

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 81/00

(45) 공고일자 1990년03월26일
(11) 공고번호 90-001950

(21) 출원번호	특1983-0002601	(65) 공개번호	특1984-0004935
(22) 출원일자	1983년06월11일	(43) 공개일자	1984년10월31일
(30) 우선권 주장	387626 1982년06월11일 미국(US)		
(71) 출원인	치오클 코오포레이숀 제랄드 케이.화이트		
	미합중국, 일리노이스 60606, 시카고, 노오스 왁커 드라이브 110		
(72) 발명자	브루스 이.스트리터		
	미합중국, 펜실베이니아 19067, 모리스비레, 리스 드라이브 144		
	존 에취.맥밀란		
	미합중국, 펜실베이니아 19002, 엠브러, 린코른 드라이브 이스트 2009		
	유게네 알.베르토퍼		
	미합중국, 펜실베이니아 19067, 야드리 스타크 하우스 드라이브 2115		
(74) 대리인	나영환		

심사관 : 정순성 (특허공보 제1812호)

(54) 절연 유리의 봉합제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

절연 유리의 봉합제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 절연 유리의 봉합제(밀폐제, Sealants)로 적합하게 사용되는 티오 에테르로 변형된 중합체 조성물에 관한 것이다.

상기 "절연유리"란 일반적으로 유리판들로 구성된 구조물로서, 그 각면들이 일정한 간격을 이루고 있으므로 각 유리판들 사이의 공간을 형성하여 상기 구조물에 절연성을 부여해 준다. 이것의 가장 일반적인 사용 형태는 2개의 평행한 유리판이 유리판 주변에 위치한 금속 스페이서(Spacer)에 의해 일정간격으로 배열되어 있는 것으로써 상기 유리판 끝부분에 톱니모양의 U형 채널이 형성되어있다. 이 U형 채널의 레그부분(legs)은 유리판의 내부표면 모서리를 구성하고 U형 채널의 밑부분(base)은 스페이서 측면을 구성한다.

통상적으로, 스페이서는 물흡수 물질로 충전된 공동부(hollow member)(예를들어, 분자체)로써 유리판 사이의 밀폐된 대기공간을 건성 상태로 유지시킨다. 이러한 구조물에 있어서, 전술한 U형 채널은 여러가지 용도에 만족스러운 특성들을 갖고 있는 봉합제(일반적으로, 중합체 조성물)로 충전되어 있다. 상기 봉합제는 매우 낮은 수증기 투과(WT)를 가지므로써 습기가 유리판 사이의 건성 공간에 들어오는 것을 방지한다. 습기가 상기 공간에 존재하면 절연도가 감소된다. 또한, 공간에 있는 습기는 유리판들 위에서 응축되어 육안적 또는 심미적 문제점을 야기시킨다. 봉합제가 만족스러운 정도의 낮은 수증기 투과율을 갖지 못하면 공동 스페이서에 있는 물흡수 물질의 능력이 한도를 넘게 습기가 공간에 존재하게 될 것이다.

상기 봉합제는 열적으로 안정해야 하며 유리와 우수한 결합력을 형성하여 표준조건 즉, 태양빛조사, 습기, 온도에 따른 큰 변화하에서 오랫동안 견딜 수 있어야 한다. 더욱이, 봉합제 자체가 유리판 사이의 공간에 유입하는 물질원이 되어서는 안된다.

상기 봉합제를 구성하는 1또는 그 이상의 구성물들이 공간으로 휘발되어 유리판을 흐리게(종종 "화학적흐림(fogging)"으로 언급된다)하기도 한다. 온도가 변화하면 절연유리 구조물에 수축 및 팽창이 일어난다. 그러므로 봉합제는 최소한 100%, 바람직하게는 최소한 200%의 연신율을 가져야 한다. 또한, 상기 봉합제는 종래의 코크(caulk) 및 피터(putty)와의 접촉으로 인한 분해에 내성이 있어야 한다. 현재, 가장 일반적으로 사용되는 절연 유리 봉합제는 폴리설파이드(다황화물)액체 중합체, 선별된 가소제와 실란 같은 유리 접착 촉진물로부터 제조된다.

일반적으로, 폴리 설파이드 형태의 봉합제는 액체 형태로 적용된 후 망간 디옥사이드(이산화망간)갈

은 경화제를 사용 경화된다. 에프, 월슨의 "절연유리 및 봉합제"라는 제하의 미합중국 특허 4,153,594(1979년 5월8일)에는 히드록실 말단을 갖는 폴리부타디엔 예비중합체 및 특정 가소제로부터 제조된 폴리우레탄 봉합제가 기술되어 있다. 씨이, 프리팅의 : 알칸디올 반응 생성물 및 고무상 디올레핀 중합체를 갖는 가소성 합성고무"라는 제하의 미합중국 특허 2,543,844(1951년3월)에는 가소제로써 알칸디올 부타디엔 스티렌 부가물을 사용하여 합성 고무의 점착성을 증가시키고, 경도를 감소시킬 수 있음을 기술하고 있다. 지이.세르니옥의 "유사고무 중합체의 티오 글리콜산 부가물 및 그 제조방법"이라는 제하의 미합중국 특허 제2,589,151호(1952년3월11일)에는 "티오글리콜산"을 사용하여 상기 중합체의 2중 결합을 부분 포화시키므로써 폴리부타디엔의 탄화수소 용매 내성을 개선시켰으며 그렇게 제조된 폴리티오에테르 부가물은 벤젠, 벤젠/이소프로필 알콜, 나프타, 그리고 카본테트라클로라이드에 불용성임을 기술하고 있다.

피이, 와너의 "폴리부타디엔 및 메르캅토 히드록시 화합물로부터 봉합제를 제조하는 방법"이라는 제하의 미합중국 특허 제3,689,450호에(1972년9월5일)는 황 또는 황 공여 화합물로 경화된 메르캅토 히드록시 폴리부타디엔 부가물이 140°F 및 상대습도 50%에서 자외선에 노출될 때 열적으로 안정하다고 기술하고 있다. 한편, 알칸티올을 디엔 중합체에 부가하므로써 열안정성, 용매 내성 그리고 내산화성 같은 화학적 특성은 향상되는 반면 상기 티오 에테르로 변형된 디엔중합체 및 공중합체를 봉합제 조성물로 상품화하려는 시도는 상기 화합물들의 불쾌한 냄새 때문에 실패했다.

본 발명은 다음의 반응 생성물로 구성된 조성물에 관한 것이다.

a) 불포화 중합체 및 탄소원자가 8-20인 알칸티올의 부가반응 생성물, 그리고 b) 경화제 본 발명자들은 알칸티올을 불포화된 중합체 백본(backbone)의 2중 결합에 부가함으로써 열안정성이 상당히 개선되며, 동상 티올-부가화합물과 관련되어 나는 불쾌한 아황산 냄새를 없애고, 또한 불포화 중합체-기재 봉합제의 수증기 투과율을 더 낮추었다.

본 발명의 신규한 봉합제 조성물의 수증기 투과율은 종래 폴리부타디엔 봉합제의 75%이다. 열안정성은 알칸티올 포화가 증가됨에 따라 증가하나, 비용 및 점성도를 고려해 볼때 실제 포화도는 5-30몰%로 제한된다.

상기 "불포화 중합체"란 500-5000의 분자량을 갖는 유기분자로서 최소한 한 개의 탄소 대 탄소 2중 결합을 포함하는 최소한 1개의 단량체로 구성되어 있다. 다양한 불포화 중합체가 본 발명의 화합물 제조에 사용된다.

적합한 중합체는 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌이 해당된다. 즉, 이들 중합체는 그들의 대표적 단량체, 1,3-부타디엔 및 2-메틸-1,3-부타디엔을 유리라디칼 부가중합시켜 제조된다. 히드록실을 말단에 갖는 폴리부타디엔은 펜실베이니아 1910, 필라델피아, 마켓 스트리트 1500에 소재하는 아르크 케미칼 컴퍼니의 아르크® R 45M으로 시판되고 있다. 탄소 원자가 8-20인 알칸티올이 본 발명의 실시예 사용되고 있으며 이들은 직쇄 또는 측쇄 화합물이다. 적합한 화합물로는 n-옥탄티올, n-도데칸티올, tert-도데칸티올, 그리고 에어코산 티올이 있다. 특정 알칸티올의 선택여부가 최종 조성물 즉, 경화된 봉합제 조성물에 상당한 영향을 미친다.

폴리부타디엔 사용시 포화도가 90% 이던것을 메탄티올을 사용하여 최적 포화도인 70%로 유지시켰다. 그러나, 메탄티올, 에탄티올, 그리고 프로판티올같은 저급 알칸티올들은 불쾌한 아황산 냄새를 발산하는 경화절연 유리 봉합제를 제조하게 되므로 상기 냄새 문제를 해결하기 위해서 8-20의 탄소 원자로 구성된 알칸티올이 사용되고 있다. 고급 알칸티올의 또 다른 잇점은 상당히 낮은 수증기 투과율을 부여해 주는 낮은 포화도를 갖게 하며, 경화 조성물의 열적 안전성을 개선시킨다는 점이다.

예를 들어, 아르크® R 45M 폴리부타디엔은 톨루엔 디이소시아네이트로 경화시킨 5몰% 도데칸티올 포화도를 갖으며, 봉합제 두께(cm)당 압력차이(mmHg)당 봉합제 면적(m²)당 24시간 물 0.026g의 침투성을 가지며 공기에서 150°C로 24시간 경과후 미세한 변색만을 나타낼 뿐 탄성은 유지된다. 이것은 톨루엔 디이소시아네이트로 경화되고 0.031의 침투성을 갖고 150°C에서 24시간 동안 공기에 노출된 후 부서지게 쉽고 비탄성적으로 되는 종래의 폴리부타디엔과는 대조적이다.

메르캅토에탄올로 부분 포화(66%)된 폴리부타디엔은 황에 의해 경화된 후 0.048의 침투성을 갖는다. 공기중에 150°C로 24시간 노출시키면 메르캅토 에탄올-변형되고, 황으로 경화시킨 폴리부타디엔은 강광도에 부서지기 쉽게 된다. 알칼티올부가 반응에는 소량의 촉매가 사용된다. 적합한 촉매로는 아조 비스이소부티로니트릴, 벤조일 퍼옥사이드, 아세트 퍼옥사이드, 디-3급-부틸퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 그리고 3급-부틸 히드로 퍼옥사이드가 있다. 상기 티올부가 반응은 약 60-100°C에서 실행되며 산소 부재하에서 반응물을 질소로 피복(blanketing)하므로써 실행된다. 이 티올기는 탄소 대 탄소 2중 결합에 부가되어 티오에테르 결합을 형성한다.

본 발명의 실행에 있어 사용된 경화제의 종류는 그리 중요하지 않다. 경화제(폴리아민, 폴리올, 폴리이소시아네이트, 기타등등)의 선택은 불포화 중합체의 말단 관능기에 좌우된다. 예를 들어, 만일 불포화 중합체의 말단 관능기가 히드록실시 라면 경화제로써 폴리이소시아네이트가 사용된다. 만일, 불포화 중합체가 말단 카르복실기를 갖는다면, 폴리에폭사이드 경화제가 사용된다. 또한, 불포화 중합체가 아민 말단기를 갖는다면 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 무수물이 경화제로 사용된다. 본 발명의 실행에 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제는 분자내에 2개 또는 그 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 화합물이다. 상기 폴리이소시아네이트 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 시클릭 지방족, 아릴, 아릴알킬, 그리고 알카릴 폴리이소시아네이트이다. 사용될 수 있는 지방족 폴리이소시아네이트의 예는 다음과 같다: 에틸렌 디이소시아네이트 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 등등: 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 부틸렌-1,2-디이소시아네이트, 등등 같은 다른 알킬렌 디이소시아네이트: 에틸리렌 디이소시아네이트, 부틸티렌 디이소시아네이트, 등등 같은 알킬리렌 디이소시아네이트: 시클로 펜틸렌-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트 비스(시클로헥실) 메탄, 등등 같은 시클로 알킬렌디이소시아네이트: p-페닐렌-2,2'-비스(에틸 이소시아네이트): p-페닐렌-4,4'-비스(부틸

이소시아네이트): m-페닐렌-2,2'-비스(에틸 이소시아네이트): 1,4-나프탈렌-2,2'-비스(에틸 이소시아네이트): 4,4'-디페닐렌-2,2'-비스(에틸 이소시아네이트): 트리스(2,2',2''-에틸 이소시아네이트 벤젠): 5-클로로페닐렌-1,3-비스(프로필-3-이소시아네이트): 5-메톡시-페닐렌-1,3-비스(프로필-3-이소시아네이트): 5-시아노페닐렌-1,3-비스(프로필-3-이소시아네이트): 그리고 5-페닐 페닐렌-1,3-비스(프로필-3-이소시아네이트).

또한, 사용될 수 있는 방향족 폴리이소시아네이트들의 예는 다음과 같다: 톨루엔 디이소시아네이트: m-페닐렌 디이소시아네이트: p-페닐렌 디이소시아네이트: 1-메틸-2,4-페닐렌 디이소시아네이트: 나프틸렌-1,4-디이소시아네이트: 디페닐렌-4,4'-디이소시아네이트: 크실리렌-1,4-디이소시아네이트: 크실리렌-1,3-디이소시아네이트: 그리고 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트.

본 발명의 실행에 사용되는 폴리 에폭사이드 경화제는 분자내에 2개 또는 그 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물이다. 적합한 폴리 에폭사이드로는 1,3-부타디엔 디에폭사이드, 1,4-부타디올 디글리시딜에테르, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 그리고 1,2,5,6-디에폭시 시클로옥탄이 있다. 무수물(안히드ريد) 경화제는 시클릭 안히드ريد이다. 적합한 무수물들은 다음과 같다: 무수부탄디옥산(무수호박산), 무수메틸부탄디옥산, 무수2-도데센-1-일부탄디옥산, 무수펜텐디옥산(무수글루타르산), 무수3-메틸펜탄 디옥산, 무수-3-에틸-3-메틸펜탄디옥산, 무수3,3-디메틸펜탄디옥산, 무수2,2-디메틸펜탄디옥산, 무수2-페닐 펜탄디옥산, 무수 1,2-벤젠디카르복실산(무수프탈산), 무수2,3-피리딘디 카르복실산, 무수 1,8-나프탈렌디 카르복실산, 무수2-부텐디옥산(무수말레인산) 무수2,3-디메틸-2-부텐디옥산, 그리고 무수 2-에틸-2-부텐디옥산.

또한, 디안히드ريد(Dianhydrides)도 무수물 경화제로 사용된다. 적합한 디안히드ريد은 1,2,3,4-벤젠 테트라카르복실산 디안히드ريد, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 디안히드ريد, 그리고 1,4,5,8-나프탈렌 테트라 카르복실산 디안히드ريد이다.

본 발명의 실행에 사용되는 폴리 아민 경화제는 분자내에 2분자 또는 그 이상의 1급 아민기를 함유하는 화합물이다. 적합한 폴리 아민 경화제로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌 디아민, 그리고 비스(p-아미노시클로헥산)메탄이 있다. 티오에테르를 부가한 중합체의 경화는 부가물과 경화제를 완전히 혼합하여, 얻어진 조성물을 80-150°C에 방치하여 이룩된다. 경화에 요구되는 시간은 특정 제제, 특히 사용된 경화 촉매제에 의존한다. 일반적인 첨가제들은 절연 유리 봉합제 제제에 투입되어 최적 능력의 봉합제를 완성시킨다. 상기 첨가제로는 가소제, 유리점착 촉진제, 산화방지제, 강화충진제, 염료 및 안료가 있다. 적합한 가소제로는 저취발성 프탈레이트 가소제 및 염소 처리된 탄화수소가 있다.

한편, 적합한 프탈레이트는 벤질프탈레이트 및 알킬 벤젠 프탈레이트이고, 적합한 염소 처리된 탄화수소 가소제는 파라핀 또는 탄소 원자가 16-20인 α -올레핀 및 그들의 혼합물으로써 52-58중량% 염소의 최종 염소함량으로 염소 처리된 것이다. 적합한 유리 점착 촉진제는 감마-글리시톡시프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노프로필 트리에톡시실란, n-비스(베타-히드록시에틸)감마-아미노프로필 트리에톡시실란, N-베타(아미노에틸)감마-아미노프로필 트리에톡시실란 같은 오르가노알콕시 실란이다.

이들은 총조성물 중량을 기준해 볼때 0.4-4중량%로 봉합제 제제내에 투입된다. 감마 메르캅토 프로필 트리에톡시실란은 유니온 카바이드사의 A-189라는 제품명으로 시판되고 있다. 충전제로는 카본 블랙, 실리카, 활석, 칼슘카보네이트, 칼슘 옥사이드, 티타늄디옥사이드, 아연 설��파이드, 칼슘실리케이트, 그리고 수화 알루미늄이 있다. 이러한 충전제들은 총조성물 중량에 대해 2-70중량%로 봉합제 제제내에 투입된다, 경화 촉매제는 총제제의 중량에 대해 0.5-1.5%로 절연유리 봉합제 제제내에 투입된다. 한편, 이 촉매제의 양은 절연 유리 봉합제 제제가 바람직한 작업 수명을(work life)갖도록 하기 위해 조절된다. 상기 "작업 수명"은 제제의 모든 성분이 혼합되기 시작하여 제제가 고체 덩어리로 경화되어 더 이상 작업이 행해지지 않을 때까지의 시간을 뜻한다. 적합한 경화 촉매제로는 트리에틸아민, 디에틸메틸아민, 에틸디메틸아민, 모르포린, 피페라진, N-에틸모르포린 같은 3차 아민이 있다. 또한, 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴디라우레이트, 주석 올리에이트 주석 옥도에이트 납 옥도에이트 같은 유기 금속 경화 촉매제도 사용된다. 절연 창문 유리 봉합제 조성물의 사전 경화를 방지하기 위해 티오 에테르로 변형된 중합체 및 경화제는 따로따로 패키지(package)되어, 적용 직전에 바로 혼합된다. 이소시아네이트를 말단에 갖는 본 발명의 티오에테르부가 중합체를 사용한 절연 유리 봉합제 제제의 두 개 패키지는 다음과 같다.

패키지 "A"	중량 퍼센트
폴루엔디이소시아메이트를 말단에 가지며 n-도데칸티올을 사용해 5몰%로 포화시킨 폴리부타디엔	34.5
에섹스 클레이(백토)(충진제)	34.5
염소처리된 탄화수소 가스제(Unichlor 5722)	7.0
패키지 "B"	
리신올레이트 폴리올(POLYCIN [®] 53)	4.8
디부틸린 디라우레이트(촉매)	1.2
CaCO ₃ (충진제)	13.9
CaO(충진제)	1.7
카본블랙(충진제)	0.35
감마메르캅토 프로필 트리메톡시실란(유리 접착 촉진제)	0.1
염소 처리된 탄화수소 가스제	1.7
	99.75

다음 실시예는 본 발명의 실행 및 잇점을 설명한 것으로 본 발명의 영역을 제한한 것이 아니다. 모든 퍼센트는 별도의 설명이 없는 한 조성물의 총 중량에 의한다. 하기에 보고된 수증기 침투성 시험 결과를 산출하기 위해 이용된 시험법에 있어서, 물을 문제의 조성물 경화 시이트로 피복시킨 접시에 채우고 ASTM E96-66법 b에 기술한 바와 같이 끝을 봉합하여 과량의 무수 칼슘 클로라이드가 들어있는 데시케이터(dessicator)에 넣는다. 상기 시험실(dhambor)의 온도는 70°F(21.1°C)로 유지한다. 상기 접시를 데시케이터에서 제거하여 하루마다 평량한다. 중량 손실은 수증기 투과율, 침투, 그리고 시이트의 침투성을 계산하는데 사용된다.

ASTM E 96-66에 의해 정의된 바와 같이 "수증기 투과율(WVT)"은 정상 조건하에서 또는 규정된 조건하에서 단위 면적을 통하여 시험물질시이트의 평행한 표면에 대한 수증기 흐름의 표준 시간율이다. 허용되고 있는 WVT 단위는 1g/24시간 m²이다. "수증기 침투성"은 시험 접시내부와 데시케이터 내부간의 증기압차이에 대한 시험 물질의 WVT 비율로써 정의된다. 허용된 침투성의 단위는 미터법에 의한 침투 또는 1g/24시간 m²-mmHg이다. "수증기 침투성"은 시험 물질의 침투 및 침투 두께의 곱으로 정의된다. 허용된 침투성의 단위는 미터법에 의한 침투(cm) 또는 1g/24시간-m²-mmHg cm이다.

[실시예 1]

폴리부타디엔에 대한 메탄티올부가

히드록실을 말단에 갖는 폴리부타디엔 27g(0.5몰) 및 벤조일 퍼록사이드 0.25g을 온도계 및 드라이아이스/아세톤 용축기가 설치된 250ml의 3구 플라스크 중에 들어 있는 톨루엔 50밀리미터에 용해시켰다. 메탄티올 25g을 0°C로 냉각시켰다. 이중 12.5g을 반응 혼합물의 온도 50-56°C를 유지하면서 3시간 동안 상기 반응 혼합물에 가한다.

상기 반응은 하룻밤동안 방치했다. 다음날 아침 벤조일 퍼록사이드 0.25g을 상기 반응 혼합물에 더 가했다. 나머지 메탄티올은 2시간에 걸쳐 반응 혼합물에 가해졌다. 반응 혼합물은 2시간동안 더 환류 상태(45-47°C)로 방치되었다. 톨루엔 및 과량의 메탄티올을 반응 혼합물의 온도가 100°C에 이를 때까지 대기압에서 증류 제거시켰다. 반응 혼합물의 온도가 114°C에 이를 때까지 진공 증류를 계속 하였다. 수산화나트륨 및 클로락스 방취관이 얻어진 생성물에서 발산되는 불쾌한 아황산 냄새를 제거하는데 이용되었다. 생성물 수율은 29.0g, 황분석치는 5.47%, 포화도는 10.1%이었다.

[실시예 2]

폴리부타디엔에 대한 N-부탄티올 부가

히드록실을 말단에 갖는 폴리부타디엔 121g(2.24몰) 및 아조비스 이소부티로니트릴 2.5g(0.015몰)을 온도계 및 교반기가 설치된 1리터 용량의 3구 플라스크 내에서 톨루엔 200ml에 용해시켰다.

상기 용액은 질소대기하에서 75-80°C로 가열하고 티올 부가하에 계속 혼합되었다. n-부틸 메르캅탄 100g(1.11몰)을 5시간에 걸쳐 상기 반응 혼합물에 가했다. 3시간째에 촉매 1g이 부가되었고, 5시간째에 촉매 1/2g이 부가되었다. 티올 부가가 완결된 후 반응 혼합물의 온도는 대략 2시간 동안 75-80°C로 유지시켰다. 톨루엔 및 미반응 티올은 진공제거기로 제거되었다. 아황산 냄새를 발산하는 생성물은 약간의 납 디옥사이드 분말을 첨가함으로써 다소 감소되었다. 수율은 178g(80.5%), 포화도는 대략 28%, 황분석치는 대략 11.31%였다.

[실시예 3]

포화도 20%를 얻기 위한 폴리부타디엔에 대한 N-도데칸티올 부가

폴리부타디엔 230.5g(4.27몰) 및 아조비스 이소부티로니트릴 8.0g을 교반기 및 온도계가 설치된 1리터 용량의 3구 플라스크내에서 톨루엔 150ml에 용해시켰다. 상기 용액을 질소 대기하에서 90-95°C로 가열하였고 티올 부가하에 계속 혼합하였다. n-도데칸티올 173.0g(0.85몰)을 4시간에 걸쳐 상기 반응 혼합물에 가했다. 촉매 1g을 1시간 간격으로 가했다. 티올부가가 완결되자마자 하룻밤 가열을 정

지하였다. 다음날 아침 가열을 개시하여 2시간 및 4시간째에 1g의 촉매를 각각 더 부가하면서 7시간 동안 더 가열시켰다. 용매는 80℃에서 진공 제거기로 제거되었다. 생성물 수율은 396g(98%)이었다. 생성물은 바람직한 점성도 및 최소의 아황산 냄새를 발산했다. 티올 분석치는 0.76%, 포화도는 18%이었다.

[실시예 4]

포화도 10%를 얻기 위한 폴리부타디엔에 대한 N-도데칸티올 부가

폴리부타디엔 234g(4.33몰) 및 아조비스이소부틸로니트릴 110g(0.067몰)을 온도계 및 교반기가 설치된 1리터 용량의 3구 플라스크 내에서 톨루엔 200ml 중에 용해시켰다. 실시예 3의 과정을 이용해서 n-도데칸티올 89g(0.44몰)을 6시간에 걸쳐 반응 혼합물에 서서히 가했다. 7시간 동안 더 온도를 95℃로 유지시켰다. 톨루엔은 진공 제거기로 제거하였다. 생성물 수율은 321.5g(96.3%)이었다. 이 생성물은 아황산 냄새가 거의 발산되지 않았다. 티올 분석치는 0.01%, 황분석치는 4.24%, 포화도는 10.0%이었다.

[실시예 5]

포화도 5%를 얻기 위한 폴리부타디엔에 대한 N-도데칸티올 부가

폴리부타디엔 300g(5.56몰) 및 아조비스이소부틸로니트릴 9g을 온도계 및 교반기가 설치된 1리터 용량의 3구 플라스크 내에서 톨루엔 200ml에 용해시켰다.

실시예 3의 과정을 이용해서 n-도데칸티올 56g(0.278몰)을 4시간에 걸쳐 반응 혼합물에 가했다. 다시 2시간 동안 온도를 90℃로 유지시켰다. 톨루엔은 진공 제거기로 제거시켰다. 생성물 수율은 355g(99.9%)이었다. 생성물은 아황산 냄새가 거의 발산되지 않았다. 티올 분석치는 0.02%, 황분석치는 2.50%, 포화도는 5.0%이었다.

[실시예 6]

톨루엔 디이소시아네이트에 의한 N-부탄티올 폴리부타디엔 부가물의 경화

실시예 2에서 제조된 부가물 60.7g을 100℃ 오븐에서 대위 점성도를 감소시키고 톨루엔 디이소시아네이트 2.85g과 혼합한 후 너비 6인치, 길이 6인치인 사이트 주형에 쏟아 넣었다. 혼합물은 대략 80℃의 진공하에서 탈기체시켰다. 경화시 혼합물의 거품을 모두 제거하기가 어려웠다. 상기 주형을 4시간 동안 100℃ 오븐에 경화를 완결했다.

제조된 봉합제는 약한 냄새를 지녔으며 쇼어(shore) A 경도가 22, 연신율이 이었다. 경화된 봉합제 샘플을 조심스럽게 평량하여 24시간 동안 150℃의 오븐에 방치시켰다. 상기 샘플은 0.07g이 손실되었는데, 이는 0.93%의 중량 손실에 상응한다. 샘플은 연황색이며 부서지지 않았다. 쇼어 A 경도는 대략 40이며 샘플은 여전히 아황산 냄새를 발산했다.

[실시예 7]

톨루엔 디이소시아네이트에 의한 포화도 20%인 N-도데칸티올 폴리부타디엔 부가물의 경화

실시예 3에서 제조된 부가물 10.45g을 톨루엔 디이소시아네이트 0.39g과 혼합하여 너비 2인치, 길이 2인치인 사이트 주형에 넣어 100℃에서 경화시켰다. 대략 100℃에서 36시간 동안의 경화가 필요했다. 제조된 봉합제의 쇼어 A 경도는 15였으며, 경화된 샘플은 아황산 냄새가 없었다.

경화된 샘플 2개를 조심스럽게 평량하여 24시간 동안 150℃의 오븐에 방치시켰다. 평균 중량 손실은 0.14g이었고 이는 중량 손실을 1.97%에 해당된다. 샘플은 암갈색을 나타냈으나 부서지지 않았다. 또한 쇼어 A 경도는 37이었다.

[실시예 8]

톨루엔 디이소시아네이트에 의한 포화도가 10%인 N-도데칸티올 폴리부타디엔 부가물의 경화

실시예 4에서 제조된 부가물 51.87g을 톨루엔 디이소시아네이트 2.52g과 혼합하여 너비 6인치, 길이 6인치인 사이트 주형에 넣어 가스 제거하에 100℃에서 경화시켰다. 거품을 모두 제거함으로써 경화가 급속히 진행되었다. 대략 2시간의 경화가 필요했다. 제조된 봉합제는 매우 약한 아황산 냄새조차도 발산되지 않았으며 쇼어 A 강도가 20, 연신율은 대략 100이었다. 경화된 봉합제 샘플을 조심스럽게 평량하여 150℃의 오븐에서 24시간 동안 방치시켰다.

상기 샘플은 0.11g이 손실되어 1.2g의 중량 손실이 있었으며 약간의 황색을 나타냈으나 부서지지는 않았다. 또한 쇼어 A 경도는 45이었다.

[실시예 9]

톨루엔 디이소시아네이트에 의한 포화도가 5%인 N-도데칸티올 폴리부타디엔 부가물의 경화

실시예 5에서 제조된 부가물 44.25g을 톨루엔 디이소시아네이트 2.38g과 혼합하여 너비 6인치, 길이 6인치인 사이트 주형에 넣어 가스 제거하에 100℃에서 경화시켰다. 대략 시간의 경화가 필요했다. 제조된 봉합제는 쇼어 A 경도가 22이었고 연신율은 대략 150%이었으며 아황산 냄새가 없었다. 경화된 봉합제 샘플은 조심스럽게 평량한 후 150℃의 오븐에 24시간 동안 방치시켰다.

상기 샘플은 0.04g이 손실되어 0.6%의 중량 손실이 나타났고 황색을 나타내며 부서지지는 않았다. 쇼어 A 경도는 대략 40이었다.

실시예 6에서 실시예 9에 의한 경화된 봉합제 제제의 열안정도가 하기 표 1에 나타나있다. 앞에 표시한 값은 열안정도 시험전의 값이며, 괄호안의 값은 봉합제를 150℃에서 24시간 동안 노출시킨 후에

산출된 값이다.

[표 1]

융합제	쇼어 A 정도	전신율	% 중량변화
폴리부타디엔	35 (45)	100 (10미만)	+0.7
N-부탄티올	22 (40)	100 (50)	-0.93
부가물 (28%)			
N-도데칸티올			
부가물			
18%	15 (37)	100 (50)	-1.97
10%	20 (45)	100 (50)	-1.2
5%	22 (40)	150 (50)	-0.6

[실시에 10]

수증기 투과율 측정

실시에 6에서 실시예 9에 의해 제조된 제제들을 폴리부타디엔 대조용과 함께 WVT특성을 평가했다.

[표 2]

제제	WVT	침투	침투성
폴리부타디엔	3.38	0.156	0.031
대조용			
N-도데칸티올			
부가물			
18%포화	2.70	0.121	0.015
10%포화	2.53	0.116	0.023
5%포화	3.72	0.170	0.026

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리부타디엔 불포화 중합체와 탄소수 8-20의 알칸티올의 부가반응 생성물과 (b) 폴리아민, 폴리올, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 및 안히드ريد중에서 선택된 경화제의 반응 생성물로 구성되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불포화 중합체는 말단에 히드록실기를 갖으며, 상기 경화제는 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 에틸렌 디아소시아네이트, 테트라 메틸렌디아소시아네이트, 헥사메틸렌 디아소시아네이트, 톨루엔 디아소시아네이트, m-페닐렌 디아소시아네이트, p-페닐렌 디아소시아네이트, 4,4'-디페닐렌메탄디아소시아네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 불포화 중합체는 말단에 카르복실기를 갖으며 경화제는 폴리에폭사이드인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리에폭사이드 경화제는 1,3-부타디엔 디에폭사이드, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,2,7,8-디에폭시 옥탄, 1,2,5,6-디에폭시시클로옥탄 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 불포화 중합체는 말단에 아민기를 갖으며, 상기 경화제는 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 경화제는 에틸렌 디아소시아네이트, 테트라메틸렌디아소시

아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소아시네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 불포화 중합체는 말단에 아민기를 갖고며 상기 경화제는 폴리에폭사이드인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리에폭사이드 경화제는 1,3-부타디엔 디에폭사이드, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 1,2,5,6-디에폭시시클로옥탄 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 불포화 중합체는 말단에 아민기를 갖고며 경화제는 시클릭 안히드리드인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 시클릭 안히드리드는 무수부탄디오산, 무수펜탄디오산, 무수 1,2-벤젠디카르복실산, 무수2-부텐디오산, 무수메틸부탄디오산, 무수2-페닐 펜탄디오산 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 알킨티올은 n-옥탄티올, n-도데칸티올, t-도데칸티올, 에이코산티올에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

봉합제 조성물로 제1항의 조성물로부터 제조된 절연 유리제품.