록 공중합체의 제조가 기재되어 있다. 그러나, 특히 명세서에 기재된 물질에 관하여, 이들 중합체가 조기의 가교 반응을 쉽게 일으키는 경향을 지니며, 그리하여 심지어 안정화로도 저장 안정성을 가질 수 없다는 것이 당업자에게는 명백할 것이다. 게다가, 실릴-관능화된 중합체를 얻기 위하여 히드로실릴화의 추가의 단계를 실시하는 것이 필요하다. 실릴-관능화된 폴리메타크릴레이트의 GTP에 의한 직접 합성은 문헌에 공지되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 목적

[0022] 개발에서의 신규한 단계는 하기에 기재된 트리블록 공중합체이다.

[0023] ABA 트리블록 공중합체는 조성 ACBCA 또는 CABAC의 5-블록 공중합체와 동등하다.

- [0024] 구조 ABA를 갖는 트리블록 중합체를 생성함을 목적으로 한다. 특히, 이의 성질면에서 실릴-종결된 물질에 부합되거나 또는 이에 매우 근접한 실릴-종결된 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리(메트)아크릴레이트에 대한 수요가 존재한다. 이는 예를 들면 중합 활성이 낮거나 또는 0인 쇄 말단에서 실릴 기를 갖는 1 내지 수개의 단위를 혼입하여 달성될 수 있다. 쇄 말단은 중합체 총 중량의 1 내지 20 중량% 이하에 해당하는, 중합체의 말단 세그먼트에 대한 용어로서 사용된다.
- [0025] 실릴-관능성 쇄 말단을 갖는 폴리(메트)아크릴레이트 또는 실릴-종결된 폴리(메트)아크릴레이트는 수분 경화 배합물, 예를 들면 접착제 또는 실런트 적용에서 예비중합체로서의 적합성을 갖는다.
- [0026] 본 발명은 경화 반응에 대한 유효한 이용 가능성을 유지하면서 중합체에서 실릴 기의 수를 최소로 하도록, 결합제로서 반응성 실릴 관능기를 함유하는 중합체를 제공하는 것을 추가의 목적으로 한다.
- [0027] 본 발명은 추가의 실릴 관능기를 갖는 순차 중합의 최종 단계중에 적절한 불포화 단량체를 혼입하여 ABA 트리블록 공중합체에서 짧은 블록 A의 관능화를 추가의 목적으로 한다.
- [0028] 본 발명은 문자량 분포가 1.6 미만, 바람직하게는 1.4 미만으로 매우 좁은 물질을 제공하는 것을 추가의 목적으로 한다. 이는 용액 또는 용융 점도의 원치 않는 증가에 기여하게 되는 효과를 갖는 문자량이 비교적 높은 성분의 비율을 최소로 할 뿐 아니라, 결합제의 내용매성에서의 열화를 유발할 수 있는 문자량이 특히 작은 성분의 비율을 최소로 한다.
- [0029] 그러므로, 본 발명은 무엇보다도 쇄 말단의 부근에서 작은 수의 자유 실릴 기를 갖거나 또는 실릴-종결된 실런트를 위한 결합제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 실런트에 배합될 경우, 이와 같은 물질은 탄성이 더 높은 것을 특징으로 한다. 또한, 이는 기재에 대한 접착력이 개선된다.
- [0030] 본 발명은 임의의 조기 열화가 방지된 결합제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- 해결책
- [0032] 상기의 목적은 실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체를 함유하는 공중합체인 블록 A와, 추가의 실릴 관능기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물을 함유하는 하나의 블록 B가 ABA 블록 공중합체로서 중합됨을 특징으로 하는, 개개의 블록 A에서 1 개 이상 4 개 이하의 실릴 기를 갖는 조성 ABA의 블록 공중합체를 이용할 수 있도록 하여 달성된다.
- [0033] 또한, 개개의 블록 A에서 1 개 이상 2 개 이하의 실릴 기를 갖는 ABA 블록 공중합체를 생성할 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0034] (메트)아크릴레이트의 군에 포함되지 않는 ATRP-중합가능한 단량체 0 내지 50 중량%를 블록 A의 공중합체 및 블록 B의 공중합체 모두에 첨가할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 하나의 바람직한 실시태양은, ABA 조성을 지니며, 개개의 블록 A에서 ≤ 4 개의 실릴 기를 갖는 블록 공중합체로 나타나며, 여기서 실릴 관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체, 및 임의로 추가로 (메트)아크릴레이트의 군에 속하지 않는 ATRP-중합가능한 단량체를 함유하는 공중합체인 블록 A와, 실릴 관능기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물 및 임의로 추가로 (메트)아크릴레이트의 군에 속하지 않는 ATRP-중합가능한 단량체를 함유하는 하나의 블록 B를 ABA 블록 공중합체로서 중합시키며, ATRP-중합가능한 단량체를 블록 A에서만 공중합시키거나 또는 블록 B에서만 공중합시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명은 중합체 쇄의 말단에서 특정하게 관능화된 블록 공중합체를 제공하는 것을 추가의 목적으로 한다.
- [0037] 배합물에 실릴 종결된 결합제를 갖는 종래 기술에 기재된 배합물에 비하여 본 발명의 생성물에서는 또한 개선된 가교 가능성의 잇점이, 비교적 더 높은 관능화 정도와 함께 나타날 수 있다. 쇄 말단 세그먼트에서 더 큰 수의 반응성 기의 결과로서, 실릴 기의 반응이 더욱 적절하고, 필적하는 긴밀한 엘라스토머 또는 가요성 실런트에 대한 가교는 상당히 더 빠른 속도로 진행된다. 가교된 최종 생성물의 가교 밀도 및/또는 성질에 대하여 표적화된 조절은 말단 세그먼트에서의 관능기의 분포에 의하여 개선된다. 추가로, 말단 세그먼트에 대한 반응성 기(이 경우 블록 A)의 분포는 과도하게 긴밀한 가교를 배제한다. 말단 세그먼트는 각각의 경우에서 전체 중합체 쇄의

25 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하, 특히 바람직하게는 5 질량% 이하에 해당하는 쇄의 부분이다.

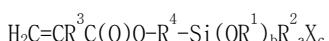
[0038] 블록 공중합체는 순차적 종합 공정에 의하여 생성된다. 확인하면, 블록 A의 합성을 위한 단량체 혼합물은 예를 들면 블록 B의 합성을 위한 단량체 혼합물이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상으로 반응을 진행할 때까지 계에 참가하지 않는다. 이러한 공정은 블록 B에 조성 A의 단량체가 없으며, 블록 A가 조성 B의 단량체 총량의 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만을 함유하는 것을 확실히 한다. 이러한 정의에 의하면, 블록 경계는 계측된 단량체 혼합물(이러한 예에서는 혼합물 A)의 제1의 반복 단위가 위치하는 쇄에서의 부위에 위치한다.

[0039] 게다가, 본 발명은 각각의 관능화된 중합체 블록에서의 관능기의 수가 제한된 것을 잊점으로 한다. 결합제에서의 높은 비율의 관능성 기는 가능한 조기 결합을 초래하거나 또는 적어도 용액 또는 용융 점도에서의 추가의 증가를 초래한다. 이러한 목적은 쇄 말단에서 또는 이의 부근에서 관능기의 의도적인 부착에 의하여 달성되었다.

[0040] 블록 공중합체는 생성된 생성물의 무색 및 무취를 추가의 잊점으로 한다.

[0041] 그러나, 본 발명의 물질의 가능한 적용예로는 기타 유형의 관능기의 투입을 위한 중간체로서 또는 실런트를 위한 결합제만을 포함하지는 않는다. 예를 들면, 유럽 특히 출원 공개 공보 제1 510 550호에는 무엇보다도 아크릴레이트 입자 및 폴리우레탄으로 이루어진 코팅 조성물이 기재되어 있다. 해당 배합물에서의 본 발명의 중합체는 가공 성질에서의 개선, 및 가교 메카니즘의 추가의 대안을 산출한다. 가능한 적용예의 예로는 분말 코팅 배합물을 들 수 있다.

[0042] 게다가, 이러한 공정의 성공에서의 중요한 점은 중합 조건하에서의 실릴-관능성 단량체의 실릴기가 조기 가교 반응에 전혀 참여하지 않거나 또는 매우 작은 정도로만 참여한다는 점이다. 실릴 관능화를 위하여 공중합된 단량체는 하기의 화학식을 특징으로 한다:



[0044] 상기 화학식에서, 유기 라디칼 R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 게다가, 유기 라디칼 R^1 및 R^2 는 1 내지 20 개의 탄소 원자로 이루어진 지방족 탄화수소 라디칼의 군으로부터 선택된다. 이를 기는 대안으로 선형, 분지형 또는 고리형이 될 수 있다. 이러한 경우에서 R^1 은 또한 전적으로 수소가 될 수 있다.

[0045] X 는 알콕시 및 히드록실을 제외한 가수분해가능한 라디칼의 군으로부터 선택된다. 이러한 기의 예로는 무엇보다도 할로겐, 아실옥시, 아미노, 아미도, 머캅토, 알케닐옥시 및 유사 가수분해가능한 기를 들 수 있다.

[0046] 게다가, a , b 및 c 는 각각 0 내지 3의 정수이다. $a+b+c$ 의 합은 3이다.

[0047] 라디칼 R^3 은 수소 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자로 이루어진 지방족 탄화수소 라디칼이다. R^3 은 수소(아크릴레이트) 또는 메틸 기(메타크릴레이트)인 것이 바람직하다.

[0048] 라디칼 R^4 는 2가 기이다. R^4 는 1 내지 20 개의 탄소 원자로 이루어진 2가 지방족 탄화수소 라디칼을 포함하는 것이 바람직하다. R^4 는 $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$ 인 것이 특히 바람직하다.

[0049] 실릴 라디칼의 예로는 $-\text{SiCl}_3$, $-\text{SiMeCl}_2$, $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$, $-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$, $-\text{Si}(\text{OPh})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$, $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$, $-\text{Si}(\text{OPr})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$, $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiMe}(\text{OC(O)Me})_2$, $-\text{SiMe}(\text{O-N=CMe}_2)_2$ 또는 $-\text{SiMe}_2(\text{O-N=CMe}_2)$ 를 들 수 있다. 여기에 약어를 제시한다: 메틸은 Me, 페닐은 Ph, 에틸은 Et, 이소프로필 또는 n-프로필은 Pr이다.

[0050] (메트)아크릴 라디칼의 예로는 $\text{H}_2\text{C=CHC(O)O-CH}_2-$, $\text{H}_2\text{C=CCH}_3\text{C(O)O-CH}_2-$, $\text{H}_2\text{C=CHC(O)O-(CH}_2)_2-$, $\text{H}_2\text{C=CCH}_3\text{C(O)O-(CH}_2)_2-$, $\text{H}_2\text{C=CHC(O)O-(CH}_2)_3-$ 및 $\text{H}_2\text{C=CCH}_3\text{C(O)O-(CH}_2)_3-$ 를 들 수 있다.

[0051] 입수 가능한 단량체의 예로는 에보닉-데구싸 게엠베하로부터의 Dynasylan® MEMO이다. 이 화합물은 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란이다.

[0052] 관능화에 사용된 단량체는 가교 반응 없이 중합되는 것이 이롭다.

- [0053] ABA 트리블록 공중합체에서 블록 B는 다시 내재적으로 CDC 트리블록 구조를 가질 수 있고, 따라서 ABA 트리블록 공중합체는 조성 ACDCA의 5-블록 공중합체와 동등하게 된다. 이러한 경우에서, 블록 C의 조성은 블록 A에서의 비-실릴-관능화된 부분의 조성에 해당한다.
- [0054] ABA 트리블록 공중합체에서, 개개의 블록 A는 다시 내재적으로 CA' 디블록 구조를 가질 수 있다. 블록 A'는 실릴-관능화된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 단량체로 이루어진다. 블록 C의 조성은 이들이 실릴-관능화된 단량체를 함유하지 않는 한 블록 A'의 조성과는 상이하다. 게다가, 블록 C는, 블록 A 및 A'과는 반대로, 전체적으로 중합체에서의 중량 비율면에서 제한되지는 않는다. 따라서, ABA 트리블록 공중합체는 CA'BA'C 펜타블록 공중합체의 조성을 갖는 5-블록 공중합체와 동등하다. 이러한 경우에서, 블록 C의 조성은 블록 A'에서의 비-실릴-관능화된 부분의 조성에 해당한다.
- [0055] (메트)아크릴레이트 표기는 (메트)아크릴산의 에스테르를 나타내며, 여기서 예를 들면 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 등뿐 아니라, 예를 들면 아크릴레이트, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 등 및 이 둘의 혼합물을 나타낸다.
- [0056] 또한, 조성 ABA의 블록 공중합체의 제조 방법이 개발되었다. 특정 형태의 리빙 중합, 원자 전달 라디칼 중합(ATRP)을 사용하면, 잘 조절된 조성, 구조 및 정의된 관능기를 중합체에 투입할 수 있다.
- [0057] 2관능성 개시제 및 순차 중합의 사용에 의하여 ABA, ACDCA 또는 CA'BA'C 구조를 조절된 방식으로 생성할 수 있다.
- [0058] 블록 A 및 블록 B 모두에서 중합되는 단량체는 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형, 분지형 또는 시클로지방족 알콜의 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 웬틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 각각의 경우에서 비치환 또는 단일- 내지 4중-치환된 아릴 라디칼을 가질 수 있는 아릴 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 벤질 (메트)아크릴레이트 또는 폐닐 (메트)아크릴레이트; 기타의 방향족 치환된 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 나프틸 (메트)아크릴레이트; 5 내지 80 개의 탄소 원자를 갖는 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜의 모노(메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물, 예를 들면 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 메톡시(m)에톡시에틸 메타크릴레이트, 1-부톡시프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실옥시메틸 메타크릴레이트, 벤질옥시메틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시부틸 메타크릴레이트, 1-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시메틸 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트의 군으로부터 선택된다.
- [0059] 상기 제시한 (메트)아크릴레이트 이외에, 중합시키고자 하는 조성물은 전술한 (메트)아크릴레이트를 사용하며 ATRP에 의하여 공중합될 수 있는 추가의 불포화 단량체를 함유할 수 있다. 무엇보다도, 이의 예로는 1-알켄, 예컨대 1-헥센, 1-헵텐, 분지형 알켄, 예를 들면 비닐시클로헥산, 3,3-디메틸-1-프로펜, 3-메틸-1-디이소부틸렌, 4-메틸-1-펜텐, 아크릴로니트릴, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 스티렌, 비닐 기에서 알킬 치환체로 치환된 스티렌, 예컨대 α -메틸스티렌 및 α -에틸스티렌, 고리에서 1 이상의 알킬 치환체로 치환된 스티렌, 예컨대 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로겐화 스티렌, 예를 들면 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌; 해테로시클릭 화합물, 예컨대 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 3-에틸-4-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 비닐피리미딘, 9-비닐카르바졸, 3-비닐카르바졸, 4-비닐카르바졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, 비닐옥솔란, 비닐푸란, 비닐티오펜, 비닐티올란, 비닐티아졸, 비닐옥사졸 및 이소프레닐 에테르; 말레산 유도체, 예를 들면 말레산 무수물, 말레이미드, 메틸말레이미드 및 디엔, 예컨대 디비닐벤젠, 및 블록 A에서 각각의 히드록시-관능화된 및/또는 아미노-관능화된 및/또는 머캅토-관능화된 화합물을 들 수 있다. 게다가, 이들 공중합체는 또한 하나의 치환체에서 히드록실 및/또는 아미노 및/또는 머캅토 관능기를 갖도록 생성될 수 있다. 이와 같은 단량체의 예로는 비닐피페리딘, 1-비닐이미다졸, N-비닐피롤리돈, 2-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리딘, 3-비닐피롤리딘, N-비닐카프로락탐, N-비닐부티로락탐, 수소화된 비닐티아졸 및 수소화된 비닐옥사졸을 들 수 있다. 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 푸마레이트, 말레이에이트, 스티렌 또는 아크릴로니트릴을 블록 A 및/또는 블록 B와 공중합시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 이러한 방법은 임의의 소정의 무-할로겐 용매중에서 실시할 수 있다. 툴루엔, 크릴렌, H₂O; 아세테이트, 바람

직하게는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트; 케톤, 바람직하게는 에틸 메틸 케톤, 아세톤; 에테르; 지방족 화합물, 바람직하게는 펜탄, 헥산; 바이오디이젤; 또한 가소제, 예컨대 저 분자량 폴리프로필렌 글리콜 또는 프탈레이트가 바람직하다.

- [0061] 조성 ABA의 블록 공중합체는 순차 중합에 의하여 생성된다.
- [0062] 용액 중합 이외에, ATRP는 또한 유화, 미니유화, 미세유화, 혼탁 또는 괴상 중합으로서 실시될 수 있다.
- [0063] 중합은 대기압, 대기압 이하 또는 대기압 이상의 압력에서 실시할 수 있다. 중합의 온도는 또한 그리 중요치 않다. 그러나, 일반적으로 -20°C 내지 200°C, 바람직하게는 0°C 내지 130°C, 특히 바람직하게는 50°C 내지 120°C 범위내가 적절하다.
- [0064] 본 발명의 중합체는 수평균 분자량이 바람직하게는 5,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 7,500 g/mol 내지 50,000 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 ≤30,000 g/mol이다.
- [0065] 분자량 분포는 1.6 미만, 바람직하게는 1.4 미만, 이상적으로는 1.3 미만인 것으로 밝혀졌다.
- [0066] 2관능성 개시제로서, $\text{RO}_2\text{C}-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RO}_2\text{C}-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{CO}_2\text{R}$, $\text{RC(O)}-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{C(O)R}$, $\text{RC(O)}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{C(O)R}$, $\text{RC(O)}-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C(O)R}$, $\text{XCH}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3\text{CHX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)CHXCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)CX(CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CH}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)CHX}_2$, $\text{CH}_3\text{CX}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)CX}_2\text{CH}_3$, $\text{XCH}_2\text{C(O)C(O)CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3\text{CHX}\text{C(O)C(O)CHXCH}_3$, $\text{XC(CH}_3)_2\text{C(O)C(O)CX(CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CHC(O)C(O)CHX}_2$, $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{C(O)C(O)CX}_2\text{CH}_3$, $\text{XCH}_2-\text{C(O)-CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_3-\text{CHX}-\text{C(O)-CHX-CH}_3$, $\text{CX(CH}_3)_2-\text{C(O)-CX(CH}_3)_2$, $\text{X}_2\text{CH-C(O)-CHX}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX-C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, o-, m- 또는 p-XCH₂-Ph-CH₂X, o-, m- 또는 p-CH₃CHX-Ph-CHXCH₃, o-, m- 또는 p-(CH₃)₂CX-Ph-CX(CH₃)₂, o-, m- 또는 p-CH₃CX₂-Ph-CX₂CH₃, o-, m- 또는 p-(CH₃)₂CX-CO₂-Ph-OC(O)CX(CH₃)₂, CH₃CX₂-CO₂-Ph-OC(O)CX₂CH₃, o-, m- 또는 p-X₂CH-CO₂-Ph-OC(O)CHX₂ 또는 o-, m- 또는 p-XSO₂-Ph-SO₂X를 들 수 있고, 여기서 X는 염소, 브롬 또는 요오드를 나타내며; Ph는 페닐렌(C₆H₄)을 나타내며; R은 구조에서 선형, 분지형 또는 그 밖의 고리형이 될 수 있고, 포화 또는 단일불포화 또는 다중불포화가 될 수 있고, 1 이상의 방향족 화합물을 함유할 수 있거나 또는 그 밖에 무-방향족인 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 라디칼을 나타내며, n은 0 내지 20의 수이다. 1,4-부탄디올 디(2-브로모-2-메틸프로페오네이트), 1,2-에틸렌 글리콜 디(2-브로모-2-메틸프로페오네이트), 디에틸 2,5-디브로모아디페이트 또는 디에틸 2,3-디브로모말레이이트를 사용하는 것이 바람직하다. 개시제 대 단량체의 비는 모든 단량체가 반응한다면 후자의 분자량을 산출한다.
- [0067] ATRP를 위한 촉매는 문헌[*Chem. Rev.* 2001, 101, 2921]에 기재되어 있다. 주로 구리 착체가 기재되어 있으나, 무엇보다도, 철, 로듐, 백금, 루테늄 또는 니켈의 화합물을 사용하였다. 일반적으로, 개시제 또는, 전달성 원자 기를 갖는 중합체 쇄를 사용하여 산화환원 사이클을 형성할 수 있는 임의의 전이 금속 화합물을 사용할 수 있다. 구리는 이러한 목적을 위하여 예를 들면 Cu₂O, CuBr, CuCl, CuI, CuN₃, CuSCN, CuCN, CuNO₂, CuNO₃, CuBF₄, Cu(CH₃COO) 또는 Cu(CF₃COO)를 출발 물질로 사용하여 계에 공급할 수 있다.
- [0068] 기재된 ATRP에 대한 하나의 대체예는 이의 변형예로 나타나며, 이른바 역 ATRP에서, 산화 상태가 더 높은 화합물, 예컨대 CuBr₂, CuCl₂, CuO, CrCl₃, Fe₂O₃ 또는 FeBr₃를 사용할 수 있다. 이러한 경우에서, 반응은 통상의 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 AIBN에 의하여 개시될 수 있다. 이와 같은 경우에서, 전이 금속 화합물이 우선 환원되는데, 이들은 통상의 자유 라디칼 개시제로부터 생성되는 라디칼과 반응하기 때문이다. 역 ATRP는 무엇보다도 문헌[Wang and Matyjaszewski, *Macromolecules* (1995), vol. 28, p. 7572 ff]에 기재되어 있다.
- [0069] 역 ATRP의 하나의 변형예는 산화 상태가 0인 금속의 추가의 사용에 의하여 나타난다. 산화 상태가 더 높은 전이 금속 화합물과의 가정된 역불균등화의 결과로서, 반응 속도에서의 가속화를 야기한다. 이러한 과정은 WO98/40415에서 보다 구체적으로 기재되어 있다.
- [0070] 전이 금속 대 2관능성 개시제의 몰비는 일반적으로 0.02:1 내지 20:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 6:1, 특히 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1 범위내이지만, 이에 어떠한 한정도 부가하지 않고자 한다.

- [0071] 유기 용매중에서의 금속의 용해도를 증가시키기 위하여 동시에 안정하며 그리하여 중합-불활성인 유기금속 화합물의 형성을 방지하기 위하여, 리간드를 계에 첨가한다. 추가로, 리간드는 전이 금속 화합물에 의하여 전달 가능한 원자 기의 제거를 촉진한다. 공지의 리간드의 목록은 예를 들면 W097/18247, W097/47661 또는 W098/40415에서 찾아볼 수 있다. 배위 성분으로서, 리간드로 사용한 화합물은 일반적으로 1 이상의 질소, 산소, 인 및/또는 황 원자를 함유한다. 여기서 질소 화합물이 특히 바람직하다. 질소-함유 퀄레이트 리간드가 매우 특히 바람직하다. 이의 예로는 2,2'-비페리딘, N,N,N',N",N"-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDTA), 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN), N,N,N',N"-테트라메틸에틸렌디아민 또는 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민을 들 수 있다. 개개의 성분의 선택 및 조합에 관한 중요한 기준은 당업자에 의하여 W098/40415에서 찾아볼 수 있다.
- [0072] 이들 리간드는 현장내에서 금속 화합물과의 배위 화합물을 형성할 수 있거나 또는 이들은 우선 배위 화합물로서 생성된 후 반응 혼합물에 투입될 수 있다.
- [0073] 리간드(L) 대 전이 금속의 비는 리간드의 밀도에 따라 전이 금속(M)의 배위수에 따라 결정된다. 일반적으로, 몰비는 100:1 내지 0.1:1, 바람직하게는 6.1 내지 0.1:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 1:1 범위내이지만, 이에 어떠한 한정도 부가하지 않고자 한다.
- [0074] ATRP를 실시할 경우, 전이 금속 화합물은 적절한 황 화합물의 첨가에 의하여 침전될 수 있다. 예를 들면 머캅탄의 첨가에 의하여, 쇄의 말단에서의 할로겐 원자는 치환되고, 할로겐화수소가 방출된다. 할로겐화수소, 예를 들면 HBr은 리간드 L을 양성자화하고, 전이 금속상에서 배위 결합을 형성하여 할로겐화암모늄을 형성한다. 이러한 과정의 결과로서, 전이 금속-리간드 착체를 원칭시키고, "나" 금속이 침전된다. 그후, 중합체 용액을 단순 여과에 의하여 용이하게 정제시킬 수 있다. 상기 황 화합물은 SH 기를 함유하는 화합물인 것이 바람직하다. 이들은 자유 라디칼 중합으로부터 공지된 조절제, 예컨대 에틸헥실 머캅탄 또는 n-도데실 머캅탄중 하나인 것이 특히 바람직하다. 실릴 관능화 정도를 증가시키기 위하여, 에보닉 아게로부터 Dynasylan® MTMO로서 얻을 수 있는 실릴 머캅탄, 예를 들면 3-머캅토프로필트리메톡시실란을 사용할 수 있다.
- [0075] 이들 생성물의 경우, 넓은 분야의 적용예가 생성된다. 사용예의 선택은 본 발명의 중합체의 사용을 한정하지는 않는다. 이의 예는 단지 기재한 중합체의 넓은 관능성 용량의 무작위 샘플로서 작용하고자 한다. 조성 ABA, ACBCA, CABAC 또는 CDBDC의 블록 공중합체는 수분 경화 가교를 위한 예비중합체로서 사용되는 것이 바람직하다. 예비중합체는 임의의 목적하는 중합체로 가교될 수 있다. 블록 D는, 한편으로는 기본적인 조성에서 블록 C가 아닌 블록 B에 해당하며 다른 한편으로는 실릴-관능성 단위를 함유하는 중합체 블록이다.
- [0076] 개개의 블록 A 또는 D에서 ≤4 개의 실릴 기를 갖는 ABA, ACBCA, CDBDC 또는 CA'BA'C의 본 발명의 블록 공중합체에 대한 바람직한 적용예는 실런트, 반응성 핫-멜트 접착제 또는 접착제 접합 조성물에서 찾아볼 수 있다. 특히 적절한 용도는 자동차 공학, 조선, 컨테이너 건축, 기계 공학 및 항공 공학 그리고, 전기 산업 및 가정용 가전용품의 건축에서의 적용을 위한 실런트가 있다. 추가의 바람직한 분야의 적용예는 건축 적용예, 가열-밀봉 적용예 또는 조립 접착제를 위한 실런트의 분야가 있다.
- [0077] 신규한 결합제를 사용하면, 예를 들면 인용한 적용예중 하나를 위한 1성분 및 2성분 엘라스토머를 생성할 수 있다. 배합물의 통상의 성분은 결합제, 용매, 충전제, 안료, 가소제, 안정화 첨가제, 물 스캐빈저, 접착 촉진제, 요변화제, 가교 촉매, 접착부여제 등이 있다.
- [0078] 점도를 감소시키기 위하여, 용매를 사용할 수 있고, 이의 예로는 방향족 탄화수소(예, 톨루엔, 크릴렌 등), 에스테르(예, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트 등), 케톤(예, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디이소부틸 케톤 등) 등을 들 수 있다. 용매는 자유 라디칼 중합 도중 정도로 초기에 첨가할 수 있다.
- [0079] 예를 들면 해당 폴리우레тан과의 배합에서 히드로실릴화 결합제를 위한 가교 촉매는 통상의 유기 주석, 납, 수은 및 비스무트 촉매를 들 수 있고, 이의 예로는 디부틸주석 디라우레이트(예, BNT 캐미칼스 게엠베하), 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디케토네이트(예, Metatin 740, 아시마/롬 앤 하스), 디부틸주석 디말레이이트, 주석 나프테네이트 등을 들 수 있다. 또한, 유기 주석 화합물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트와 규산 에스테르(예, DYNASIL A 및 40)의 반응 생성물을 가교 촉매로서 사용할 수 있다. 또한, 추가로 티타네이트(예, 테트라부틸 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트 등), 지르코네이트(예, 테트라부틸 지르코네이트 등), 아민(예, 부틸아민, 디에탄올아민, 옥틸아민, 모르폴린, 1,3-디아자비시클로[5.4.6]운데스-7-엔(DBU) 등) 및/또는 이의 카르복실산 염, 저 분자량 폴리아미드, 아미노 오르가노실란, 셀론산 유도체 및 이의 혼합물을 들 수 있다. 배

합물에서의 가교 촉매의 비율은 결합제 100 부당 바람직하게는 0.01 내지 20 부, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10 부이다.

[0080] 하기에 제시한 실시예는 본 발명의 개선된 예시를 위하여 제시하는 것일 뿐, 본 발명을 본 명세서에 개시된 특징으로 한정하고자 하는 것은 아니다.

실시예

[0082] 수평균 및 중량 평균 분자량, M_n 및 M_w 및 분자량 분포 M_w/M_n 는 PMMA 표준물질에 대한 테트라히드로푸란중의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정하였다.

실시예 1

[0084] 교반기, 온도계, 환류 응축기, 질소 투입관 및 적하 깔때기가 장착된 자켓 용기에 N₂ 대기하에서 단량체 1a(하기 표 1에 정확한 종류 및 양을 제시함), 125 mL의 프로필 아세테이트, 0.5 g의 산화구리(I) 및 1.3 g의 N,N,N',N'',N'''-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDTA)을 넣었다. 용액을 80°C에서 15 분 동안 교반하였다. 그후, 동일한 온도에서 25 mL의 프로필 아세테이트 용액중의 1,4-부탄디올 디(2-브로모-2-메틸프로파오네이트)(BDBIB; 그 양을 하기 표 1에 제시함) 개시제를 적가하였다. 3 시간의 중합 시간후, 샘플의 평균 분자량 M_n (SEC에 의함)을 측정하고, 단량체 2a 및 단량체 3a의 혼합물(하기 표 1에 정확한 종류 및 양을 제시함)을 첨가하였다. 혼합물을 예상 전환율 95% 이상으로 중합시키고, 2.1 g의 n-도데실 머캅탄을 첨가하여 종결시켰다. 용액을 실리카 겔상에서의 여과로 워크업 처리하고, 휘발성 성분의 차후의 제거는 증류에 의하여 실시하였다. 마지막으로, 평균 분자량은 SEC 측정에 의하여 측정하였다. 혼입한 단량체 3a의 비율은 ¹H NMR 측정에 의하여 정량화하였다.

실시예 2

[0086] 실시예 1과 동일한 방식으로 단량체 1b, 2b 및 3b(하기 표 1에 정확한 종류 및 양을 제시함)를 사용하였다.

실시예 3

[0088] 실시예 1과 동일한 방식으로 단량체 1c, 2c 및 3c(하기 표 1에 정확한 종류 및 양을 제시함)를 사용하였다.

실시예 4

[0090] 실시예 1과 동일한 방식으로 단량체 1d, 2d 및 3d(하기 표 1에 정확한 종류 및 양을 제시함)를 사용하였다.

표 1

실시예	1	2	3	4
단량체 1	1a) MMA	1b) n-BA	1c) n-BA	1d) MMA
양	81.0 g	79.6 g	79.6 g	81.1 g
단량체 2	2a) MMA	2b) MMA	2c) n-BA	2d) n-BA
양	19.9 g	19.9 g	20.0 g	20.1 g
단량체 3	3a) MEMO	3b) MEMO	3c) MEMO	3d) MEMO
양	4.8 g	4.8 g	4.8 g	4.8 g
개시제 양	1.25 g	1.25 g	1.25 g	1.25 g
M_n (제1의 단계)	21600	17800	18100	20400
D	1.21	1.22	1.28	1.26
M_n (최종 생성물)	26800	20300	22500	23100
D	1.31	1.36	1.38	1.40

MMA = 메틸 메타크릴레이트

n-BA = n-부틸 아크릴레이트

MEMO = Dynasylan MEMO (3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란)

[0091]

[0092] 제1의 단계의 분자량 분포는 단일모드형인 반면, 최종 단계의 분포는 다소 뚜렷한 고분자량 어깨부를 나타낸다. 이는 부분 쇄 이량체화와 함께 실릴기의 부반응에 기인할 수 있다. 용매의 제거후, 생성물은 적절한 전조제를 첨가하여 안정화시킬 수 있다. 이러한 방식으로, 분자량의 추가의 증가 없이 저장 안정성을 우수하게 할 수 있다.

[0093] 실시예 5

[0094] 교반기, 온도계, 환류 응축기, 질소 투입관 및 적하 깔때기가 장착된 자켓 용기에 N_2 대기하에서 단량체 Ia(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함), 145 ml의 프로필 아세테이트, 0.62 g의 산화구리(I) 및 1.6 g의 N,N,N',N'',N'''-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA)을 넣었다. 용액을 80°C에서 15 분 동안 교반하였다. 그후, 동일한 온도에서 30 ml의 프로필 아세테이트 용액중의 1,4-부탄디올 디(2-브로모-2-메틸프로파오네이트)(BDBIB; 그 양을 하기 표 1에 제시함) 개시제를 적가하였다. 3 시간의 중합 시간후, 샘플의 평균 분자량 M_n (SEC에 의함)을 측정하고, 단량체 IIa(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함)를 첨가하였다. 전환율 이론치 95% 이후에, 마지막으로 단량체 IIa' 및 단량체 IIIa의 혼합물(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함)을 첨가하였다. 혼합물을 예상 전환율 95% 이상으로 중합시키고, 2.4 g의 n-도데실 머캅탄을 첨가하여 종결시켰다. 용액을 실리카 젤상에서의 여과로 워크업 처리하고, 휘발성 성분의 차후의 제거는 종류에 의하여 실시하였다. 마지막으로, 평균 분자량은 SEC 측정에 의하여 측정하였다. 혼입한 단량체 3a의 비율은 1H NMR 측정에 의하여 정량화하였다.

[0095] 실시예 6

[0096] 교반기, 온도계, 환류 응축기, 질소 투입관 및 적하 깔때기가 장착된 자켓 용기에 N_2 대기하에서 단량체 Ib(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함), 150 ml의 프로필 아세테이트, 0.60 g의 산화구리(I) 및 1.6 g의 N,N,N',N'',N'''-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA)을 넣었다. 용액을 80°C에서 15 분 동안 교반하였다. 그후, 동일한 온도에서 35 ml의 프로필 아세테이트 용액중의 1,4-부탄디올 디(2-브로모-2-메틸프로파오네이트)(BDBIB; 그 양을 하기 표 1에 제시함) 개시제를 적가하였다. 3 시간의 중합 시간후, 샘플의 평균 분자량 M_n (SEC에 의함)을 측정하고, 단량체 IIb 및 단량체 IIIb의 혼합물(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함)을 첨가하였다. 전환율 이론치 95% 이후에, 마지막으로 단량체 IIb'(하기 표 2에 정확한 종류 및 양을 제시함)를 첨가하였다.

였다. 혼합물을 예상 전환율 95% 이상으로 중합시키고, 2.4 g의 n-도데실 머캅탄을 첨가하여 종결시켰다. 용액을 실리카 젤상에서의 여과로 워크업 처리하고, 휘발성 성분의 차후의 제거는 종류에 의하여 실시하였다. 마지막으로, 평균 분자량은 SEC 측정에 의하여 측정하였다. 혼입한 단량체 3a의 비율은 ^1H NMR 측정에 의하여 정량화하였다.

표 2

실시예	5	6
단량체 I	Ia) n-BA	Ib) n-BA
양	95.2 g	96.5 g
단량체 II	IIa) MMA	IIb) MMA
양	19.8 g	4.2 g
단량체 II'	IIa') MMA	IIb') MMA
양	4.0 g	19.8 g
단량체 III	IIIa) MEMO	IIIb) MEMO
양	5.9 g	5.0 g
개시제 양	1.70 g	1.62 g
M_n (제1의 단계)	17800	26700
D	1.22	1.31
M_n (제2의 단계)	21600	30500
D	1.23	1.47
M_n (제3의 단계) ¹	23400	32000
D	1.36	1.63

MMA = 매틸 메타크릴레이트

n-BA = n-부틸 아크릴레이트

MEMO = Dynasylan MEMO(3-메타크릴로일옥시프로필 트리메톡시실란)

¹ 머캅탄의 첨가 이전에 제3의 단계의 GPC 측정

[0097]

[0098] 펜타블록 공중합체의 경우도 마찬가지로, 분자량 분포는 Dynasylan®

MEMO를 함유하는 중합 단계 이후에 증가하였으며, 용출곡선(eluogram)에서는, 식별 가능한 다소 매우 뚜렷한 고분자량 어깨부가 존재한다.