



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0038060
(43) 공개일자 2015년04월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 81/02 (2006.01) C08F 299/00 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
C09D 151/04 (2006.01) C09D 153/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 81/024 (2013.01)
C08F 299/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7003754
(22) 출원일자(국제) 2013년06월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/046062
(87) 국제공개번호 WO 2014/014594
국제공개일자 2014년01월23일
(30) 우선권주장
61/673,587 2012년07월19일 미국(US)
61/764,726 2013년02월14일 미국(US)

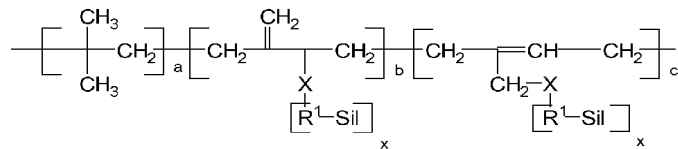
- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
이 해승
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
가담 바부 엔.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 작용화된 아이소부틸렌-아이소프렌 공중합체 조성물

(57) 요약

실록산-작용성 아이소부틸렌 공중합체 및 이의 용도가 개시된다. 상기 공중합체는 하기 화학식:



(상기 식에서,

a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이며,

X는 산소 또는 질소이고;

R¹은 공유 결합 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

SiI은 폴리다이알킬실록산이고;

x는 1

또는 2임)로 표시된다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/22 (2013.01)

C08L 23/26 (2013.01)

C09D 151/04 (2013.01)

C09D 153/02 (2013.01)

C08G 2261/726 (2013.01)

(72) 발명자

애스머스 로버트 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

티스 스티븐 디.

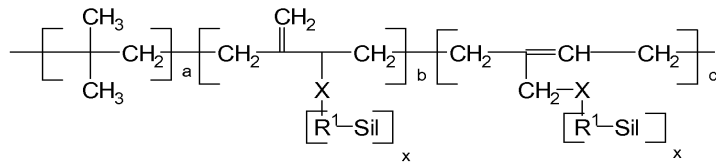
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 포함하는, 조성물:



상기 식에서,

a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이며;

X는 산소 또는 질소이고;

R¹은 공유 결합 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

SiI은 폴리다이알킬실록산이고;

x는 1 또는 2임.

청구항 2

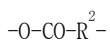
제1항에 있어서, 상기 공중합체 중 상기 SiI 기의 중량%는 0.1 중량% 초과 내지 70 중량% 미만인, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, X는 산소이고 x는 1이거나, 또는 X는 질소이고 x는 1 또는 2인, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, -X-R¹-은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 조성물:



상기 식에서, R²는 알킬렌임.

청구항 5

제1항에 있어서, R¹은 알킬렌인, 조성물.

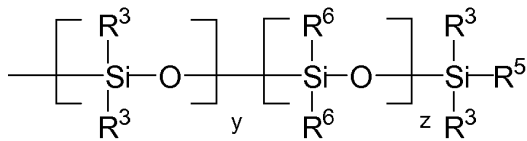
청구항 6

제1항에 있어서, R¹은 R¹³-O-R¹⁴-이고, R¹³ 및 R¹⁴는 알킬렌인, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, SiI은 하기 화학식 I로 표시되는 것인, 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^3 은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

R^5 는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이고;

R^6 은 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이며;

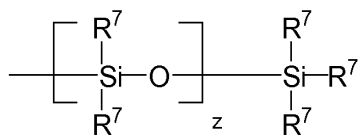
z 는 0 내지 200, 바람직하게는 1 내지 75이고;

y 는 3 이상임.

청구항 8

제7항에 있어서, Si1은 하기 화학식 II로 표시되는 것인, 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

각각의 R^7 은 독립적으로 알킬이며, z 는 3 이상임.

청구항 9

제1항의 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서, 하이드라이도 폴리다이오르가노실록산에 의한, 펜던트 불포화기를 갖는 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체의 하이드로실레이션(hydrosilation) 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

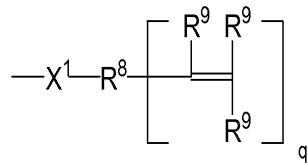
제9항에 있어서, 펜던트 불포화기를 갖는 상기 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 친핵성 작용기를 갖는 불포화 화합물에 의한, 할로겐화된 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체의 친핵적 치환에 의해 제조되는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 친핵성 작용기를 갖는 상기 불포화 화합물은 불포화 알코올, 아민 또는 카르복실산인, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 친핵성 에틸렌계 불포화 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 방법:

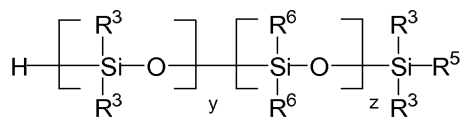


상기 식에서,

X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{O}_2\text{C}-$, $-\text{NR}^{10}-$, 또는 $-\text{R}^8-\text{C}(\text{R}^9)=\text{CR}_2^9$ 이며; R^{10} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고, R^8 은 다가의 포화 또는 불포화 알킬렌 또는 아릴렌이고, 각각의 R^9 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, R^9 기 중 임의의 두 개의 R^9 은 함께 탄소환식 고리를 형성할 수 있음.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 하이드라이드 폴리다이오르가노실록산은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 방법:



상기 식에서,

R^3 은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

R^5 는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이고;

R^6 은 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이며;

z 는 0 내지 20, 바람직하게는 1 내지 75이고;

y 는 10 이상이며, 상기 R^5 또는 R^6 기 중 적어도 하나는 H임.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 공중합체 및 비작용성 탄성중합체를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

- a) 0.1 내지 50 중량%의 상기 공중합체, 및
- b) 50 내지 99.9 중량%의 상기 비작용성 탄성중합체를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 비작용성 탄성중합체는 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리부타다이엔, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 다이엔, 스티렌 고무 공중합체, 아크릴로니트릴, 및 이들의 공중합체 또는 혼합물로부터 선택되는, 코팅 조성물.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 아이소부틸렌-아이소프렌 탄성중합체는 접착제, 농약, 광섬유 화합물, 볼 블래더(ball bladder), 코크 및 밀봉제, 클링 필름(cling film), 전기 유체, 윤활제 (2 사이클 엔진 오일), 종이 및 펄프, 개인 케어(care) 제품, 안료 농축물의 제조에, 고무 및 중합체 개질을 위해, 화학 무기가 존재하는 지역에서 사용하기 위한 소정의 장비를 보호 및 밀봉하기 위해, 가솔린/디젤 연료 첨가제로서 사용된다.
- [0002] 그러한 많은 응용에서, 높은 표면 마찰력은 상기 용도를 제한한다. 특히, 성형품, 예를 들어 개스킷, 블래더 및 시일(seal)은 주형으로부터 꺼내는 것이 어려우며, 이는 성형품의 손상 및 주형의 오염을 야기한다. 그러한 많은 성형품은 첨가제를 사용하여 표면 마찰력을 감소시키는 것을 필요로 한다.
- [0003] 전형적으로, 탄성중합체는 블로킹 거동(blocking behavior)을 보여줄 수 있다. 코팅의 표면은 점착성으로 느껴지지 않을 것이지만, 2개의 코팅된 표면이 서로 접촉하게 된 때에는 이 코팅된 표면들은 서로에 대하여 친화성(affinity)을 나타내며 점착될 것이다. 또한, 탄성중합체성 코팅은 외부 표면과 탄성중합체성 코팅 사이의 마찰력 또는 항력(drag)을 증가시킬 수 있다.
- [0004] 많은 통상적인 블로킹제가 공지되어 있으며, 이는 표면 마찰 및 블로킹을 감소시키기 위하여 탄성중합체 또는 이의 표면에 첨가된다. 블로킹 방지제, 예를 들어 지방 알코올, 지방 알코올 에스테르 및 에테르와, 왁스질 중합체가 탄성중합체성 코팅 조성물에 첨가될 수 있다. 다른 왁스질 물질이 블로킹을 감소시키는 데 또한 사용될 수 있다. 그러나, 통상적인 블로킹 방지제는 코팅의 전체 연신 특성을 감소시킬 수 있다.
- [0005] 실리콘, 예를 들어 폴리다이메틸실록산은 탄성중합체성 코팅의 블로킹 거동을 감소시키는 데 사용되어 왔다. 그러나, 실리콘은 대부분의 탄화수소 탄성중합체, 예를 들어 부틸 고무와 상용성이 아니며, 코팅된 때에는 상 분리 경향이 있고, 이는 코팅의 물리적 특성을 감소시킨다. 또한, 상기 불상용성으로 인하여, 실리콘 및 탄성중합체는 유기 용매에 용해된 때에 상 분리 경향이 있으며, 이는 균일하고 균질한 코팅이 어려워지게 한다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명은 신규한 실리콘-작용화된 아이소부틸렌-아이소프렌 공중합체 조성물에 관한 것이다. 신규한 공중합체는 비작용성 탄성중합체용 첨가제로서 특히 적합하다. 본 발명은 기재의 표면에 대해 컨포멀(conformal)하고, 기재에 대하여 우수한 점착성을 갖고, 그리고 가요성 및 신장성인 코팅을 제공하도록 기재 상에 코팅될 수 있는 실리콘-작용화된 아이소부틸렌-아이소프렌 공중합체 및 비작용성 탄성중합체를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다. 대안적으로, 본 발명의 실리콘-작용화된 공중합체는 탄성중합체와 배합되고, 바람직한 기계적 특성을 유지하면서 감소된 표면 마찰력을 갖는 시일 또는 개스킷과 같은 물품으로 캐스팅되거나 또는 성형될 수 있다. 특히, 실리콘-작용화된 공중합체는 감소된 표면 마찰력을 갖는 코팅을 제공하도록 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0007] 본 발명의 실리콘-작용화된 공중합체는 실리콘-작용화된 공중합체, 비작용성 탄성중합체 및 유기 용매의 안정한 코팅 조성물을 제공함으로써 본 기술 분야의 문제점을 극복한다. 생성된 코팅은 단지 용매의 증발을 필요로 하며, 블로킹 방지제, 예를 들어 활석, 실리카 및 실리콘 유체의 추가의 적용은 필요로 하지 않는다. 또한 이 코팅은 블로킹 경향의 감소를 나타내며, 더욱 낮은 표면 에너지를 갖고, 감소된 마찰력을 갖고, 다른 블로킹 방지제보다 더 긴 사용 수명(service time)을 제공할 수 있다. 통상적인 제제(agent)는 다른 물체와의 접촉에 의해 쉽게 제거될 수 있지만, 이러한 기술을 기반으로 하는 코팅은 탄성중합체 매트릭스 중 공중합체의 상용성으로 인하여 장시간 동안 바람직한 표면 특성을 유지할 것이다.
- [0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"은 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.
- [0009] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함하며, 이때 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 후술되는 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유한 하이드로카르빌"의 서브세트이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필,

4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

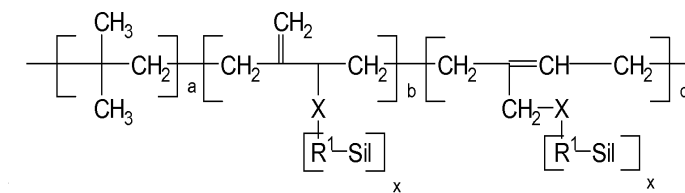
[0010] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 6 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 선택적 융합 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예로는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이 있다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

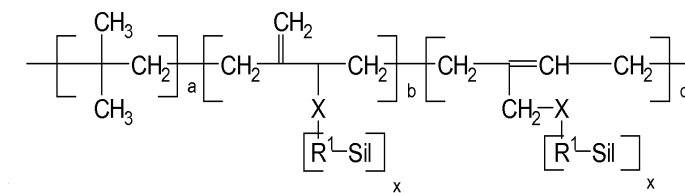
[0011] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아마이드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 그러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 신규한 실리콘-작용화된 공중합체를 제공한다:

[0013] [화학식 I]



[0014] 

[0015] 상기 식에서,

[0016] a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이며,

[0017] X는 산소 또는 질소이고,

[0018] R¹은 공유 결합 또는 알킬렌 또는 아릴렌을 포함하는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기 (상기 알킬렌은 하나 이상의 카테나형 에테르 산소 원자, 예를 들어 R¹³-O-R¹⁴-로 선택적으로 치환되며, 여기서, R¹³ 및 R¹⁴는 알킬렌임)이며;

[0019] SiI은 폴리다이오르가노실록산이고,

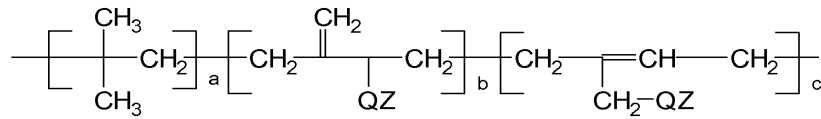
[0020] 각각의 x는 1 또는 2이다.

[0021] 대부분의 실시 형태에서, 실리콘-작용화된 공중합체의 치환도(degree of substitution)는 공중합체 중 SiI 기의 생성된 중량%가 0.1 초과 내지 70 중량% 미만인 되게 한다.

[0022] 일반적으로, 화학식 I로 표시되는 공중합체는 일반적으로 백금 촉매에 의해 촉매 작용되는, 펜던트 불포화 기를 갖는 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체를 하이드라이드 폴리다이오르가노실록산에 의해 하이드로실레이션(hydrosilation)함으로써 제조된다. 펜던트 불포화 기를 갖는 출발 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 친핵성 작용기를 갖는 불포화 화합물에 의한, 할로겐화된 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체의 친핵적 치환에 의해 제조될 수 있다.

[0023] 펜던트, 자유-라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 기를 갖는 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 할로겐화된 부틸 고무로부터 유도될 수 있으며, 하기 일반 화학식 II로 표시된다:

[0024] [화학식 II]

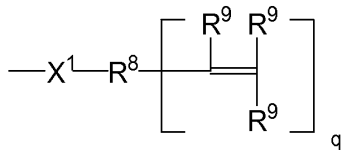


[0025]

[0026] 상기 식에서, a는 20 이상이며, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이고, Q는 다가 연결기이며, Z는 펜던트, 자유-라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 기이다.

[0027] 더 구체적으로, -Q-Z 모이어티(moiety)는 하기 화학식 III으로 표시될 수 있다:

[0028] [화학식 III]



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{O}_2\text{C}-$, $-\text{NR}^{10}-$, 또는 $-\text{R}^8-\text{C}(\text{R}^9)=\text{CR}_2^9$ 이며; R^{10} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고, R^8 은 다가의 포화 또는 불포화 알킬렌 또는 아릴렌이고, 각각의 R^9 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, R^5 기 중 임의의 두 개의 R^5 는 함께 탄소환식 고리를 형성할 수 있고, q는 1 또는 2이다.

[0032] 화학식 II로 표시되는 공중합체는 일반적으로, 할로겐화된 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌)을 포함하는 구매 가능한 할로겐화된 PIB의 친핵적 치환에 의해 제조된다. 대안적으로, 비-할로겐화 PIB계 재료를 할로겐화하고, 그 후 치환시킬 수 있다. 이들 물질에서 할로겐 모이어티는 펜던트 에틸렌계 불포화 기의 도입을 가능하게 한다.

[0033] 반응 도식은 "친핵성 에틸렌계 불포화 화합물"; 적어도 하나의 친핵성 작용기 및 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 유기 화합물 (이하, "친핵성 불포화 화합물")을 이용한 치환 반응을 포함한다. 불포화 기는 비닐, 알릴 또는 알릴옥시를 비롯한 알케닐일 수 있고, 친핵성 작용기는 아미노, 카르복실 또는 하이드록시 기일 수 있다. 카르복실 기는 하이드록실 또는 아민보다 친핵성이 낮기 때문에, 상-전이 촉매, 예컨대 테트라-n-부틸암모늄 하이드록사이드를 사용하여 친핵성 치환을 개선시킬 수 있다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 친핵성 불포화 화합물은 테르펜 알코올 및 산을 비롯한, 하이드록실 기 및 하나 이상의 불포화 기를 갖는 다중불포화 화합물이며, 이것은 식물 재료로부터 유래된다. 다른 실시 형태에서, 친핵성 불포화 화합물은 하나 이상의 불포화 기를 갖는 카르복시 기, 예컨대 불포화 지방산, 예컨대 리놀레산, 리놀렌산, 및 아라키돈산으로부터 유도된 카르복시 화합물로 이루어진다.

[0035] 테르펜 알코올 및 산은 5-탄소 아이소프렌 단위를 기재로 하고, 적어도 하나의 하이드록실을 갖는 널리 정의된 화합물의 부류이며, 이것은 1차, 2차, 또는 3차 또는 카르복실산 기일 수 있다. 테르펜 알코올 및 산은 탄소 원자수가 10 내지 40인 식물 기원의 아크릴 또는 모노-, 바이- 또는 트라이사이클릭, 모노- 또는 폴리올레핀계 불포화 알코올이다. 테르펜 알코올 및 산은, 그 구조가 또한 하이드록실 또는 카르복실 작용기를 일부 포함하는 것을 제외하고는, 테르펜 탄화수소와 구조적으로 유사하다. 테르펜 알코올 및 산은 정유(essential oil)에서 발견될 수 있으며, 일반적으로 상업적인 공급처를 통해서 입수가능하다.

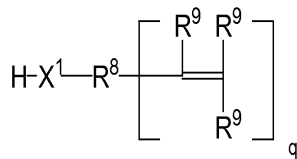
[0036] 불포화 지방족 테르펜 알코올의 예에는 제라니올, 네롤, 시트로넬롤, 하이드록시시트로넬롤, 리날로올, α-테르펜올, 보르네올, 아이소보르네올, 테르피넨-4-올, 리모넨-4-올, 카르베올, 라반둘롤, 멘톨, 8-p-사이멘올, 시스-피난올, 트랜스-피난올, 다이하이드로미르센올, 미르센올, 다이하이드로리날로올, 아이소멘톨, 네오멘톨, 아이소폴레콜, 트랜스-p-멘탄-3,8-다이올, 아이소보르네올, 글로불롤, 세드롤, 멘톨, 소브레롤, 움벨룰롤, 네롤리돌, 피난다이올, 파네솔, 프렌칠 알코올, 유제놀, 파이톨, 아이소파이톨, 파이탄트라이올, 베르벤올, 트랜스-피노카르베올, 카르베올, 노폴, 시멘올, 피페리톨, 아네톨, 캄페놀, 리모넨올, 아비에틸 알코올, 다이하이드로아비에틸 알코올, 2-하이드록시-메틸-5-노르보렌, 6,6-다이메틸 바이사이클로 (3,1,1)-2-헵텐-2-에탄올, 및

이들의 조합이 포함된다. 이해될 바와 같이, 상응하는 아민 또는 카르복실 치환된 테르펜을 또한 사용할 수 있다.

[0037] 친핵성 불포화 화합물이 테르펜 알코올 또는 산으로부터 유도되는 그러한 실시 형태에서, 본 발명은 재생가능한 자원으로부터 유도되는 접착 조성물을 제공한다. 오일 가격의 증가, 및 수반되는 석유-유래된 제품의 가격의 증가는 많은 접착제 제품에 있어서 번덕스러운 가격 및 공급에 이르게 되었다. 식물과 같은 재생가능한 자원으로부터 유도된 것으로 석유계 공급 원료의 전부 또는 일부를 대체하는 것은, 이러한 재료가 비교적 보다 저렴한므로, 경제적으로 사회적으로 유익하기 때문에 바람직하다. 따라서, 이러한 식물 유래 재료에 대한 필요성은 점점 더 중요해지고 있다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 유용한 불포화 친핵성 화합물에는 하기 화학식 IV로 표시되는 것이 포함된다:

[0039] [화학식 IV]

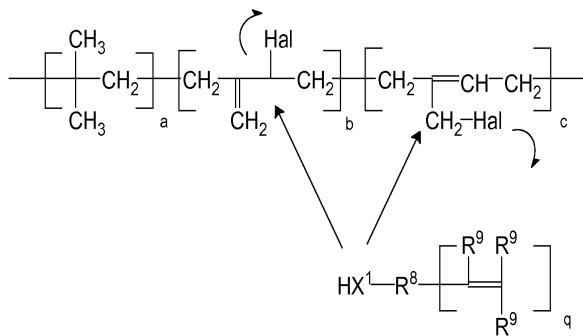


[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{O}_2\text{C}-$, $-\text{NR}^{10}-$ (여기서, R^{10} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임), 또는 $-\text{R}^8\text{-C}(\text{R}^9)=\text{CR}_2^9$ 이며; R^8 은 다가의 포화 또는 불포화 알킬렌 또는 아릴렌이고, 각각의 R^9 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, 많은 테르펜 알코올에서 발견되는 바와 같이 R^9 기 중 임의의 두 개의 R^9 은 함께 탄소환식 고리를 형성할 수 있고, q는 1 또는 2이다. 바람직하게는, q는 1 초과이다. 생성된 친핵성 다중불포화 화합물은 공중합체 상에 다수의 가교결합 자리의 첨가를 가능하게 한다.

[0043] [도식 1]



[0044]

[0045] 상기 도식에서,

[0046] X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{O}_2\text{C}-$, $-\text{NR}^{10}-$ (여기서, R^{10} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임), 또는 $-\text{R}^8\text{-C}(\text{R}^9)=\text{CR}_2^9$ 이며; R^8 은 다가의 포화 또는 불포화 알킬렌 또는 아릴렌이고, 각각의 R^9 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, 많은 테르펜 알코올에서 발견되는 바와 같이 R^9 기 중 임의의 두 개의 R^9 은 함께 탄소환식 고리를 형성할 수 있고, q는 1 또는 2이며;

[0047] Hal은 이탈기, 예를 들어 할라이드, 그리고 바람직하게는 브로마이드이고,

[0048] a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이다.

[0049] 상기 반응 도식에서 인지될 수 있는 바와 같이, 펜던트 자유-라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체는 할로겐화된 아이소부틸렌 공중합체를 친핵성 에틸렌계 불포화 화합물로 친핵성 치환시켜서

제조된다. 도시된 Sn2 치환에 더하여, 할라이드의 알릴 치환이 또한 일어날 수 있다. 할라이드 이탈기 전부 또는 상기 이탈기 중 일부는 화학식 IV로 표시되는 화합물로 대체될 수 있다.

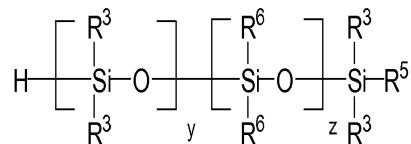
[0050] 강한 친핵성 기, 예를 들어 카르복실레이트 기를 갖지 않는 화학식 III으로 표시되는 화합물에 있어서, 치환은 상 전이 촉매의 사용에 의해 향상된다. 우세한 반응 조건 하에서 안정하고 효과적인 그러한 촉매 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 테트라알킬암모늄 할라이드, 예를 들어 테트라-n-부틸암모늄 염이 특히 바람직하다. 일반적으로, 화학식 III으로 표시되는 화합물은 할라이드 기 (도식 1에서 Hal)의 양에 대하여 물 과량으로 첨가된다. 가장 흔하게는, 펜던트 할라이드 기의 당량 대 친핵성 기의 몰의 비는 약 0.5:1 내지 1.5:1이며, 상 전이 촉매 대 염기의 중량비는 약 0.01:1 내지 0.3:1이다.

[0051] 화학식 IV로 표시되는 화합물에는 폴리올의 말단 단일불포화, 이중불포화 또는 다중불포화 에테르, 예컨대 1,3-부틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 사이클로헥산 다이메탄올, 네오펜틸 글리콜, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트, 다이에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 비스페놀-A, 트라이메틸올 프로판, 네오펜틸 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트라이사이클로데칸다이메탄올, 트라이에틸렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜; 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트가 포함된다.

[0052] 유용한 친핵성 불포화 화합물에는, 예를 들어, 하이드록시알켄, 예컨대 알릴 알코올, 메탈릴 알코올, 알릴옥시메틸 알코올, (다이메틸올에탄으로부터의) 2-알릴옥시메틸프로판올, 및 (트라이메틸올프로판으로부터의) 2,2-다이(알릴옥시메틸)부탄올뿐만 아니라 이에 상응하는 아민, 특히 다이알릴아민이 포함된다.

[0053] 화학식 IV로 표시되는 화합물에 의한 친핵성 치환의 생성물은 그 후 하이드로실레이션되어 필요한 폴리실록산 펜던트 기를 제공한다. 펜던트, 자유-라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체는 하기 화학식 V로 표시되는 하이드라이드 폴리다이오르가노실록산과 반응시킬 수 있다:

[0054] [화학식 V]



[0055]

[0056] 상기 식에서,

[0057] R³은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

[0058] R⁵는 알킬, 아릴 또는 -Si(R³)₂R⁵이고;

[0059] R⁶은 알킬, 아릴 또는 -Si(R³)₂R⁵이며;

[0060] z는 0 내지 20; 바람직하게는 1 내지 75이고;

[0061] y는 ~ 이상이며,

[0062] 상기 R⁵ 또는 R⁶ 기 중 적어도 하나는 H이다. 바람직하게는, 말단 R⁵ 기는 H이다.

[0063] 많은 특허들이 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐 또는 백금의 다양한 착물을 규소-결합된 수소를 함유하는 화합물, 예를 들어 화학식 V로 표시되는 화합물과 지방족 불포화체를 함유하는 화합물 사이의 하이드로실릴화를 위한 촉매로서 사용하는 것을 개시한다. 예를 들어, 미국 특허 제4,288,345호 (애쉬바이(Ashby) 등)에는 하이드로실릴화 반응용 촉매로서 백금-실록산 착물이 개시되어 있다. 추가의 백금-실록산 착물이 미국 특허 제3,715,334호, 미국 특허 제3,775,452호 및 미국 특허 제3,814,730호 (카르스테트(Karstedt) 등)에 하이드로실릴화 반응용 촉매로서 개시되어 있다. 미국 특허 제3,470,225호 (크노르(Knorre) 등)는 실험식 PtX₂(RCOCR'COR'')₂ (여기서, X는 할로젠이며, R은 알킬이고, R'는 수소 또는 알킬이며, R''는 알킬 또는 알콕시임)의 백금 화합물을 사용하여 규소-결합된 수소를 함유하는 화합물을 적어도 하나의 비-방향족 이중 또는 삼중 탄소-탄소(carbon-to-carbon) 결합을 함유하는 유기 화합물에 부가하는 것에 의한 유기 규소 화합물의 제조를 개시한다.

[0064] 상기 특허들에 개시된 촉매는 촉매 활성이 큰 것을 특징으로 한다. 전술한 열-활성화 부가 반응을 촉진하는 다

른 백금 착물에는 화학식 $(PtCl_2C_3H_6)_2$ (미국 특허 제3,159,662호, 애쉬바이)의 플라티나사이클로부탄 (platinacyclobutane) 착물; 백금염 및 올레핀의 착물(미국 특허 제3,178,464호, 피어포인트(Pierpoint)); 클로로플라티닌산과 알코올, 에테르, 알데히드 또는 이들의 혼합물을 반응시켜 제조된 백금-함유 착물(미국 특허 제 3,220,972호, 라모레오(Lamoreaux)); 트라이메틸플래티늄 요오다이드 및 헥사메틸다이플래티늄으로부터 선택된 백금 화합물(미국 특허 제3,313,773호, 라모레오); 하이드로카르빌 또는 할로하이드로카르빌 니트릴-플래티늄 (II) 할라이드 착물(미국 특허 제3,410,886호, 조이(Joy)); 헥사메틸-다이피리딘-다이플래티늄 요오다이드(미국 특허 제3,567,755호, 세이프라이드(Seyfried) 등); 클로로플라티닌산과 최대 15개의 탄소 원자를 갖는 케톤의 반응으로부터 얻어지는 백금 경화 촉매(미국 특허 제3,814,731호, 니츠쉬(Nitzsche) 등); 일반식 $(R')PtX_2$ (여기서, R' 는 2개의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 환형 탄화수소 라디칼 또는 치환된 환형 탄화수소 라디칼이며, X 는 할로젠 또는 알킬 라디칼임)의 백금 화합물(미국 특허 제4,276,252호, 크라이스(Kreis) 등); 플래티늄 알카인 착물(미국 특허 제4,603,215호, 찬드라(Chandra) 등); 플래티늄 알케닐사이클로헥센 착물 (미국 특허 제 4,699,813호, 카베잔(Cavezzan)); 및 수소화규소 또는 실록산 하이드라이드와 백금 (0) 또는 백금 (II) 착물 사이의 반응에 의해 제공되는 콜로이드성 하이드로실릴화 촉매(미국 특허 제4,705,765호, 루이스(Lewis))가 포함된다.

[0065] 이들 백금 착물 및 많은 다른 것은 하이드로실레이션을 가속화하기 위한 공정에서 촉매로서 유용하지만, 일부 경우에는 이들 화합물 사이의 자외선 또는 가시광선-활성화된 부가 반응을 촉진하는 공정이 바람직할 수 있다. 자외선-활성화되는 하이드로실레이션 반응을 개시하는 데 사용될 수 있는 백금 착물, 예를 들어, 백금 아조 착물(미국 특허 제4,670,531호, 에크버그(Eckberg)); $(h^4\text{-사이클로옥타다이엔})\text{다이아릴플래티늄}$ 착물 (미국 특허 제4,530,879호, 드라낙(Drahnak)); 및 $(h^5\text{-사이클로펜타다이에닐})\text{트라이알킬플래티늄}$ 착물 (미국 특허 제 4,510,094호, 드라낙)이 개시되었다. 자외선에 의해 경화가능한 다른 조성물에는 미국 특허 제4,640,939호 및 제4,712,092호 및 유럽 특허 출원 제0238033호에 기재된 것들이 포함된다. 미국 특허 제4,916,169호(보드맨(Boardman) 등)는 가시광선에 의해 활성화되는 하이드로실릴화 반응을 기재한다. 미국 특허 제6,376,569호(옥스맨(Oxman) 등)은 규소-결합된 수소를 포함하는 화합물과 지방족 불포화체를 포함하는 화합물의 화학 방사선-활성화 부가 반응의 공정을 개시하는데, 상기 부가는 하이드로실릴화로 칭해지고, 그 개시점은 백금 하이드로실릴화 촉매로서 $(h^5\text{-사이클로펜타다이에닐})\text{트라이}(\sigma\text{-지방족})\text{백금}$ 착물을, 그리고, 반응 촉진제로서, 화학 방사선, 즉 약 200 nm 내지 약 800 nm 범위의 파장을 갖는 광을 흡수할 수 있는 자유-라디칼 광개시제를 사용하는 것을 포함한다. 이 공정은 또한, 감광제로서, 화학 방사선을 흡수하고, 전술한 백금 착물 또는 백금 착물/자유-라디칼 광개시제 조합으로 에너지를 전달할 수 있어, 화학 방사선에 노출시 하이드로실릴화 반응이 개시되게 하는 화합물을 사용할 수 있다. 이 공정은 낮은 분자량 화합물의 합성 및 높은 분자량 화합물, 즉, 중합체의 경화 둘 모두에 적용가능하다.

[0066] 기재된 하이드로실레이션은 $-CH_2CH_2-Si-$ 연결체에 이르게 될 것임이 인지될 것이다.

[0067] 일반적으로, 화학식 V로 표시되는 하이드라이도 폴리오르가노실록산은 화학식 I로 표시되는 공중합체를 생성하도록 도식 1의 생성물의 펜던트 불포화 기의 몰량에 대하여 등몰량인 양으로 사용된다.

[0068] 상기 반응 도식에 대하여 대안적으로, 할로겐화된 부틸 공중합체가 먼저 불포화 기로 작용화되고 그 후 하이드로실레이션될 경우, 할로겐화된 부틸 공중합체는 하기 화학식 VI로 표시되는 친핵성 작용기를 갖는 폴리실록산과 반응시킬 수 있다:

[0069] [화학식 VI]

[0070] $H-X-R^1-SiI$

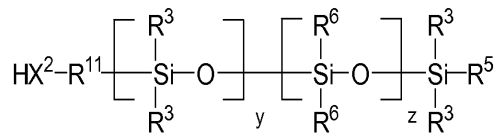
[0071] 상기 식에서,

[0072] R^1 은 공유 결합 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

[0073] SiI 은 폴리다이오르가노실록산이다.

[0074] 일부의 바람직한 실시 형태에서, 할로겐화된 부틸 공중합체는 하기 화학식 VII로 표시되는 친핵성 실란과 반응시킬 수 있다:

[0075] [화학식 VII]



[0076]

[0077] 상기 식에서,

[0078] X^2 는 -O- 또는 $-\text{NR}^{12}-$ (여기서, R^{12} 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임)이며,

[0079] R^{11} 은 하나 이상의 카테나형 에테르 산소 원자를 선택적으로 함유하는 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알킬렌, 예를 들어 알킬렌옥시알킬렌이고;

[0080] R^3 은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

[0081] R^5 는 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이고;

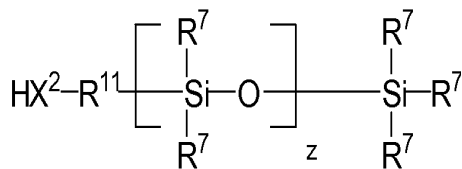
[0082] R^6 은 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이며;

[0083] z 는 0 내지 200; 바람직하게는 1 내지 75이고;

[0084] y 는 3 이상이다.

[0085] 일부의 특히 바람직한 실시 형태에서, 화학식 VII로 표시되는 화합물은 하기 화학식 VIII로 표시되는 화합물로서 선택된다:

[0086] [화학식 VIII]



[0087]

[0088] X^2 는 -O- 또는 $-\text{NR}^{12}-$ (여기서, R^{12} 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임)이며,

[0089] R^{11} 은 하나 이상의 카테나형 에테르 산소 원자를 선택적으로 함유하는 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알킬렌, 예를 들어 알킬렌옥시알킬렌이고;

[0090] 각각의 R^7 은 독립적으로 알킬이며, z 는 10 이상이다.

[0091] 신규한 공중합체는 다양한 탄성중합체에의 첨가제로서 유용하며, 화학식 I로 표시되는 실리콘-작용화된 공중합체, 비작용성 탄성중합체 및 유기 용매를 포함하는 코팅 조성물을 제공할 수 있다. 본 발명의 실리콘-작용화된 공중합체는 비작용성 탄성중합체와의 상용성이 더욱 크며, 감소된 상 분리 경향을 나타낸다.

[0092] 본 공중합체와 배합될 수 있는 유용한 탄성중합체는 고무와, 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리부타다이엔, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 다이엔, 스티렌 고무 공중합체, 아크릴로니트릴, 및 이들의 공중합체 또는 혼합물을 포함하는 열가소성 탄성중합체 둘 모두를 포함한다. 바람직하게는, 탄성중합체는 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무로부터 선택된다. 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무는 일반적으로 폴리이소부틸렌 주쇄 또는 측쇄를 갖는 수지이다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 (공)중합체는 사실상 아이소부틸렌의 단일중합체, 예를 들어 상표명 오파놀(OPPANOL) (바스프 아게(BASF AG)) 및 글리소팔(GLISSOPAL) (바스프 아게)로 입수가능한 폴리(아이소부틸렌) 수지이다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 (공)중합체성 수지는 아이소부틸렌의 공중합체, 예를 들어 아이소부틸렌이 다른 단량체와 공중합된, 합성 고무

를 포함한다. 합성 고무는 주로 아이소부틸렌과 소량의 아이소프렌의 공중합체인 부틸 고무를 포함하며, 예로서 상표명 비스타넥스(VISTANEX) (엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Co.)) 및 JSR 부틸(BUTYL) (저팬 부틸 컴퍼니, 리미티드(Japan Butyl Co., Ltd.))로 입수가 가능한 부틸 고무를 포함한다. 합성 고무에는 주성분인 아이소부틸렌과 n-부텐 또는 부타다이엔의 공중합체가 또한 포함된다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 단일중합체 및 부틸 고무의 혼합물이 사용될 수 있는데, 즉 제1 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 단일중합체를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하거나, 또는 제1 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 단일중합체를 포함한다.

[0093] 비작용화 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무(예를 들어, PIB) 재료는 전형적으로 아민-작용화(예를 들어, PIB) 합성 고무 재료(하기에 추가로 기재됨)보다 사실상 더 높은 분자량을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 비작용화 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무(예를 들어, PIB)의 중량 평균 분자량(M_w)은 35,000 그램/몰 이상, 100,000 그램/몰 이상, 250,000 그램/몰 이상, 500,000 그램/몰 이상, 또는 심지어 1,000,000 그램/몰 이상이다. 중량 평균 분자량은 전형적으로 4,000,000 g/몰 이하이다.

[0094] 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무는 단일중합체, 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 블록 공중합체는 중합체의 주 골격에, 측쇄에, 또는 주 골격 및 측쇄 둘 모두에 폴리아이소부틸렌 섹션(section)을 포함할 수 있다. 폴리아이소부틸렌 재료는 전형적으로, 아이소부틸렌만을 중합시키거나 또는 아이소부틸렌과 추가의 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 아이소프렌을 루이스 산 촉매, 예를 들어 염화알루미늄, 삼염화붕소(공중매로서 사염화티타늄과 함께), 또는 삼불화붕소의 존재 하에서 중합시켜 제조된다.

[0095] 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 고무는 몇몇 제조자로부터 구매가능하다. 단일중합체는, 예를 들어 바스프 코포레이션(BASF Corp.)(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)으로부터 상표명 오파놀(예를 들어, 오파놀 B10, B15, B30, B50, B80, B100, B150, 및 B200)로 구매가능하다. 이들 중합체는 흔히 중량 평균 분자량(M_w)이 약 35,000 내지 4,000,000 그램/몰의 범위이다. 또 다른 전형적인 단일중합체는 유나이티드 케미칼 프로덕츠(United Chemical Products; UCP) (러시아 상트 페테르부르크 소재)로부터 광범위한 분자량으로 구매가능하다. 예를 들어, UCP로부터 상표명 SDG로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량(M_v)이 약 35,000 내지 65,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 에프롤렌(EFROLEN)으로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량(M_v)이 약 480,000 내지 약 4,000,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 JHY로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량이 약 3,000 내지 약 55,000 그램/몰의 범위이다. 이러한 단일중합체는 전형적으로 반응성 이중 결합을 갖지 않는다. 비작용화 (예를 들어, PIB) 합성 고무는 매우 작은 농도의 반응성 이중 결합 또는 이의 중합에 남아 있는 다른 작용기를 가질 수 있음이 이해된다. 그러한 반응성 이중 결합 또는 다른 작용기의 농도는 전형적으로 5 mol%, 4 mol%, 3 mol%, 또는 2 mol% 미만이다. 그러한 올레핀계 불포화체는 또한 전형적으로 자유 라디칼 중합을 통한 공유 결합의 형성을 위해 적합한 작용기가 아니다.

[0096] 배합된 탄성중합체 조성물은 화학식 I로 표시되는 공중합체 0.1 내지 50 중량% 및 비작용성 탄성중합체 50 내지 99.9 중량%를 포함할 수 있다. 화학식 I로 표시되는 공중합체 0.1 내지 30 중량% 및 비작용성 탄성중합체 70 내지 99.9 중량%.

[0097] 대안적으로, 화학식 I로 표시되는 공중합체는 배합된 혼합물의 실록산 함량이 0.01 내지 30 중량%가 되도록 하는 양으로 비작용성 탄성중합체에 첨가될 수 있다.

[0098] 상기 두 성분은 보통 1 내지 50 중량%의 총 고형물의 양으로 적합한 유기 용매 중에서 함께 혼합된다. 유용한 용매는 휘발성 액체 탄화수소 용매, 예를 들어 아이소옥탄, 옥탄, 사이클로헥산, 네오펜탄 등을 포함하며; 이외에도, 휘발성 용매, 예를 들어 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 톨루엔이 사용될 수 있다.

[0099] 실록산-작용성 아이소부틸렌 공중합체, 비작용성 탄성중합체 및 용매를 포함하는 코팅 조성물은 통상적인 코팅 기술을 이용하여 다양한 가요성 및 비가요성 기재를 포함하는 임의의 적합한 기재 상에 코팅될 수 있다. 가요성 기재는 본 명세서에서 통상적으로 테이프 배킹으로 사용되거나 임의의 기타 가요성 재료의 것일 수 있는 임의의 재료로 정의된다. 예에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트(PMMA), 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트라이아세테이트, 및 에틸 셀룰로스 및 같은 가소성 필름이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 발포재(foam) 배킹이 사용될 수 있다. 비가요성 기재의 예에는 금속, 금속화 중합체 필름, 인듐 주석 산화물로 코팅된 유리 및 폴리에스테르, PMMA 플레이트, 폴리카르보네이트 플레이트, 유리, 또는 세라믹 시트 재료가 포함되지만, 이

에 한정되는 것은 아니다. 접착제-코팅된 시트 재료는 라벨류, 테이프류, 간판류, 커버류 및 마킹 인덱스류(marking indices), 디스플레이 구성요소, 터치 패널 등과 같이 접착제 조성물이 이용되는 것으로 통상적으로 알려진 임의의 물품의 형태를 취할 수 있다. 미세복제된(microreplicated) 표면을 갖는 가요성 배킹 재료가 또한 고려된다.

[0100] 코팅 조성물은 스프레이 기술, 그라비어(gravure), 침지(침액) 기술 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 통상적인 코팅 기술에 의해 코팅될 수 있다. 용매 중 고형물 농도는 건조 시에 생성된 코팅의 원하는 성능을 성취하기에 충분하여야 한다. 일반적으로, 고형물은 용매 중에 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%; 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%; 가장 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 농도로 배치된다. 전부의 또는 일부분의 기재가 코팅될 수 있다. 일단 코팅 조성물이 기재 상에 침착되면, 용매는 휘발 제거되어서 코팅된 기재를 제공할 수 있다.

[0101] 화학식 1로 표시되는 공중합체는 탄성중합체와 배합될 때 형상화된 물품을 제조하는 데 또한 사용될 수 있다. (특히, 사출 성형이 이용되는 경우) 제조 공정 동안, 일반적으로 탄성중합체는 주형의 표면에 점착된다. 그 결과, 탄성중합체로부터 제조된 형상화된 물품은 주형으로부터 꺼내질 때 빈번하게 인열되거나 또는 손상된다. 또한, 중합체 내로의 주형 이형체의 혼입은 경화된 조성물의 물리적 특성 (예를 들어, 무니 스코치(Mooney Scorch), 수축성 및 압축 경화성)에 심각한 악영향을 줄 수 있으며, 이는 경화된 조성물의 성공적인 상업적 사용을 제한할 수 있다. 주형 캐비티(cavity) 표면 상에의 중합체의 침착 ("주형 오염"(mold fouling)) 및 주형으로부터의 형상화된 물품의 불량한 이형은 결함의 주요 원인이며, 이는 물품의 폐기(rejection)로 이어진다 (이는 이후 그러한 물품의 제조 비용에 가산된다).

[0102] 본 발명의 형상화된 물품(예를 들어, 섬유, 필름 및 성형품 또는 압출품, 예를 들어 개스킷 시일 및 o-링, 취입 성형품 및 압출 필름)은 예를 들어 작용성 공중합체 및 비작용성 탄성중합체를 블렌딩하거나 또는 달리 균일하게 혼합하고, 예를 들어 작용성 공중합체를 펠렛화된 또는 분말화된 비작용성 탄성중합체와 친밀하게 혼합하고, 상기 혼합물을 공지된 방법에 의해 형상화된 물품, 예를 들어 펠렛, 섬유 또는 필름으로 용융 압출시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 성분들은 그 자체로 혼합될 수 있거나 또는 중합체 중 올리고머의 "마스터배치(masterbatch)" (농축물)의 형태로 혼합될 수 있다. 전형적으로, 마스터배치는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%의 작용성 공중합체를 함유한다. 또한, 작용성 공중합체의 유기 용액을 분말화된 또는 펠렛화된 탄성중합체와 혼합하고, 상기 혼합물을 건조시켜 용매를 제거하고, 그 후 원하는 형상화된 물품으로 용융 및 압출할 수 있다. 대안적으로, 용융된 작용성 공중합체(배합물(들) 또는 마스터배치로서)를 용융된 탄성중합체 스트림 내에 주입하여 블렌드를 형성하고, 그 직후에 원하는 형상화된 물품으로 압출할 수 있다.

[0103] [실시예]

[0104] 약어:

[0105] • PDMS - 폴리다이메틸실록산

[0106] • BPIB - 브롬화된 폴리이소부틸렌 공중합체

[0107]

[표 1]

재료

명칭	제조사	물질
BPIB	랑세스(Lanxess) (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)	랑세스 브로모부틸(Bromobutyl) 2030 - 브롬화된 폴리(아이소부틸렌-코- 아이소프렌), Br 함량: $1.8 \pm 0.2\%$
톨루엔	알파 에이사(Alfa Aesar)	
아세톤	알파 에이사	
촉매	겔레스트(Gelst) (미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)	SIP6830.3 - 백금-다이비닐테트라메틸 실록산 착물 (3-3.5%의 Pt)
PDMS1	겔레스트	MCR-H07 - 모노하이드라이드 말단화된(terminated) PDMS (분자량: 800-900)
PDMS2	겔레스트	MCR-H21 - 모노하이드라이드 말단화된 PDMS (분자량: 4000-5000)
PDMS3	겔레스트	MCR-C18 - 모노 카르비놀 말단화된 PDMS (분자량: 대략 5000)
UDA	시그마 알드리치(Sigma Aldrich)	10-운데센산
DAA	시그마 알드리치	다이알릴 아민
TEA	시그마 알드리치	트라이에틸아민
TBAB	시그마 알드리치	테트라부틸암모늄 브로마이드
호스타판(Hostaphan)(등록상표) 3SAB	미즈비시 폴리에스테르 필름, 인크.(Mitsubishi Polyester Film, Inc.) (미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재)	프라이밍된(primed) 폴리에스테르 필름

[0108]

[0109]

참고예 1 - 중합체 A의 제조

[0110]

환류 응축기, 온도계 및 질소 유입구를 갖춘 3구 둥근 바닥 플라스크 내에 12.2 g의 BPIB, 0.61 g의 UDA, 0.22 g의 TBAB, 및 48.8 g의 톨루엔을 넣었다. 플라스크의 내용물을 실온에서 질소 분위기 하에서 자기 교반 막대로 교반하였다. 일단 모든 성분이 완전히 용해되면, 플라스크를 105℃로 가열하였다. 3시간 후, 반응물을 실온으로 냉각하였다. 상기 용액을 아세톤에 부어서 개질된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 잔류하는 UDA 및 TBAB를 제거하였다. 그 후, 중합체 A (10-운데센산 그래프팅된(grafted) PIB)를 여과하고, 50℃에서 12시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0111]

참고예 2 - 중합체 B의 제조:

[0112]

출발 재료가 14.0 g의 BPIB, 0.37 g의 DAA, 0.48 g의 TEA 및 56 g의 톨루엔이라는 것을 제외하고는 참고예 1에 대한 절차에 따라 중합체를 제조하였다. 상기 재료들을 실온에서 용해시키고, 반응물을 105℃로 3시간 동안 가열하고, 그 후 실온으로 냉각시킨 후, 플라스크의 내용물을 프리트 깔때기(fritted funnel) (5 마이크로미터의 기공 크기)를 통하여 진공 여과하여, 반응 동안 형성된 HBr-TEA 염을 제거하였다. 여과액을 아세톤에 부어서 개질된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 잔류하는 DAA 및 TEA를 제거하였다. 그 후, 중합체 B (다이알릴아민 그래프팅된 PIB)를 여과하고, 50℃에서 12시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0113]

실시예 1

[0114]

환류 응축기, 온도계 및 질소 유입구를 갖춘 3구 둥근 바닥 플라스크 내에 5.0 g의 중합체 A, 2.0 g의 PDMS1, 0.05 g의 촉매 및 20.0 g의 톨루엔을 넣었다. 플라스크의 내용물을 60℃에서 질소 하에서 자기 교반 막대로 교반시켰다. 6시간 후에, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 용액을 아세톤에 부어 PDMS 그래프팅된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 미반응 PDMS 및 촉매를 제거하였다. 그 후, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 50℃에서 12시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS

그래프팅된 PIB 중합체는 3.2 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0115] 실시예 2

[0116] 출발 재료가 10.0 g의 중합체 A, 5.0 g의 PDMS2, 0.067 g의 촉매 및 40 g의 톨루엔이고, 플라스크 내의 반응물을 60℃에서 24시간 동안 질소 하에서 자기 교반 막대로 교반시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 21.1 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0117] 실시예 3

[0118] 출발 재료가 10.0 g의 중합체 A, 5.0 g의 PDMS1, 0.042 g의 촉매 및 40 g의 톨루엔이고, 플라스크의 내용물을 108℃에서 24시간 동안 질소 하에서 자기 교반 막대로 교반시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 28.0 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0119] 실시예 4

[0120] 출발 재료가 10 g의 중합체 B, 5.0 g의 PDMS2, 0.067 g의 촉매 및 40 g의 톨루엔이라는 것을 제외하고는 실시예 2의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 29.5 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0121] 실시예 5 - 중합체 B-2: PDMS 그래프팅된 PIB (그래프팅된 PDMS : 39.8 중량%)

[0122] 출발 재료가 10 g의 중합체 B, 7.5 g의 PDMS2, 0.08 g의 촉매 및 40 g의 톨루엔이고, 플라스크의 내용물을 100℃에서 48시간 동안 질소 하에서 자기 교반 막대로 교반시킨 것을 제외하고는, 실시예 2의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 39.8 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0123] 실시예 6

[0124] 출발 재료가 10 g의 BPIB, 2.5 g의 PDMS3, 0.16 g의 TBAB 및 40 g의 톨루엔이고, 플라스크의 내용물을 110℃에서 4시간 동안 질소 하에서 교반시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 20.0 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0125] 실시예 7

[0126] 출발 재료가 10.0 g의 BPIB, 4.3 g의 PDMS3, 0.27 g의 TBAB 및 40 g의 톨루엔이라는 것을 제외하고는, 실시예 6의 절차에 따라 PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 제조하였다. NMR 분석을 기반으로 하면, PDMS 그래프팅된 PIB 중합체는 29.6 중량%의 PDMS를 함유하였다.

[0127] 실시예 8 내지 실시예 10 및 비교예 C1 내지 비교예 C3 - PDMS 그래프팅된 PIB 중합체를 함유하는 PIB 용액의 제조

[0128] 10% 고형물을 포함하는 용액은 롤러 밀 상의 100 mL 병에서 PIB 단독 또는 PDMS 그래프팅된 PIB를 하룻밤 용해 시킴으로써 표 2에 나타난 조성물을 이용하여 제조하였다. PIB/PDMS 중합체는 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 7로부터의 것이었다.

[0129] [표 2]

예	BPIB (중량%)	PDMS 또는 PDMS/PIB (중량%)	톨루엔 (중량%)	혼합 후 균질성
C1	10%	-	90	투명하고, 균질함
8	6%	실시예 2 (4%)	90	투명하고, 균질함
9	6%	실시예 4 (4%)	90	투명하고, 균질함
10	6%	실시예 7 (4%)	90	투명하고, 균질함

[0130]

[0131] 비교예 C1 및 실시예 8 내지 실시예 10의 용액을 폴리에스테르 필름 (호스타판(등록상표) 3SAB)의 15.2 cm x 63.5 cm 시트의 프라이밍된 면 상에 약 10 밀 (습윤)의 두께로 나이프 코팅하였다. 코팅된 필름을 70℃로 설정된 오븐 내에서 20분 동안 건조시켜, 코팅 두께가 약 1 밀인 테이프를 제공하였다. 마찰 계수(coefficient of

friction)에 대하여 측정하기 전에, 코팅을 24시간 동안 23℃, 50% 상대 습도에서 컨디셔닝하였다.

[0132] 촉각 마찰 시험(tactile friction test)을 이용하여 코팅의 마찰 계수를 결정하였다. 상기 시험을 포스 플레이트(force plate)를 갖춘 다성분 동력계(multicomponent dynamometer) (미니다인(MiniDyn) 9269C)를 이용하여 행하였다. 상기 동력계를 이중 모드 증폭기 (5010B)에 부착시켰다. 이들 기기 둘 모두를 미국 미시간주 노바 이 소재의 키스틀러 인스트루먼트 코퍼레이션(Kistler Instrument Corp.)으로부터 획득하였다. 상기 시험은 측면에 가해진 수직력에 관련된 무단위(unitless) 인자인 동적 마찰 계수(COF), 즉 포스 플레이트의 표면을 따라서 손가락을 드래그할 때의 손가락의 마찰력을 측정하였다. 이 항력은 마찰 계수에 의해 정량화되는 2개의 표면들 (피부와 경화된 코팅) 사이의 마찰력의 관능 평가이다.

[0133] 코팅된 시험 재료의 스트립을 제거가능한 테이프를 이용하여 포스 플레이트의 표면에 부착시켰다. 측정을 위하여 시험 대상의 피부를 준비하기 위하여, 손을 순한 세제로 세척하여 입의 표면 오일을 제거하고, 종이 타월로 건조시켰다. 그 후, 대상의 검지를 시험 표면과 접촉할 검지의 영역을 완전히 덮기에 충분한 탈이온수에 20초 동안 침지시키고, 이어서 흡수성 종이 타월로 건조시켰다.

[0134] 시험 대상의 손가락을 시험 재료의 스트립의 일 단부에, 수직으로부터 약 30도의 각도로 위치시키고, 스트립을 따라서 드래그하여, 힘을 약 0.5 N으로부터 약 10 N까지 증가시킨다. 각각의 패스(pass) 후, 대상의 손가락을 탈이온수에 20초 동안 침지시키고, 다음 패스를 위하여 건조시켰다. 상기 과정을 각각의 시험 스트립에 대하여 약 4분에 걸쳐 8회 반복하였다. 수직 및 수평 방향 힘에 대한 데이터를 각각의 패스에 대하여 기록하고, 표 3에 나타난 1 내지 5 N (1 N, 2 N 등)의 수직력에서의 마찰 계수(COF) 값으로 환산하였다. 각각의 값은 8회 패스의 평균이다.

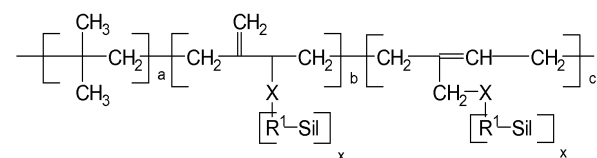
[0135] [표 3]

예	건조 필름 중 실리콘 함량 (중량%)	마찰 계수				
		1 N	2 N	3 N	4 N	5 N
C1	0	3.5 ± 0.5	3.5 ± 0.3	2.4 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.2
8	8	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1
9	12	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
10	12	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1

[0136]

[0137] 본 발명은 하기의 실시 형태를 제공한다:

[0138] 1. 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 포함하는, 조성물:



[0139]

[0140] 상기 식에서,

[0141] a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이며;

[0142] X는 산소 또는 질소이고,;

[0143] R¹은 공유 결합 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

[0144] Si1은 폴리다이알킬실록산이고;

[0145] x는 1 또는 2임.

[0146] 2. 상기 공중합체 중 상기 Si1 기의 중량%는 0.1 중량% 초과 내지 70 중량% 미만인, 실시 형태 1의 조성물.

[0147] 3. X는 산소이고 x는 1이거나, 또는 X는 질소이고 x는 1 또는 2인, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 조성물.

[0148] 4. -X-R¹-은 하기 화학식:

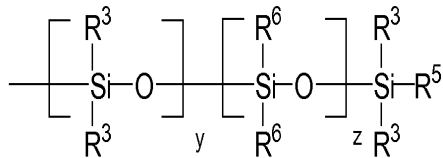
-O-CO-R²- (여기서, R²는 알킬렌임)으로 표시되는 것인, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 조성물

5. R¹은 알킬렌인, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 조성물.

6. R¹은 R¹³-O-R¹⁴-이고, R¹³ 및 R¹⁴는 알킬렌인, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 조성물.

7. Si1은 하기 화학식 I로 표시되는 것인, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R³은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

R⁵는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 -Si(R³)₂R⁵이고;

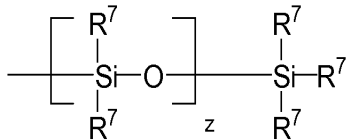
R⁶은 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 -Si(R³)₂R⁵이며;

z는 0 내지 200; 바람직하게는 1 내지 75이고;

y는 3 이상임.

8. Si1은 하기 화학식 II로 표시되는 것인, 실시 형태 7의 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

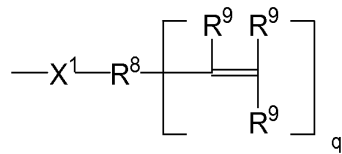
각각의 R⁷은 독립적으로 알킬이며, z는 3 이상임.

9. 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 공중합체를 제조하는 방법으로서, 하이드라이도 폴리다이오르가노실록산에 의한, 펜던트 불포화기를 갖는 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체의 하이드로실레이션(hydrosilation) 단계를 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 공중합체를 제조하는 방법.

10. 펜던트 불포화기를 갖는 상기 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 친핵성 작용기를 갖는 불포화 화합물에 의한, 할로겐화된 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체의 친핵적 치환에 의해 제조되는, 실시 형태 9의 방법.

11. 친핵성 작용기를 갖는 상기 불포화 화합물은 불포화 알코올, 아민 또는 카르복실산인, 실시 형태 10의 방법.

[0169] 12. 상기 친핵성 에틸렌계 불포화 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 실시 형태 10의 방법:

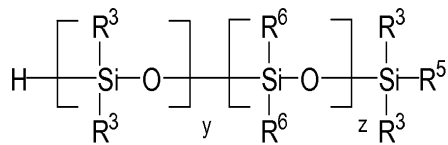


[0170]

[0171] 상기 식에서,

[0172] X^1 은 $-\text{O}-$, $-\text{O}_2\text{C}-$, $-\text{NR}^{10}-$ (여기서, R^{10} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임), 또는 $-\text{R}^8-\text{C}(\text{R}^9)=\text{CR}_2^9$ 이며; R^8 은 다가의 포화 또는 불포화 알킬렌 또는 아릴렌이고, 각각의 R^9 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, R^9 기 중 임의의 두 개의 R^9 은 함께 탄소환식 고리를 형성할 수 있음.

[0173] 13. 상기 하이드라이드 폴리다이오르가노실록산은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 실시 형태 9의 방법:



[0174]

[0175] 상기 식에서,

[0176] R^3 은 각각 독립적으로 알킬 또는 아릴 기이며;

[0177] R^5 는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이고;

[0178] R^6 은 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$ 이며;

[0179] z 는 0 내지 20; 바람직하게는 1 내지 75이고;

[0180] y 는 10 이상이며, 상기 R^5 또는 R^6 기 중 적어도 하나는 H임.

[0181] 14. 실시 형태 1 내지 8 중 어느 하나의 공중합체 및 비작용성 탄성중합체를 포함하는, 코팅 조성물.

[0182] 15. 하기를 포함하는, 실시 형태 14의 코팅 조성물:

[0183] a) 0.1 내지 50 중량%의 상기 공중합체, 및

[0184] b) 50 내지 99.9 중량%의 상기 비작용성 탄성중합체.

[0185] 16. 상기 비작용성 탄성중합체는 폴리아이소부틸렌, 폴리아이소프렌, 폴리부타다이엔, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 다이엔, 스티렌 고무 공중합체, 아크릴로니트릴, 및 이들의 공중합체 또는 혼합물로부터 선택되는, 실시 형태 13 또는 실시 형태 14의 코팅 조성물.