

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 101/10 (2006.01)  
C08K 3/16 (2006.01)  
C08K 3/18 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0041248  
(43) 공개일자 2006년05월11일

(21) 출원번호 10-2006-7001243

(22) 출원일자 2006년01월18일

번역문 제출일자 2006년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/010549

(87) 국제공개번호 WO 2005/007751

국제출원일자 2004년07월16일

국제공개일자 2005년01월27일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00277042 2003년07월18일 일본(JP)

(71) 출원인 고니시 가부시킴가이샤  
일본국 오사카후 오사카시 추오쿠 도쇼마치 1초메 6방 10고

(72) 발명자 모리 시게키  
일본국 오사카후 오사카시 츄루미쿠 츄루미 4초메 7방 9고 고니시가부  
시킴가이샤 오사카연구소 내  
노무라 유키히로  
일본국 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 니시보리 5초메 3방 35고고니  
시 가부시킴가이샤 우라와연구소 내  
이요 카즈히로  
일본국 오사카후 오사카시 츄루미쿠 츄루미 4초메 7방 9고 고니시가부  
시킴가이샤 오사카연구소 내  
사토오 신이치  
일본국 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 니시보리 5초메 3방 35고고니  
시 가부시킴가이샤 우라와연구소 내

(74) 대리인 윤동열

심사청구 : 있음

(54) 경화성 수지 조성물 및 상온 경화 접착제

요약

함(습)규소 특성기를 분자 내에 가지는 경화성 수지와, 경화촉매로서 할로젠화 금속 및 할로젠화 붕소로 이루어지는 군(群)에서 선택되는 루이스산 또는 루이스산의 착체(錯體)를 함유하며, 상온에서 속경화(速硬化)하는 습기 경화형의 경화성 수지 조성물을 개시한다. 함규소 특성기는 식:  $-SiX^1X^2X^3$  또는  $-SiR^1X^1X^2$ (식 중,  $X^1, X^2, X^3$ 은 가수분해성 기이며, 동일해도 달라도 좋고,  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 비치환의 유기기를 나타냄)로 나타나며, 함규소 특성기가 -

$\text{SiR}^1\text{X}^1\text{X}^2$ 인 경우는, 경화성 수지는 또한 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환 요소 결합, 치환 티오요소 결합, 아마이드 결합, 실피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 또는 제3급 아미노기인 극성요소(極性要素)를 분자 내에 가진다. 경화성 수지와 경화촉매를 별체로 해서 2제형 접착제에 구성 가능하다.

## 색인어

경화성 수지 조성물, 경화성 접착제, 경화촉매

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 상온에 있어서 분위기 중의 습분(濕分)에 의해서 경화성 수지 조성물 및 그것을 함유하는 습기 경화형 접착제 조성물에 관하고, 보다 상세하게는 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지에 특정의 경화촉매를 배합하는 것에 의해서 경화 속도가 현격하게 개선되며, 극히 단시간으로 경화하는 것이 가능한 경화성 수지 조성물 및 그것을 함유하는 습기 경화형 접착제 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

접착/결합 형성에 사용되는 경화성 수지에는 여러 가지의 것이 있으며, 그 경화형태도 수지의 분자구성에 의해서 반응/경화하는 것 등, 각 경화형태의 것이 용도에 따라서 분류된다. 일반적인 접착제나 실링재는 상온에서 경화하는 경화성 수지를 이용하는 것이며, 사용시에 경화반응이 개시되게끔 수지의 제공형태나 사용방법이 고안된다. 예를 들면, 습기 경화형 수지는 밀봉용기에서 주위에서 차단된 상태로 제공되어 분위기와 접촉에 의해 경화반응이 진행되고, 성분끼리의 접착에 의해 용이하게 경화반응이 진행되는 것은 성분끼리가 분리되게끔 이액형으로 구성해 제공된다.

분자 내에 가수분해성 실릴기 등의 함규소 특성기를 가지는 수지는 분위기 중의 습기와 반응에 의한 경화의 관점에서 습기경화성 수지로서의 이용이 연구되고 있다.

예를 들면, 일본국 특허공개 평11-1635호 공보에는 습기경화성 분체 도료용의 경화성 수지로서 가수분해성 실릴기를 가지는 수지를 이용하는 것이 개시되어 있다. 이 분체 도료는 가열에 의해 가수분해 반응을 촉진하는 열잠재성 촉매를 함유하고, 분체형상의 경화성 수지가 가열에 의해 용융하는 동시에 경화해 도막이 형성된다. 따라서 상온에서는 반응하지 않고, 안정하게 보존된다. 또한 상기와 동일한 메카니즘을 응용한 슬러쉬(slush) 성형재료가 일본국 특허공개 평11-228838호 공보에 개시된다. 이 문헌에서는 표면을 가수분해성 실란 화합물로 처리한 분말형상 열가소성 폴리우레탄 수지와, 일정한 온도로 실릴기의 가수분해 반응을 촉진하는 열잠재성 촉매와를 함유하는 수지 조성물을 가열한 금형으로 형성하고, 분체의 용융 및 습기에 의한 표면 가교가 진행된다.

한편, 상온에서 경화하는 접착제나 실링재의 경화성 수지로서 가수분해성 실릴기를 가지는 수지를 사용하는 것도 시도되고 있다. 이 경우, 경화성 수지는 상온에서 액상이며, 분위기 중의 습분에 의한 가수분해 반응이 촉매에 의해서 촉진되어 수지가 경화한다.

이와 같은 상온 경화형의 용도에 있어서 가수분해성 실릴기 등의 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지를 사용할 경우의 경화 촉매로서 종래 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세테이트 등의 유기주석 화합물이 범용되고 있고, 특히 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지로서 특허 제3030020호 공보에 기재하는 바와 같이 실릴화 우레탄계 수지를 사용한 경우에는, 유기주석 화합물을 배합함으로써 경화속도가 비교적 빠른 경화성 수지 조성물을 얻는 것이 가능하다.

상기의 유기주석 화합물 이외에는 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지의 경화 촉매로서 유기산 및 아민 화합물이 잘 알려져 있고 있다.

상기와 같은 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지를 사용한 종래의 접착제 및 실링재는 경화속도가 느리고, 보다 빠르게 경화하는 것이 요망되고 있는 시장의 요구에 답하기 위해서 경화속도를 높이는 개선이 시도되고 있다.

그러나 경화속도를 높이기 위해서 경화촉매인 유기주석 화합물을 다량으로 배합하면, 저장 안정성이 저하하거나, 중금속인 주석 화합물의 함유량이 증가하기 때문에 위험성, 유해성이 높아지거나 하는 다른 문제가 생긴다. 또한 폴리우레탄계

혹은 폴리에스테르계 등의 가수분해성기를 함유하는 플라스틱에 대한 접착제 또는 실링재로서 사용할 경우, 경화성 수지에 배합된 유기주석 화합물이 플라스틱을 열화시키게 하는 우려가 있기 때문에 유기주석 화합물 등을 다량으로 배합하는 것은 문제가 된다.

또한 경화촉매로서 유기산이나 아민 화합물을 사용했을 경우도 합규소 특성기를 가지는 경화성 수지의 경화속도는 늦다. 이 때문에 유기산이나 아민 화합물은 조촉매로서 사용되고 있는 것이 실정이다.

본 발명은 상기의 과제를 해결하고, 합규소 특성기를 가지는 경화성 수지를 사용해 상온에서 습분에 의해 해결하고, 합규소 특성기를 가지는 경화성 수지를 사용해 상온에서 습분에 의해 경화하고, 그 경화속도가 극히 빠른 경화성 수지 조성물, 및 그것을 함유하는 습기 경화형 접착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 상세한 설명

상기의 목적을 달성하기 위해서 본 발명의 1일 형태에 의하면 경화성 수지 조성물은 식:  $-SiX^1X^2X^3$  (식 중,  $X^1, X^2, X^3$ 은 가수분해성 기이며, 동일이라도 달라 있어도 좋음)으로 나타내는 합규소 특성기를 분자 내에 가지는 경화성 수지와, 할로겐 금속 화합물 및 할로겐화 붕소 화합물에서 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체를 함유한다.

또한 본 발명의 다른 형태에 의하면, 경화성 수지 조성물은 식:  $-SiR^1X^1X^2$  (식 중,  $X^1, X^2$ 은 가수분해성 기이며, 동일이라도 달라 있어도 좋다.  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 비치환의 유기기를 나타냄)로 나타내는 합규소 특성기와, 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환티오요소 결합, 아마이드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 극성 요소를 분자 내에 가지는 경화성 수지 및 할로겐 금속화합물 및 할로겐화 붕소 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체를 함유한다.

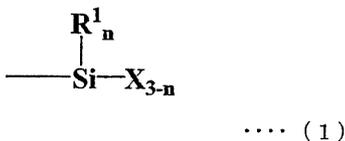
상기 경화성 수지 조성물은 분위기 중의 습기 등의 습분과의 접촉에 의해 상온에서 속경화(速硬化)한다.

나아가 본 발명의 1형태에 의하면, 상온 경화성 접착제는 식:  $-SiX^1X^2X^3$  (식 중,  $X^1, X^2, X^3$ 은 가수분해성기이며, 동일이라도 달라 있어도 좋음)으로 나타내는 합규소 특성기를 분자 내에 가지는 경화성 수지와, 할로겐화 금속화합물 및 할로겐화 붕소 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체를 가진다.

상기 상온 경화성 접착제는 사용시에 혼합되는 2제로 이루어지며, 상기 경화성 수지와, 상기 루이스산 또는 루이스산의 착체가 별체로서 상기 2제의 각각에 배치되어 있게끔 구성할 수 있다.

### 실시예

관능기(X)(X는 가수분해성기)가 규소에 직접 결합한 합규소 특성기(하기 식(1) 참조)를 가지는 경화성 수지를 상온에서 경화시키는 접착제나 실링재로서 사용할 경우, 용제를 사용하지 않고 접착면 또는 밀봉면으로 균일하게 도포 가능하기 위해서는 상온에서 액상, 즉 유동성 또는 변형성을 가지는 경화성 수지가 사용된다. 이때, 경화성 수지의 경화속도를 높이기 위해서는 합규소 특성기의 반응성이나, 합규소 특성기의 가수분해 반응을 촉진하는 촉매에 대해서 검토할 필요가 있다.



(단, 식(1) 중, X는 가수분해성기를,  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 비치환의 유기기를, n은 0, 1 또는 2를, 각각 나타냄)

본 발명자들은 상온에서의 경화 속도를 높이기 위해서 합규소 특성기를 가지는 상온에서 액상의 경화성 수지에 경화촉매로서 여러 가지의 물질을 배합해 그 유효성을 검토한 결과, 일정의 조건을 만족할 경우에, 특정의 루이스산 및 그 착체가 경화촉매로서 유효하며, 액상의 경화성 수지에 상온에서 작용해 극히 빨리 경화시키는 것임을 발견하였다. 루이스산 화합물은 가열경화성의 에폭시 수지의 경화촉매로서 저명하다(예를 들면, 일본국 특허공개 평2-251274호 공보, 특허공개 평

2-228376호 공보 참조)가, 상기 식(1)에 있어서 n이 1 이상인 경우, 즉, 합규소 특성기의 가수분해성기가 2개(2관능성) 이하인 경우에는 촉매에 의한 반응촉진은 거의 보이지 않고, 액상의 경화성 수지는 극히 경화하기 어렵다. 그러나 n이 0의 경우, 즉 가수분해성기가 3개(3관능성)의 경우에 대해서만 특정의 루이스산 또는 그 착체가 경화촉매로서 극히 유효하게 기능하고, 액상의 경화성 수지는 단시간에 경화한다. 2관능성의 합규소 특성기를 가지는 수지에 비해서 3관능성의 합규소 특성기를 가지는 수지 쪽이 빨리 경화하는 경향이 있는 것은 공지이지만, 특정의 루이스산 또는 그 착체를 촉매로 하는 경우는 상술의 경향과는 명백하게 다르며, 2관능성기와 3관능성기와의 차이는 극단적이다. 즉 종래의 주석 화합물 촉매를 사용했을 경우에 비해서 루이스산 또는 그 착체를 사용했을 경우의 쪽이 현격하게 경화가 빠르고, 3관능성의 합규소 특성기와 루이스산 또는 그 착체와의 조합에서 특유한 현상이다. 본 발명에서 사용하는 루이스산은 할로겐화 금속 또는 할로겐 붕소이며, 이와 같은 루이스산 및 그 착체는 합규소 특성기와의 협동작용에 의해 상기 가수분해성기의 가부분해를 촉진하고, 탈이성이 높아져 실릴기끼리의 커플링 반응이 진행하고, 경화성이 비약적으로 높아지는 것으로 생각된다.

본원 발명자들은 상기 루이스산 또는 그 착체를 촉매로 했을 때에 합규소 특성기의 가수분해 및 가교의 반응성을 높이는 또 다른 하나의 수직으로서 합규소 특성기를 가지는 경화성 수지에 극성 요소를 도입하는 것이 유효함을 발견하였다. 즉 경화성 수지는 합규소 특성기에 부가해서 극성요소로서 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합, 치환티오요소 결합, 아미드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기, 제3급 아미노기 등의 결합 또는 ?기를 분자 내에 가지면, 상기 루이스산 또는 그 착체를 촉매로 해서 사용했을 때의 경화성이 개선된다. 특히 극성 요소로서 우레탄 결합, 치환요소 결합 또는 제3급 아미노기를 가지는 경화성 수지를 사용했을 경우에는 경화속도가 극히 빠른 경화성 수지 조성물을 얻는 것이 가능하다. 이 이유는 이들의 결합 또는 기의 특히 고립 전자쌍을 가지는 질소원자 또는 산소원자와, 경화촉매, 즉, 루이스산 또는 그 착체와의 전자적인 배위 등에 의해서 경화성 수지의 분자 근방에 경화 촉매가 국재화(局在化)하기 쉬어지며, 합규소 특성기의 반응이 활성화되기 때문이라고 추측된다. 극성요소의 도입에 의한 속경화성의 향상은 합규소 특성기의 관능수에 관계없이 보여지지만, 2관능성이 경우에 비해서 3관능성의 경우 쪽이 경화속도의 향상이 비약적으로 크다.

본 발명은 상기의 지견에 기초해 이루어지며, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 합규소 특성기를 가지는 경화성 수지(A)와, 할로겐화 금속 및 할로겐화 붕소로 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 그 착체인 경화촉매(B)를 기본 성분으로 한다. 나아가 경화성 수지(A)의 경화성을 개선 가능한 요소로서 아미로실란 화합물(C) 및 제2경화촉매(D)를 필요에 따라서 첨가할 수 있고, 접착성을 향상시키는 요소로서 메르캅토실란 화합물(E)을 첨가할 수 있다. 또한 각종 첨가제나 충전재의 배합도 허용되며, 용도에 따라서 필요한 첨가 성분을 사용할 수 있다. 나아가 경화성 수지(A)와 경화촉매(B)를 별체로서 2액형의 습기 경화형 접착제로서 제공해도 좋다. 또한 본 발명에 관한 경화성 수지(A) 및 경화촉매(B)의 조합을 다른 경화성 화합물 및 그 경화제의 조합과 합쳐서 2액형의 습기경화형 접착제에 구성하는 것도 가능하다.

경화성 수지(A)와 경화촉매(B)의 혼합물은 습기 등의 수분과 접촉하지 않는 한 안정하며, 습기에 접촉함으로써 신속하게 경화하므로 외기에서 차단된 밀봉 상태로 경화성 수지 조성물로서 안정하게 보존할 수 있고, 접착제 등으로서 안전하게 제공할 수 있다. 경화성 수지(A)와 경화촉매(B)의 혼합물을 밀봉상태로 양생하면 혼합물의 속경화성이 더욱 향상하는 경우도 있다. 이 경우, 양생 중의 속경화성의 향상은 양생시간에 의해서 증가하고, 온도 상승에 의해서 빨라진다.

이하에, 본 발명에 관련한 경화성 수지 조성물 및 경화성 수지 접착제를 구성하는 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

### I. 경화성 수지(A)

본 발명에 있어서의 경화성 수지(A)는 분자 내에 상기 식(1)에 있어서의 n이 0 또는 1인 합규소 특성기를 적어도 1개 가진다. 즉 식:  $-SiX_3$  또는  $-SiR^1(X)_2$ (식 중, X는 가수분해성기를 나타내고,  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 합규소 특성기를 가진다. 상기 식의 X로 나타내는 가수분해성 실릴기인 합규소 특성기를 가진다. 상기 식의 X로 나타내는 기는 가수분해성기이며, 가수분해성기의 구체예로서는 할로겐기, 하이드라이드기(hydride group), 알콕실기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 메르캅토기, 알케닐옥시기 등을 들 수 있다. 아미노옥시기, 메르캅토기, 알케닐옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 고반응성 및 저취성 등의 점에서 알콕실기가 가장 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서 합규소 특성기의 2개 또는 3개의 기(X)는 서로 달라 있어도 좋고, 합규소 특성기를 나타내는 상기 식은 정확하게는  $-SiX^1X^2X^3$  또는  $-SiR^1X^1X^2$ (식 중,  $X^1, X^2, X^3$ 은 가수분해성기를 나타내고, 동일이라도 달라 있어도 좋고,  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 비치환의 유기기를 나타냄)가 된다. 이하에 있어서, 합규소 특성기의 가수분해성기를 X로 나타내고 있는 경우는 3관능성과 2관능성을 구별화하는 요지는 편의적으로  $X^1, X^2, X^3$ 을 모두 X로 표기하는 것이며, 서로 다른 것도 있는 것으로 한다.

경화성 수지(A)는 함규소 특성기로서  $-SiX_3$  및  $-SiR^1(X)_2$ 의 양방의 기를 분자 중에 가지고 있어도 좋고, 또한  $-SiX_3$ 를 가지는 분자와  $-SiR^1(X)_2$ 를 가지는 분자와의 혼합이라도 좋다. 또한 함규소 특성기의 전부가  $-SiX_3$  또는  $-SiR^1(X)_2$ 일 필요는 없고, 상기 식(1)에 있어서 n이 2인  $-Si(R^1)_2X$ 을 부분적으로 포함하고 있어도 좋다. 함규소 특성기로서  $-SiX_3$ 은 없고  $-SiR^1(X)_2$ 를 가지는 경우는 전술한 바와 같이 경화성 수지(A)가 분자 내에 또한 전술한 극성요소를 가지는 것이 요건이 된다. 함규소 특성기로서  $-SiX_3$ 을 가지는 분자와, 함규소 특성기가  $-Si(R^1)_2X$ 이며 극성요소를 가지는 분자를 함유해도 좋다. 즉 3관능성 함규소 특성기를 가지는 수지와 2관능성 함규소 특성기 및 극성요소를 가지는 수지와의 혼합물도 사용 가능하다.

호적인 상온 경화 접착제나 실링재를 구성하기 위해서, 경화성 수지(A)는 상온에서 액상이며, 점도(23도)가 50~600,000mPa·s정도인 것이 바람직하다. 수평균 분자량은 500~100,000정도인 것이 바람직하고, 500~50,000정도인 것이 특히 바람직하다.

극성요소를 가지지 않는 경화성 수지(A)는 함규소 특성기로서  $-SiX_3$ 를 가지고, 그 주쇄 골격에 의해서 옥시알킬렌 중합체(A1), 포화탄화수소계 중합체(A2), 비닐 중합체(A3) 등으로 분류할 수 있다.

옥시알킬렌 중합체(A1)에 속하는 경화성 수지(A)는 일본국 특허공고 소45-36319호, 동 46-12154호, 동 49-32673호, 특허공개 소50-156599호, 동 51-73561호, 동 54-6096호, 동 55-82123호, 동 55-123620호, 동 55-125121호, 동 55-131022호, 동 55-135135호, 동 55-137129호의 각 공보 등에 제안되고 있는 일반적으로 변성 실리콘이라 불리는 수지이다.

상기 옥시알킬렌 중합체(A1)를 제조하는 방법으로서 알케닐기를 가지는 폴리옥시알킬렌의 알케닐기에, 분자 내에 상기 함규소 특성기를 가지는 수소화 실리콘 화합물을 부가 반응시키는 방법, 혹은 알케닐기를 가지는 폴리옥시알킬렌의 알케닐기에, 분자 내에 메르캅토기와 상기 함규소 특성기를 가지는 메르캅토실란 화합물의 메르캅토기를 라디칼 부가 반응시키는 방법이 잘 알려져 있다.

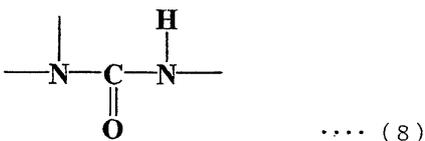
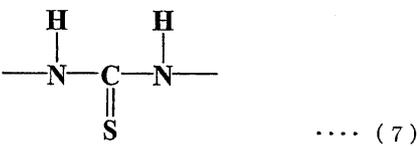
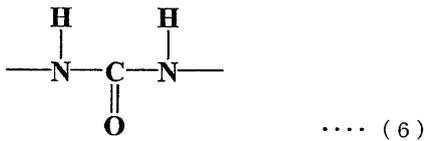
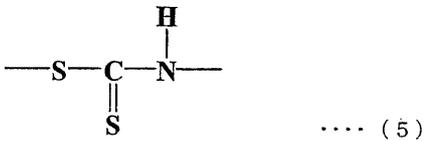
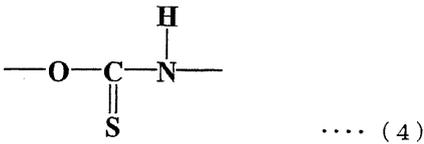
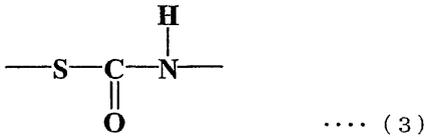
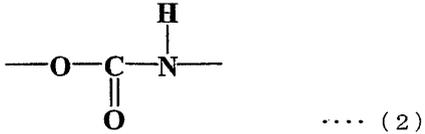
상기 옥시알킬렌 중합체(A1)는 시판되고 있고, 본 발명에서는 그들을 사용할 수가 있다. 사용가능한 시판품으로서 카네가후치카가쿠코교사 제품(상품명: S203, S303, S810, SAT010, SAT030, SAT070, SAT200, SAT350, SAT400, S203, S810, MA903, MA904, MAX923, S911, S943, EST200, EST250, ESX280, S0AT070, SAX720, SAX725, SAX770, MA430, MA440, MA440A, MA447, MAX610), 아사히가라스사 제품(상품명: ES-S2410, ES-S2420, ES-S3430, ES-S3630, ES-GX3440ST) 등을 들 수 있다.

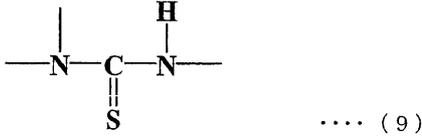
포화탄화수소계 중합체(A2)에 속하는 경화성 수지(A)는 예를 들면, 특허공고 평4-69659호, 특허공고 평7-108928호, 특허공보 제2512468호, 특허공개 소64-22904호, 특허공고 제2539445호 등에 기재된 반응성 시릴기 함유 포화 탄화수소계 중합체, 카네가후치카가쿠코교사 제품(상품명: 에피온시리즈), DEGUSSA JAPAN CO LTD. 제품(상품명: VESTOPLAST206) 등을 들 수 있다.

비닐 중합체(A3)에 속하는 경화성 수지(A)로서는 예를 들면, 일본국 특허공개 평9-272715호, 특허공개 평9-272714호, 특허공개 평11-080249호, 특허공개 평11-080250호, 특허공개 평11-005815호, 특허공개 평11-116617호, 특허공개 평11-116606호, 특허공개 평11-080571호, 특허공개 평11-080570호, 특허공개 평11-130931호, 특허공개 평11-100433호, 특허공개 평11-116763호, 특허공개 2003-82192호, 특허공개 2003-119339호, 특허공개 2003-171416호, 특허공개 2003-246861호, 특허공개 2003-327852호, 특허공개 2003-327620호, 특허공개 2004-002835호 등에 기재되는 반응성 시릴기 함유 비닐 중합체, 토아고세이사 제품의 반응성 가소제 제품 XPR 시리즈(상품명: XPR-15, XPR-22), 소켄카가쿠사 제품(상품명: ACTFLOW-AS-300, ACTFLOW-AS-301, ACTFLOW-ASM-401), 카네가후치카가쿠사 제품(상품명: SA100S) 등을 들 수 있다.

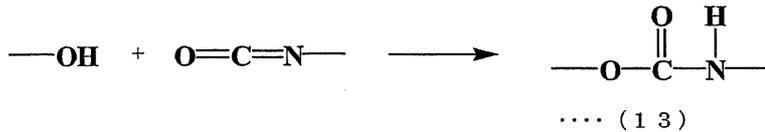
본 발명에 있어서의 경화성 수지(A)가 분자 내에 극성 요소를 가지면, 경화촉매(B)인 루이스산 또는 그 착체와 경화성 수지(A)의 함규소 특성기의 상호 작용이 강화되므로, 이 경우의 함규소 특성기는  $-SiX_3$  및  $-SiR^1(X)_2$  중 어느 것이라도 좋다. 단 경화성 수지(A)가 분자 내에 극성요소와 식:  $-SiX_3$ 로 나타내는 함규소 특성기의 쌍방을 가지는 경우 가장 경화속도가 빨라지게 된다.

본 발명의 경화성 수지(A)가 분자 내에 가지는 극성요소로서 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합, 치환티오요소 결합, 아미드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기가 유효하며, 이들에서 선택되는 적어도 1종의 결합 또는 기를 가지고, 복수종의 결합 또는 기를 가지도 있어도 좋다. 보다 구체적으로는 상기 극성요소는 하기 식(2)에 나타내는 우레탄 결합, 하기 식(3)~(5)에 나타내는 티오우레탄 결합, 하기 식(6)에 나타내는 요소 결합, 하기 식(7)에 나타내는 티오요소 결합, 하기 식(8)에 나타내는 치환요소 결합, 하기 식(9)에 나타내는 치환티오요소 결합, 하기 식(10)에 나타내는 히드록실기, 하기 식(11)에 나타내는 제2급 아미노기 및 하기 식(12)에 나타내는 제3급 아미노기로 나타내는 것이 포함된다.

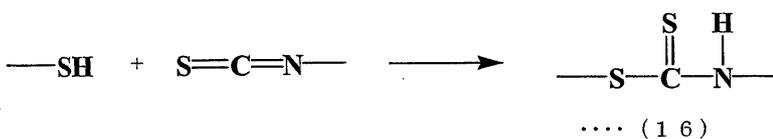
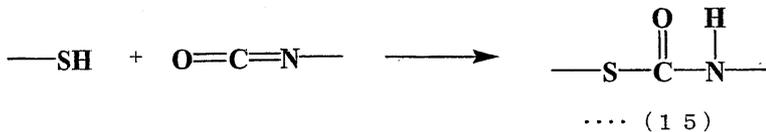
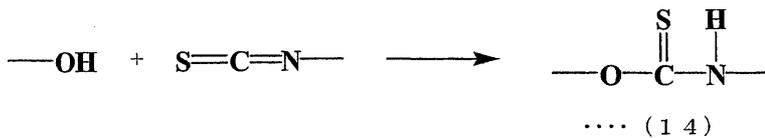




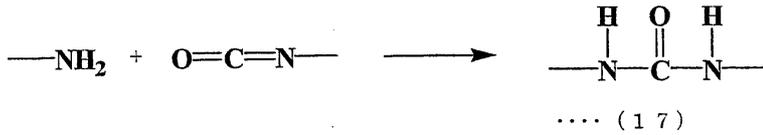
상기 극성요소는 이하의 반응에 의해서 생성하는 것을 포함한다. 구체적으로는 우레탄 결합은 히드록실기와 이소시아네이트기와의 반응에 의해서 생성하는 기가 포함된다. 우레탄 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(13)에 나타낸다.



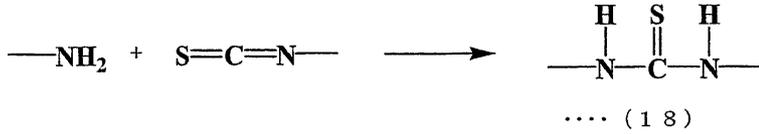
티오우레탄 결합은 히드록실기와 이소시아네이트기와의 반응(반응(a)), 메르캡토기와 이소시아네이트기와의 반응(반응(b))에 의해서 생성하는 기, 혹은 메르캡토기와 이소티오시아네이트기와의 반응(반응(c))에 의해서 생성하는 결합을 포함한다. 일반적으로는 반응(a)에 의해서 생성하는 티오우레탄기를 티오카르보닐 타입의 티오우레탄, 반응(b)에 의해서 생성하는 티오우레탄기를 티오에스테르 타입의 티오우레탄이라 부르는 일이 있는데, 본원에서는 반응(a~c)에 의해서 생성하는 기를 통틀어 티오우레탄 결합이라 칭한다. 티오우레탄 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(14)~(16)에 나타낸다.



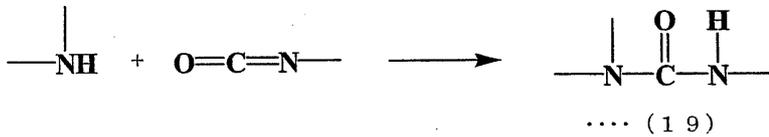
요소결합은 제1급 아미노기와 이소시아네이트기와의 반응에 의해서 생성하는 결합을 포함한다. 요소 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(17)에 나타낸다.



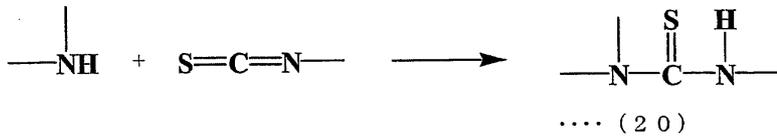
티오요소 결합은 제1급아미노기와 이소티오시아네이트기와의 반응에 의해서 생성하는 결합을 포함한다. 티오요소 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(18)에 나타낸다.



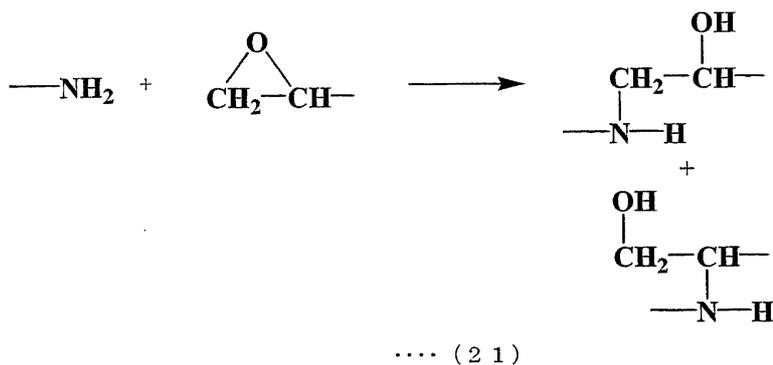
치환요소 결합은 제2급 아미노기와 이소시아네이트기와의 반응에 의해서 생성하는 결합을 포함한다. 치환요소 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(19)에 나타낸다.

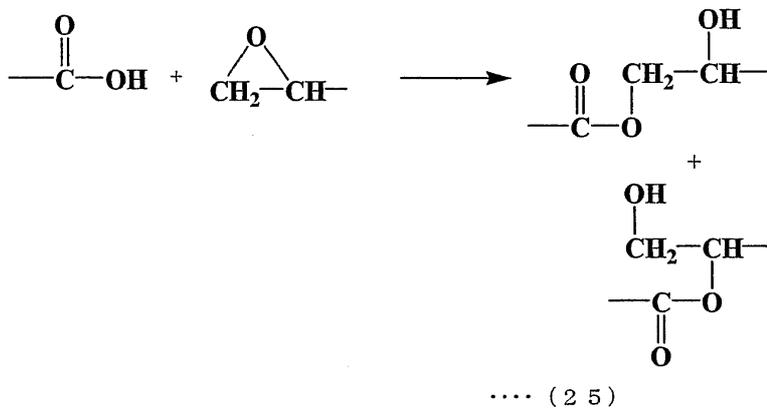
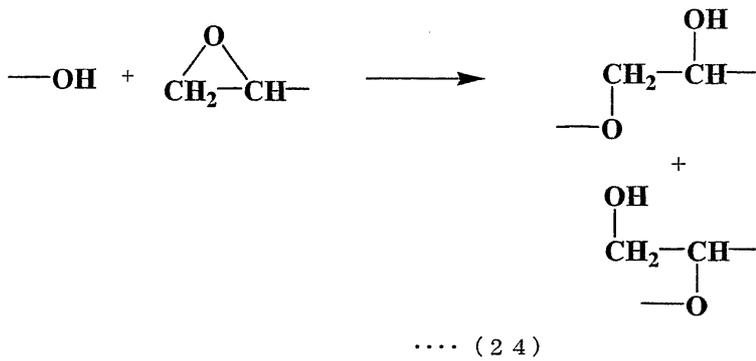
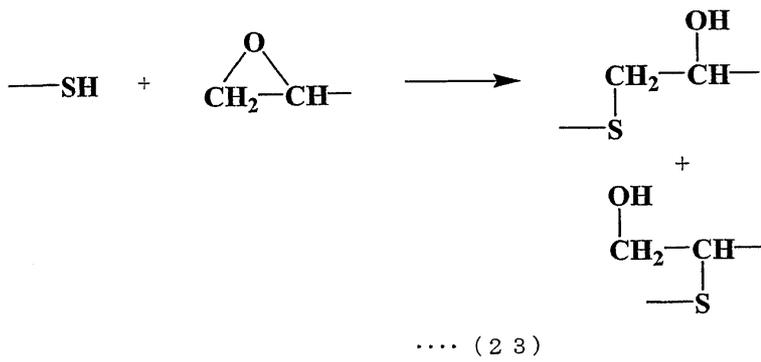
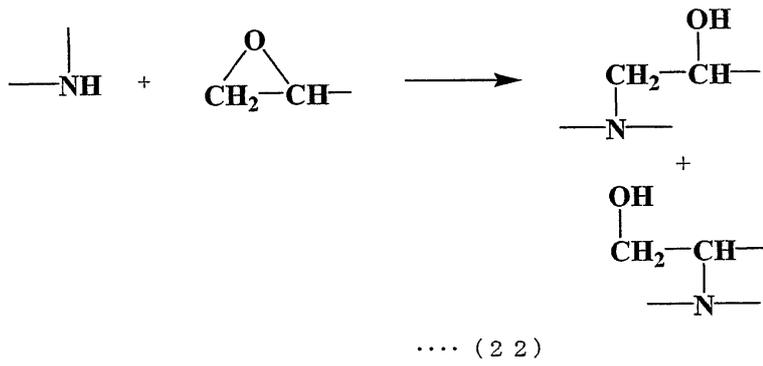


치환티오요소 결합은 제2급 아미노기와 이소티오시아네이트기의 반응에 의해서 생성하는 결합을 포함한다. 치환티오요소 결합이 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(20)에 나타낸다.

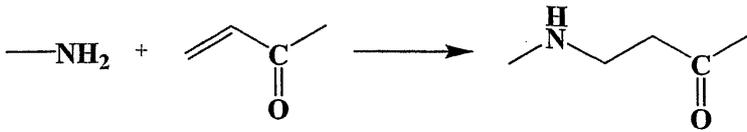


히드록실기는 에폭시기와 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 메르캡토기, 히드록실기 및/또는 카르복실기와의 반응에 의해서 생성하는 기를 포함한다. 히드록실기가 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(21)~(25)에 나타낸다.



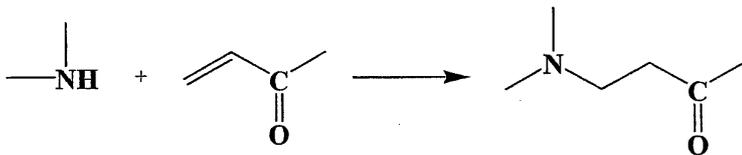


제2급 아미노기는 제1급 아미노기와 그 아미노기에 대해 등량의 α,β-불포화 카르보닐 화합물 및/또는 아크릴로니트릴계 화합물과의 반응에 의해서 생성하는 기를 포함한다. 제2급 아미노기가 생성하는 반응 스킴의 1 예를 하기 식(26)에 나타낸다.



....(26)

제3급 아미노기는 제1급 아미노기와 그 아미노기에 대해 2배 등량의 α,β-불포화 카르보닐 화합물 및/또는 아크릴로니트릴계 화합물과의 반응에 의해서 생성하는 기를 포함한다. 제3급 아미노기가 생성하는 반응 스킴의 1예를 하기 식(27)에 나타낸다.



.... (27)

상술의 함규소 특성기를 가지는 경화성 수지(A)는 공지的方法을 이용해 제조할 수 있고, 제조방법은 특히 한정되지 않는다. 구체적으로는 예를 들면, 말단이 알케닐화된 중합체에 히드록실란 화합물을 부가시키는 방법(일본국 특허공고 소45-36319호, 동 46-12154호, 동 49-32673호, 특허공개 소50-156599호, 동 51-73561호, 동 54-6096호, 동 55-82123호, 동 55-125121호, 동 55-82123호, 동 55-123620호, 동 55-137129호, 동 55-131022호, 동 55-135135호, 동 55-137129호, 특허공고 소46-12154호, 특허공고 평4-69659호, 특허공고 평7-108928호, 특허공보 제2512468호, 특허공개 소64-22904호, 특허공보 제2539445호의 각 공보), 말단이 알케닐화된 중합체에 메르캅토실란 화합물을 라디칼 부가시키는 방법(특허공개 소55-137129호 공보), 함규소 특성기를 가지는 개시제를 사용해 중합을 개시하는 방법, 함규소 특성기를 가지는 연쇄 이동제를 사용해 중합하는 방법, 함규소 특성기를 가지는 공중합성 모노머를 사용해 중합과 동시에 함규소 특성기를 도입하는 방법(예를 들면, 특허공개 소54-123192호 공보, 특허공개 소57-179210호 공보, 특허공개 소59-78220호 공보, 특허공개 소60-23405호 공보)나, 알케닐기를 가지는 비닐 중합체를 합성해 히드록실화에 의해서 함규소 특성기를 도입하는 방법(예를 들면, 공개특허 소54-40893호 공보, 특허공개 평11-80571호 공보), 아미노실란 화합물을 사용해 우레탄프레폴리머에 함규소 특성기를 도입하는 방법(예를 들면, 특허공개 평11-100427호 공보, 특허공개 2000-143757호 공보, 특허공개 2000-169544호 공보, 특허공개 2002-212415호 공보, 특허공개 2004-123900호 공보, 특허공보 2004-123901호 공보, 특허 제3030020호 공보, 특허 제3295663호 공보, 특허 제3313360호 공보, 특허 제3317353호 공보, 특허 제3350011호 공보) 등의 공지的方法을 들 수 있다. 본원에서는 상기 이외의 경화성 수지(A)의 제조방법도 기재한다.

또한 특성요소(우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합, 치환티오요소 결합, 아미드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기)를 가지는 경화성 수지(A)도 공지的方法을 이용해 제조할 수 있고, 제조방법은 특히 제한되지 않는다. 상기 식(13)~(27)과 같은 복수의 원료를 화학반응시킬 때에 생성하는 연결기로서 상기 극성요소를 도입해도 좋고, 미리 상기 극성요소를 함유하는 화합물을 반응시켜서 경화성 수지를 제조해도 좋다. 또한 양 방법을 이용해 상기 극성요소를 복수 중 포함하는 경화성 수지(A)를 제조해도 좋다.

함규소 특성기 및 특성요소의 양쪽을 함유하는 상기 경화성 수지(A)는 상기를 감안해 적절한 종래 방법을 이용해 제조할 수 있고, 제조방법도 한정되지 않는다. 대표적인 예로서 이하와 같은 제조방법을 들 수 있다.

적어도 1개의 함규소 특성기와 적어도 1개의 우레탄 결합 또는 티오우레탄 결합을 가지는 경화성 수지(Aa)의 제조방법

히드록실기를 가지는 수지(Ra) 또는 카르복실기를 가지는 수지(Rf)를 이용해 하기 1)~5)의 제법에 따라, 함규소 특성기와 우레탄 결합 또는 티오우레탄 결합을 가지는 경화성 수지(Aa)를 제조할 수 있다. 이하에서 사용하는 원료가, 우레탄 결합 또는 티오우레탄 결합 이외의 극성요소를 분자 내에 가지면, 경화성 수지(A)에 극성요소를 중복하여 도입 가능하다.

- 1) 수지(Ra)의 히드록실기에, 함유소 특성기와 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시키는 제법.
- 2) 수지(Ra)의 히드록실기에 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기를 반응시킨 이소시아네이트기 함유 화합물(합성물(Ra-z))에, 이소시아네이트기 및 이소티오시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기(예를 들면, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 히드록실기 및 메르캅토기)와 함유소 특성기를 가지는 화합물(CA)을 반응시키는 제법.
- 3) 수지(Ra)의 히드록실기에, 알케닐기와 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물(CB)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시키고, 얻어진 알케닐기 함유 화합물(합성물(Ra-B))의 알케닐기에, 함유소 특성기 및 메르캅토기를 가지는 메르캅토실란 화합물(e) 또는 (f)의 메르캅토기를 반응시키는 제법.
- 4) 수지(Ra)의 히드록실기에, 알케닐기와 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물(CB)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시키고, 얻어진 알케닐기 함유 화합물(합성물(Ra-B))의 알케닐기에, 히드로실릴화 반응에 의해서 히드록실란 화합물(g)을 부가시킨 제법.
- 5) 카르복실기를 가지는 수지(Rf)의 카르복실기에, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시키는 방법.

상기 제법 1)의 수지(Ra)의 화합물(CC)와의 반응은 구핵 부가반응을 행하는 상법(반응방법(1))에 따라서 행하면 된다. 구체적으로는 반응방법(1)은 -20~+150도에서 1~1000시간 정도 반응을 행하고, 이때, 주석 화합물 등의 금속화합물(S-1), 아민 화합물(S-2) 등의 반응촉매를 사용 가능하며, 반응용매(S-3)를 사용해도 좋다.

상기 제법 2)의 수지(Ra)와 폴리이소시아네이트 화합물(z)와의 반응, 및 합성물(Ra-z)와 화합물(CA)의 반응은 상기 반응방법(1)에 따라 행하면 된다.

상기 제법 3)의 수지(Ra)와 화합물(CB)의 반응, 및 합성물(Ra-B)과 메르캅토 화합물(f)의 반응은 라디컬 부가반응을 행하는 상법(반응방법(2))에 따라서 행하면 된다. 구체적으로는 반응방법(2)은 라디컬 개시제(S-4)의 존재하에서 40~150도에 있어서 1~500시간 정도 반응을 행하는데, 자외선 조사나 반응용매(S-3)를 사용해 행하는 것도 가능하다.

상기 제법 4)의 수지(Ra)와 화합물(CB)의 반응은 상기 반응방법(1)에 따라 행하면 된다. 합성물(Ra-B)과 히드로실란 화합물(g)의 히드로실릴화 반응은 VII족 천이금속 화합물 등의 금속화합물(S-5)을 촉매로서 히드로실란 화합물의 히드로실란 부위와 알케닐기와를 부가 반응시키는 상법(반응방법(3))에 따라 행하면 된다. 구체적으로 반응방법(3)은 예를 들면, 알케닐 말단의 폴리에테르 화합물에 히드록실란 화합물을 부가시키는 방법은 특허공고 소45-36319호, 동 46-12154호, 동 49-32673호, 특허공개 소50-156599호, 동 51-73561호, 동 54-6096호, 동 55-82123호, 동 55-123620호, 동 55-125121호, 동 55-131022호, 동 55-135135호, 동 55-137129호, 특허공고 소 46-12154호, 특허공고 평 4-69659호, 특허공고 평 7-108928호, 특허공보 제2512468호, 특허공개 소64-22904호, 특허공보 제2539445호의 각 공보 등에 개시되어 있다.

상기 제법 5)의 수지(Rf)와 화합물(CC)의 반응은 상기 반응방법(1)에 따라 행하면 된다.

상기 제법 1)~4)에 있어서, 히드록실기를 가지는 수지(Ra)를 대신해, 분자 내에 메르캅토기를 가지는 수지(Rb)를 사용하면, 함유소 특성기와 티오우레탄 결합을 가지는 경화성 수지가 얻어진다. 아울러 수지(Rb)와 화합물(CB)의 반응은 상기 반응방법(1)에 따라서 행하면 된다. 혹은 폴리메르캅토 화합물(v)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기와를 반응시켜서, 얻어지는 메르캅토기 함유 화합물(합성물(v-C))의 메르캅토기와, 분자 내에 알케닐기를 가지는 수지(Re)의 알케닐기와를 반응시키는 제법에 의해서도 함유소 특성기와 티오우레탄 결합을 가지는 경화성 수지가 얻어진다. 폴리메르캅토 화합물(v)과 화합물(CC)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해, 합성물(v-C)과 수지(Re)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행할 수 있다.

적어도 1개의 함유소 특성기와, 적어도 1개의 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합 또는 치환티오 결합을 가지는 경화성 수지(Ab)의 제조방법

상기 제법 1)~4)에 있어서, 히드록실기를 가지는 수지(Ra)를 대신해, 분자 내에 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 수지(Rc)를 사용하면, 함유소 특성기와, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합 또는 티오요소 결합을 가지는 경

화성 수지(Ab)가 얻어진다. 아울러 수지(Rc)와 화합물(CB)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 또한 아미노기와 메르캅토기를 가지는 아미노티올 화합물(w)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시켜서, 얻어지는 알케닐기 함유 화합물(합성물(w-C))의 메르캅토기와, 분자 내에 알케닐기를 가지는 합규소 특성기와, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합 또는 티오요소 결합을 가지는 경화성 수지(Ab)가 얻어진다. 아미노티올 화합물(w)과 화합물(CC)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 합성물(w-C)과 수지(Re)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행할 수 있다.

사용하는 원료가 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 또는 치환티오요소 결합 이외의 극성요소를 분자 내에 가지면, 경화성 수지(A)에 극성요소를 중복하여 도입 가능하다.

적어도 1개의 합규소 특성기와 적어도 1개의 히드록실기를 가지는 경화성 수지(Ac)의 제조방법

하기 6)~12)의 제법에 따라, 합규소 특성기와 히드록실기를 가지는 경화성 수지(Ac)를 제조할 수 있다. 이하에서 사용하는 원료가 히드록실기 이외의 극성요소를 분자 내에 가지면, 경화성 수지(A)에 극성요소를 중복하여 도입 가능하다.

6) 메르캅토기를 가지는 수지(Rb)의 메르캅토기에, 합규소 특성기 및 에폭시기를 가지는 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기를 반응시키는 제법.

7) 폴리메르캅토 화합물(v)의 메르캅토기와 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기를 반응시켜서, 얻어지는 메르캅토기 함유 화합물(합성물(v-h))의 메르캅토기에, 알케닐기를 가지는 수지(Re)의 알케닐기를 반응시키는 제법.

8) 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 수지(Rc)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기에, 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기를 반응시키는 제법.

9) 에폭시기를 가지는 수지(Rd)의 에폭시기에, 합규소 특성기와 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 또는 메르캅토기를 가지는 화합물(CE)의 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 또는 메르캅토기를 반응시키는 제법.

10) 수지(Ra)의 히드록실기, 수지(Rb)의 메르캅토기, 또는 수지(Rc)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기에, 폴리아이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기를 반응시켜서 이소시아네이트기 함유 화합물(합성물(Ra-z), 합성물(Rb-z) 또는 합성물(Rc-z))을 얻는 한편, 히드록실기 및 에폭시기를 가지는 글리시돌 화합물(u)의 에폭시기에, 화합물(CE)의 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 또는 메르캅토기를 반응시켜서 히드록실기 함유 화합물(합성물(u-E))을 얻고, 상기 이소시아네이트기 함유 화합물의 이소시아네이트기와, 상기 히드록실기 함유 화합물의 히드록실기를 반응시키는 제법.

11) 알케닐기 및 에폭시기를 가지는 중합성 알케닐 화합물(s)의 에폭시기에, 화합물(CE)의 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 또는 메르캅토기를 반응시켜서, 얻어지는 알케닐기 함유 화합물(합성물(s-E))의 알케닐기에, 수지(Rb)의 메르캅토기를 반응시키는 제법.

12) 카르복실기를 가지는 수지(Rf)의 카르복실기에, 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기를 반응시키는 제법.

상기 제법 6)의 수지(Rb)와 에폭시실란 화합물(h)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 7)의 폴리메르캅토 화합물(v)과 에폭시실란 화합물(h)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 수지(Re)와 합성물(v-h)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 8)의 수지(Rc)와 에폭시실란 화합물(h)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 9)의 수지(Rd)와 화합물(CE)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 10)의 수지(Ra, Rb 또는 Rc)와 폴리아이소시아네이트 화합물(z)의 반응, 글리시돌 화합물(u)과 화합물(CE)의 반응, 및 합성물(Ra-z, Rb-z 또는 Rc-z)과 합성물(u-E)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해서 행하면 된다. 상기 제법 11)의 화합물(s)과 화합물(CE)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 수지(Rb)와 합성물(s-E)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 12)의 수지(Rf)와 에폭시실란 화합물(h)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

적어도 1개의 합규소 특성기와, 적어도 1개의 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환요소 결합, 치환티오요소 결합, 아미드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 또는 제3급 아미노기를 가지는 경화성 수지(Ad)의 제조방법

이하의 제법 13)~19)에 의해서 합규소 특성기 및 상기 극성요소를 가지는 경화성 수지(Ad)가 얻어진다.

13) 수지(Rb)의 메르캅토기에, 함유소 특성기 및  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기를 가지는  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기를 반응시키는 제법.

14) 수지(Rb)의 메르캅토기에, 함유소 특성기 및 알케닐기를 가지는 알케닐 실란 화합물(j)의 알케닐기를 반응시키는 제법.

15) 폴리메르캅토 화합물(v)의 메르캅토기에,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기를 반응시켜서, 얻어지는 메르캅토기 함유 화합물(합성물(v-i))의 메르캅토기에, 수지(Re)의 알케닐기를 반응시키는 제법.

16) 폴리메르캅토 화합물(v)의 메르캅토기에, 알케닐실란 화합물(j)의 알케닐기를 반응시켜서, 얻어지는 메르캅토기 함유 화합물(합성물(v-j))의 메르캅토기에, 수지(Re)의 알케닐기를 반응시키는 제법.

17) 수지(Rc)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기에,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기를 반응시키는 제법.

18)  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기를 가지는 수지(Rg)의  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기에, 화합물(CE)의 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 또는 메르캅토기를 반응시키는 제법.

19) 카르복실기를 가지는 수지(Rf)의 카르복실기에, 함유소 특성기와 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 아미노실란 화합물(c)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 반응시키는 제법.

상기 제법 13)의 수지(Rb)와  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 14)의 수지(Rb)와 알케닐실란 화합물(j)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 15)의 폴리메르캅토 화합물(v)과  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해, 수지(Re)와 합성물(v-i)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 16)의 폴리메르캅토 화합물(v)과 알케닐실란 화합물(j)의 반응, 및 수지(Re)와 합성물(v-j)의 반응은 상기 반응방법(2)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 17)의 수지(Rc)와  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 18)의 수지(Rg)와 화합물(CE)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 상기 제법 19)의 수지(Rf)와 아미노실란 화합물(c)의 반응은 상기 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

분자쇄가 비닐 중합체이며, 적어도 14개의 함유소 특성기와 적어도 1개의 극성요소를 가지는 경화성 수지(Ae)의 제조방법

중합성 모노머로서 분자 내에 극성요소를 가지는 중합성 알케닐 화합물(P-1), 및/또는 분자 내에 함유소 특성기 및 극성요소를 가지는 중합성 알케닐 화합물(P-2)을 사용하고, 연쇄이동제로서 분자 내에 함유소 특성기, 극성요소 및 메르캅토기를 가지는 화합물(T-1)(상기 메르캅토실란 화합물(f)을 포함함), 및/또는 분자 내에 극성요소 및 메르캅토기를 가지는 화합물(T-2)을 사용해 공중합함으로써 분자쇄가 비닐 중합체이며, 함유소 특성기와 극성요소를 가지는 경화성 수지(Ae)가 얻어진다. 중합성 알케닐 화합물(P-1)로서 상기  $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐실란 화합물(i)이나 상기 알케닐실란 화합물(j) 등도 사용 가능하다. 나아가 다른 중합성 알케닐 화합물(t)과 함께 공중합해도 좋다. 다만, 상기 중합성분이 중합성 알케닐 화합물(P-1)이며, 연쇄이동제가 화합물(T-2)인 경우는 다른 중합성 알케닐 화합물 또는 다른 연쇄이동제로서 함유소 특성기를 가지는 화합물을 사용할 필요가 있다. 중합반응은 중합성 알케닐기를 가지는 화합물을 사용해 중합반응을 행하는 공지의 방법(반응방법(4))에 의해 행하면 된다. 구체적으로는 반응방법(4)은 필요에 따라서 라디컬 개시제(S-4) 및/또는 연쇄이동제(S-6)를 중합성 알케닐 화합물에 첨가해 50~150도에서 1~12시간 정도 반응시킨다. 반응용매(S-3)를 사용해도 좋다. 또한 본 발명의 경화성 수지(A) 및/또는 다른 경화성 화합물(M)의 존재하에서 행하여도 좋다. 라디컬중합, 양이온중합, 음이온중합 중 어느 하나에 따라서 중합시켜도 좋지만, 반응의 용이함의 점에서 라디컬 중합이 바람직하다. 또한 중합반응은 리빙중합이라도 아니라도 좋다.

경화성 수지(A)의 제조원료

상기 경화성 수지(A)의 제조방법에서 사용되는 원료에 대해서 설명한다. 아울러 전술에서 명백하듯이, 이하에 있어서의 "함규소 특성기"는 제조하는 경화성 수지(A)의 극성요소의 유무에 따라서  $-SiX_3$  및/또는  $-SiR^1(X)_2$ 를 의미하는데, 함규소 특성기의 전부가 상기  $-SiX_3$  또는  $-SiR^1(X)_2$ 인 것으로 한정하는 것은 아니며, 극성요소의 유무에 따라서 적어도 일부가  $-SiX_3$  및/또는  $-SiR^1(X)_2$ 인 경우를 포함해 얻는 것으로 한다.

수지(Ra, Rb, Rc, Rd, Re, Rf, Rg)

상기 수지(Ra~Rg)는 중합에 의해 형성되는 주쇄골격(주체부)에 적어도 1개의 관능기(Ra:히드록실기, Rb:메르캡토기, Rc:제1급 아미노기 및/또는 제2급 아미노기, Rd:에폭시기, Re:알케닐기, Rf:카르복실기, Rg: $\alpha, \beta$ -불포화 카르보닐기)가 결합한 구조를 가지는 수지이며, 주쇄 골격을 형성하는 원료 모노머 또는 코모노머로서 상기 관능기를 가지는 중합성 화합물을 사용함으로써 조절할 수 있다. 주쇄 골격은 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는 폴리옥시알킬렌, 포화탄화수소계 중합체, 비닐중합체(예를 들면, 아크릴모노머 공중합체), 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트를 주쇄 골격으로 한다. 그 중에서도 폴리옥시알킬렌, 포화탄화수소계 중합체 또는 비닐중합체인 것이 호적하게 사용할 수 있고, 특히 폴리옥시알킬렌 및 비닐중합체가 적합하다. 또한 수지의 주쇄 골격의 분자량도 특히 한정되지 않지만, 수평균 분자량이 500~30,000인 것이 바람직하고, 특히 2,000~20,000이 바람직하다.

주쇄 골격이 폴리옥시알킬렌 중합체인 수지는 촉매의 존재하, 개시제에 모노에폭시드 등을 반응시켜서 제조할 수 있다. 개시제로서는 1개 이상의 히드록실기를 가지는 히드록시 화합물 등이 사용된다. 모노에폭시드로서는 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 헥실렌옥시드 등을 사용할 수 있고, 테트라히드로푸란 등을 병용할 수 있다. 촉매로서는 칼륨계 화합물이나 세슘계 화합물 등의 알칼리 금속촉매, 복합금속 시안 화합물 착체촉매, 금속 포르피린 촉매를 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 복합금속 시안 화합물 착체촉매로서는 아연헥사시아노코발테이트를 주성분으로 하는 착체, 에테르 착체 또는 알코올 착체가 바람직하다. 에테르 착체 및 알코올 착체의 조성은 본질적으로 특허공고 소46-27250호 공보에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 에테르로서는 에틸렌글리콜디메틸에테르(그라임; grime), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(디그라임) 등이 바람직하고, 착체의 제조 시의 취급의 점에서 그라임이 특히 바람직하다. 알코올로서는 예를 들면, 특허공개 평4-145123호 공보에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있고, 특히 t-부탄올이 바람직하다.

주쇄 골격이 폴리옥시알킬렌 중합체인 경우, 관능기수가 2 이상의 것이 호적하며, 구체적으로는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 폴리옥시헥실렌, 폴리옥시테트라메틸렌 등의 공중합물을 들 수 있다. 주쇄 골격이 2~6가의 폴리옥시프로필렌폴리올인 수지가 바람직하고, 특히 폴리옥시프로필렌디올과 폴리옥시프로필렌트리올인 것이 적합하다. 분자 내에 또한 아미노기를 함유하는 폴리옥시알킬렌 중합체도 사용할 수 있다.

주쇄 골격이 탄화수소계 중합체인 수지로서는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센 등의 탄소수 1~6개의 모노올레핀을 주(主)모노머로 한 중합체, 부타디엔, 이소프렌 등의 디올레핀의 단독 중합체, 상기 디올레핀과 상기 모노올레핀의 공중합체의 수소첨가물 등으로 주쇄 골격이 구성되는 것을 들 수 있다. 이와 같은 탄화수소계 중합체 중에서, 이소부텐을 주모노머로 한 중합체, 및 부타디엔 중합체의 수소첨가물은 말단으로의 관능기의 도입이나 분자량의 조절이 쉽고, 말단관능기의 수를 많게 할 수가 있으므로 주쇄 골격으로서 호적하게 적용할 수 있다. 이소부텐을 주모노머로 한 중합체에서는 이소부텐의 단독중합체 외에, 이소부텐과 공중합할 수 있는 모노머를 50중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하, 나아가 바람직하게는 10중량% 이하 함유한 공중합체도 적용할 수 있다. 이소부텐과 공중합할 수 있는 모노머로서는 예를 들면, 탄소수가 4~12개의 올레핀류, 비닐에테르, 방향족 비닐 화합물, 비닐실란류, 알릴실란류 등을 들 수 있다. 이와 같은 모노머로서 예를 들면, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 비닐시클로헥센, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 디비닐스티렌, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 알릴아미노트리메틸실란, 알릴디메톡시실란 등을 들 수 있다.

주쇄 골격이 비닐 중합체인 수지로서는 분자 내에 적어도 1개의 중합성 알케닐기를 가지는 화합물의 중합체를 들 수 있다. 중합성 알케닐기를 가지는 화합물을 중합해 비닐 중합체의 주쇄골격을 형성하는 반응은 전술한 반응방법(4)에 의해 행하면 된다.

주쇄 골격이 폴리에스테르인 수지는 특허공개 2003-193019 기재의 방법에 따라서 주쇄 골격을 형성하는 것에 기초해 합성할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

주쇄 골격이 폴리카르보네이트인 수지는 특허공개 2002-356550, 특허공개 2002-179787 등에 기재방법으로 주쇄 골격을 형성하는 것에 기초해 합성할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

관능기의 점에서 설명하면, 히드록실기를 가지는 수지(Ra)는 히드록실기 및 중합성 알케닐기를 가지는 화합물과 다른 중합성 알케닐모노머와의 공중합, 또는 히드록실기 및 메르캡토기를 가지는 화합물과 중합성 알케닐모노머와의 공중합에 의해서도 합성할 수 있다. 중합반응은 상기 반응방법(4)에 의해서 행하면 된다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Ra)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 아사히덴카코교사 제품 폴리에테르폴리올(상품명: P-2000, P-3000, PR3007, PR5007), 아사히가라스사 제품 폴리에테르폴리올(상품명: PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-S-4011, PML-S-4012, PML-5005 등의 프레임블 시리즈), 스미카바이엘우레탄사 제품 폴리에테르폴리올(상품명: Sumiphen3600, Sumiphen3700, SBU-polyol0319 등), 미즈이다케다 케미컬사 제품 폴리에테르폴리올(상품명: P-28, P-21 등), 다이셀카가쿠교사 제품 폴리에테르폴리올(상품명: PTMG-1000, PTMG-2000, PTMG-3000 등), 니혼소다사 제품 폴리올레핀폴리올(상품명: GI-1000, GI-2000 등), 미즈비시카카쿠사 제품 폴리올레핀폴리올(상품명: 폴리테르 H, 폴리테르 HA 등), 아크릴폴리올로서는 오다케메이신카카쿠사 제품 아크릴폴리올(상품명: APO 시리즈 등), 토아고세이사 제품 아크릴폴리올(상품명: UH-2000 등의 UH 시리즈, UC-3000 시리즈), 폴리에스테르폴리올로서는 데구사재팬사 제품 폴리에스테르폴리올(상품명: DYNACOLL 7000번 시리즈 등), 아사히덴카코교사 제품 폴리에스테르폴리올(상품명: F18-62, F7-67, Y9-10, Y4-5, Y13-35, F9-30, Y6-10, Y6-22, Y52-13, NS2400, NS2700 등), 이토우세이유사 제품 폴리에스테르폴리올(상품명: URIC H-30 등의 URIC 시리즈), 다이셀카가쿠교사 제품 폴리카프로락톤디올(상품명: 프락셀 L220AL 등), 다이셀카가쿠교사 제품 폴리카르보네이트폴리올(상품명: 프락셀CD220 등) 아사히카세이파인켄사 제품 폴리카르보네이트폴리올(상품명: CX 시리즈) 등을 들 수 있다. 또한 아라카와카카쿠교사 제품명(상품명: 로진폴리올), 교와핫코교사 제품(상품명: TOE-2000H, 교와폴PA) 등도 사용할 수 있는데, 상기에 한정되는 것은 아니다.

메르캡토기를 가지는 수지(Rb)는 알케닐기를 가지는 수지(Re)에서 합성할 수도 있다. 수지(Re)에서 수지(Rb)를 조제하는 방법으로서 분자 내에 2개 이상의 메르캡토기를 가지는 폴리메르캡토 화합물(화합물(v))을 수지(Re)에 라디컬 부가시키는 방법을 들 수 있다. 라디컬 부가반응은 전술의 반응방법(2)에 의해 행하면 된다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Rb)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 토레티오콜사 제품(상품명: 티오콜 LP-32, 티오콜 LP-3, 티오콜 LP-33, 티오콜 LP-2) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(Rc)는 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기와 알케닐기를 가지는 화합물을, 혹은 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기와 메르캡토기를 가지는 화합물을 다른 중합성 알케닐모노머와 공중합하는 것에 의해 조제하는 것도 가능하다. 중합반응은 전술한 반응방법(4)에 의해서 행하면 된다.

상기 수지(Rc) 중에서, 제2급 아미노기를 가지는 수지는 제1급 아미노기를 가지는 수지에서 합성하는 것도 가능하고, 그 합성방법으로서 제1급 아미노기를 가지는 수지를, 분자 내에  $\alpha, \beta$ -불포화카르보닐기를 가지는  $\alpha, \beta$ -불포화카르보닐 화합물(화합물(1)) 및/또는 아크릴로니트릴계 화합물(화합물(1-1))을 반응시키는 방법을 들 수 있다. 반응은 전술한 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 수지(Rc)는 알케닐기를 가지는 상기 수지(Re)에서 합성할 수도 있다. 수지(Rd)에서 수지(Rc)를 합성하는 방법으로서 분자 내에 메르캡토기와 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 아미노티올 화합물(화합물(w))을 수지(Re)에 라디컬 부가시키는 방법을 들 수 있다. 라디컬 부가반응은 전술한 반응방법(2)에 의해 행하면 된다.

혹은 시판되고 있는 수지 제품을 상기 수지(Rc)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 산테크노제관사 제품의 말단에 제1급 아미노기를 가지는 폴리옥시프로필렌(상품명: 제파민 D-230, D-400, D0-200 등)을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(Rd)는 상기 수지(Ra) 및 에피할로히드린을 출발물질로서 특허공개 평9-132637 등에 기재에 따라서, 1) 수산화나트륨 등의 염기성 화합물의 존재하에서 반응시키는 방법, 2) 삼불화붕소 등의 산성 화합물의 존재하에서 반응시켜서 폴리할로히드린에테르 화합물을 합성한 후에 수산화나트륨 등의 염기성 화합물을 작용시키는 방법, 또는 3) 트리에틸아민 등의 염기성 화합물의 존재하에서 반응시켜서 폴리할로히드린에테르 화합물을 합성한 후에 수산화나트륨 등의 염기성 화합물을 작용시키는 방법에 의해서 조제할 수 있다. 혹은 상기 수지(Ra), 상기 수지(Rb) 또는 상기 수지(Rc)에, 폴리이소시아네

이트 화합물(화합물(z))을 반응시켜서 이소시아네이트기 함유 화합물(합성물(Ra-u), 합성물(Rb-u) 또는 합성물(Rc-u))을 합성하고, 이 합성물에, 분자 내에 히드록실기 및 에폭시기를 가지는 글리시돌 화합물(u)을 반응시키는 방법에 의해서도 얻어진다. 이소시아네이트기 함유 화합물의 합성, 및 이소시아네이트기 함유 화합물과 글리시돌 화합물(u)의 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해서 행하면 좋다. 또한 상기 수지(Rc)에, 분자 내에 중합성 알케닐기 및 에폭시기를 가지는 중합성 알케닐 화합물(화합물(s))을 라디칼 부가시키는 방법에 의해서 얻어진다. 라디칼 부가반응은 전술의 반응방법(2)에 의해서 행하면 좋다.

혹은 수지(Rd)는 분자 내에 에폭시기 및 중합성 알케닐기를 가지는 화합물과, 다른 중합성 알케닐모노머를 공중합하는 것에 의해서 합성하는 것도 가능하다. 중합반응은 전술의 반응방법(4)에 의해서 행하면 좋다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Rd)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 그 외의 에폭시 수지로서 제공되는 제품이 있으며, 예를 들면, 다이셀카가쿠교사 제품(상품명: 셀록사이드 시리즈, 에포리드 시리즈), 아사히덴카교사 제품(상품명: 아데카레진EP 시리즈), 교에이사카가쿠 제품(상품명: 에포라이트 시리즈), 재팬에폭시레진사 제품(상품명: 에포라이트 시리즈), 재팬에폭시레진사 제품(상품명: 에피코트 시리즈), 토아고세이사 제품(상품명: UG-4000 시리즈)을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(Re)는 히드록실기를 가지는 상기 수지(Ra)에서 공지의 방법에 의해 합성할 수 있고, 예를 들면, 수지(Ra)의 히드록실기를 금속나트륨 등으로 알코올레이트화한 후, 알릴클로라이드 등의 알케닐기를 가지는 할로젠화물을 반응시키는 방법 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 메르캅토기를 가지는 상기 수지(Rb) 또는 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 상기 수지(Rc)에서 수지(Re)를 합성할 수 있고, 예를 들면, 수지(Rb)의 메르캅토기, 또는 수지(Rc)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기와, 분자 내에 중합성 알케닐기 및 에폭시기를 가지는 중합성 알케닐 화합물(s)의 에폭시기를 반응시키는 방법이 있다. 상기 수지(Rb) 또는 상기 수지(Rc)와 중합성 알케닐 화합물(s)의 반응은 전술한 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Re)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 아사히덴카교사 제품(상품명: LX-1164, ARA-200, ARA-4000) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

수지(Rf)는 카르복실기 및 중합성 알케닐기를 가지는 화합물과, 다른 중합성 알케닐모노머를 공중합하는 방법에 의해서 합성하는 것이 가능하고, 중합반응은 전술한 반응방법(4)에 의해서 행하면 된다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Rf)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 다이셀카가쿠교사 제품(상품명: 프락셀200BA) 등을 들 수 있다.

수지(Rg)는 히드록실기를 가지는 상기 수지(Ra), 메르캅토기를 가지는 상기 수지(Rb), 또는 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 상기 수지(Rc)에서 합성할 수가 있다. 합성방법으로서는 수지(Ra)의 히드록실기, 수지(Rb)의 메르캅토기, 또는 수지(Rc)의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기에, 분자 내에  $\alpha, \beta$ -불포화카르보닐기를 가지는 산염화물(아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등)을 작용시키는 방법을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

혹은 시판되고 있는 수지제품을 상기 수지(Rg)로서 사용해도 좋고, 사용 가능한 시판품으로서는 예를 들면, 토아고세이사 제품(상품명: UVA-2000 시리즈), 교에이사카가쿠사 제품(상품명: 라이트에스테르 시리즈, 라이트아크릴레이트 시리즈, 에폭시에스테르 시리즈) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

#### 화합물(CA)

분자 내에 적어도 1개의 함유소 특성기와, 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기와 반응할 수 있는 적어도 1개의 관능기를 가지는 화합물이다. 후술하는 아미노실란 화합물(c), 히드록시실란 화합물(d), 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)를 포함한다.

#### 화합물(CB)

분자 내에, 적어도 1개의 알케닐기와, 적어도 1개의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 가지는 화합물이다. 후술하는 알케닐이소티오시아네이트 화합물(x) 및 알케닐이소시아네이트 화합물(y)을 포함한다.

#### 화합물(CC)

분자 내에, 적어도 1개의 함규소 특성기와, 적어도 1개의 이소시아네이트기 또는 이소시아네이트실란 화합물(a), 이소티오시아네이트실란 화합물(b) 및 폴리이소시아네이트 화합물(z) 중 어느 하나와 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 함유 화합물, 상기 화합물(CB)을 후술의 메르캅토실란 화합물(f)과 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기 함유 화합물, 및 상기 화합물(CB)을 후술의 히드록시실란 화합물(g)과 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기 함유 화합물을 포함한다. 화합물(CA)과 화합물(a), (b) 또는 (z)의 반응, 및 화합물(CB)과 화합물(f)의 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 화합물(CB)과 화합물(g)의 반응은 전술의 반응방법(2)에 의해 행하면 된다.

화합물(CD)

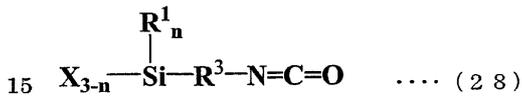
분자 내에, 적어도 1개의 함규소 특성기와, 적어도 1개의 에폭시기 또는 α,β-불포화카르보닐기를 가지는 화합물이다. 후술하는 에폭시실란 화합물(h) 및 α,β-불포화카르보닐실란 화합물(i)이 포함된다.

화합물(CE)

분자 내에, 적어도 1개의 함규소 특성기와, 적어도 1개의 제1급 아미노기, 제2급 아미노기 및 메르캅토기 중 어느 하나를 가지는 화합물이다. 후술하는 아미노실란 화합물(c) 및 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)가 포함된다.

이소시아네이트실란 화합물(a)

분자 내에, 적어도 1개의 함규소 특성기와 적어도 1개의 이소시아네이트기를 가지는 화합물이며, 하기 식(28)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

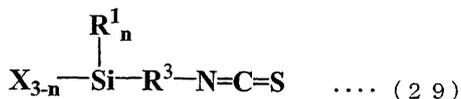


(식 중, R<sup>1</sup>, X, n은 전술과 같이 규정에 따른 기 또는 수치이며, R<sup>3</sup>은 분자량 1,000 이하의 2가의 유기기를 나타낸다.)

상기 화합물(a)의 구체예로서는 γ-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ-이소시아네이트프로필메틸메톡시실란, γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, γ-이소시아네이트프로필메틸에톡시실란, γ-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ-이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, γ-이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란, γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

이소티오시아네이트실란 화합물(b)

분자 내에, 적어도 1개의 함규소 특성기와 적어도 1개의 이소시아네이트기를 가지는 화합물이며, 하기 식(29)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, n은 전술과 같이 규정에 따른 기 또는 수치이다.)

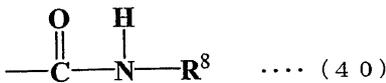
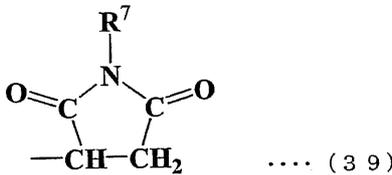
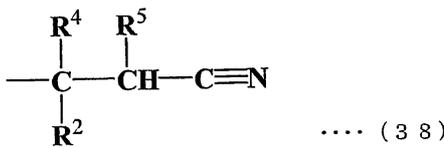
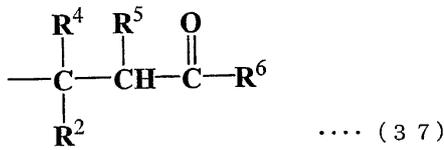
상기 화합물(b)은 공지 방법에 따라 합성할 수 있다. 예를 들면, γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란의 합성은 Org. Prep. Proced. Int., 24, 346(1995)에 기재되는 방법을 사용할 수 있다.

아미노실란 화합물(c)

분자 내에 적어도 1개의 함규소 특성기와 적어도 1개의 제1급 아미노기 또는 제2급 아미노기를 가지는 아미노실란 화합물이며, 하기 식(30)~(36) 및 하기 식(41)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(단, 상기 식 중, X는 가수분해성기를 나타내며, n은 0, 1 또는 2이다. R<sup>1</sup>은 탄소수가 1~20인 치환 혹은 비치환의 유기기를, R<sup>2</sup>는 수소원자수 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를, R<sup>3</sup>은 분자량 1,000 이하의 2가의 유기기를, R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 식 -COOR<sup>15</sup>로 나타내는 기 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를, R<sup>5</sup>는 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를, R<sup>6</sup>는 수소원자, OR<sup>16</sup>, R<sup>16</sup> 또는 NH<sub>2</sub>를 나타내고, R<sup>15</sup>는 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기이며, R<sup>16</sup>은 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기이며, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>7</sup>는 페닐기, 시클로헥실기 또는 탄소수 1~20의 유기기를, R<sup>8</sup>은 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋은 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소원자, 페닐기, 탄소수 1~20개의 유기기 또는 분자량 1,000 이하의 유기기이며, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>10</sup>은 분자량 1,000 이하의 유기기를 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 수소원자 또는 하기 식(37), (38), (39) 또는 (40)에서 나타내는 기를 각각 나타낸다. 단, R<sup>14</sup>는 R<sup>13</sup>이 식(37) 또는 (38)의 기인 때, 식(37), (38), (39) 또는 (40)의 기이며, R<sup>13</sup>이 식(39)의 기인 때, 식(37), (38) 또는 (39)의 기이며, R<sup>13</sup>이 식(40)인 때 수소원자이다.)



상기 식(30)에서 나타내는 화합물은 하기 식(117)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-1)의 아미노기와 하기 식(119)에서 나타내는 α,β-불포화 카르보닐 화합물(화합물(1))의 α,β-불포화 카르보닐기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해서 행하면 된다.

상기 식(31)에서 나타내는 화합물은 하기 식(117)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-1)의 아미노기와 하기 식(121)에서 나타내는 아크릴로니트릴계 화합물(화합물(1-1))의 α,β-불포화 카르보닐기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

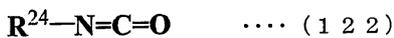
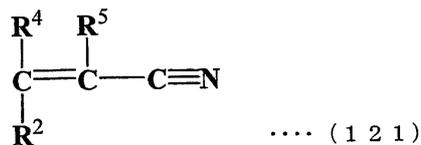
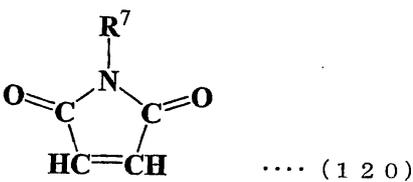
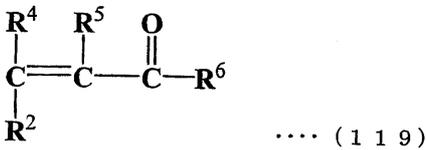
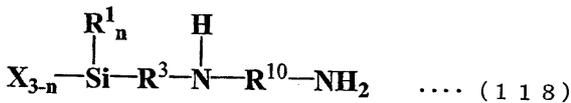
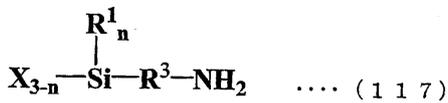
상기 식(32)에서 나타내는 화합물은 하기 식(117)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-1)의 아미노기와, 하기 식(120)에서 나타내는 말레이미드 화합물(α,β-불포화 카르보닐 화합물(화합물(1))에 속한)의 α,β-불포화 카르보닐기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(33)에서 나타내는 화합물은 하기 식(117)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-1)의 아미노기와 하기 식(122)에서 나타내는 모노이소시아네이트 화합물(화합물(m))의 이소시아네이트기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응 방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(34)에서 나타내는 화합물은 하기 식(118)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-2)을, 하기 식(119) 또는 하기 식(120)에서 나타내는 α,β-불포화 카르보닐 화합물(화합물(1)), 아크릴로니트릴계 화합물(화합물(1-1)), 및 하기 식(122)에서 나타내는 모노이소시아네이트 화합물(화합물(m)) 중의 1종 또는 2종 이상과 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(41)에서 나타내는 화합물은 분자 내에 함규소 특성기 및 α,β-불포화 카르보닐기를 가지는 α,β-불포화 카르보닐실란 화합물(i)의 α,β-불포화 카르보닐기와, 상기 식(123)에서 나타내는 아민화합물(화합물(n-1))의 제1급 아미노기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 아미노실란 화합물(c)에는 하기 식(117)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-1) 또는 하기 식(118)에서 나타내는 아미노실란 화합물(k-2)의 제1급 아미노기에 대해서 등량의 환상 카르보네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 함규소 특성기와 아미노기를 가지는 화합물도 포함된다. 환상 카르보네이트 화합물의 구체예로서는 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.



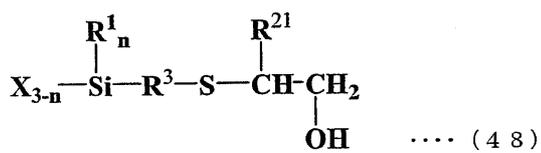
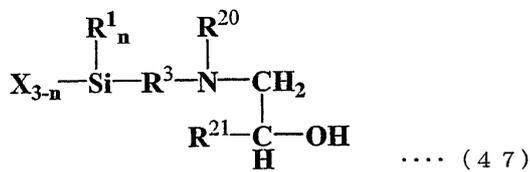
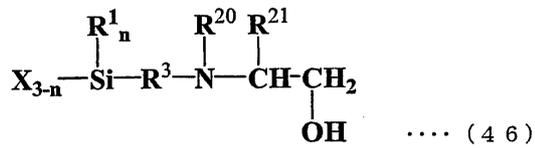
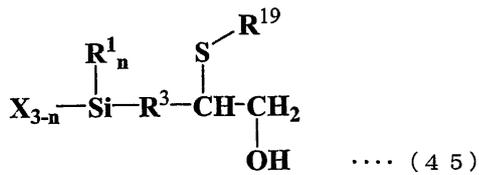
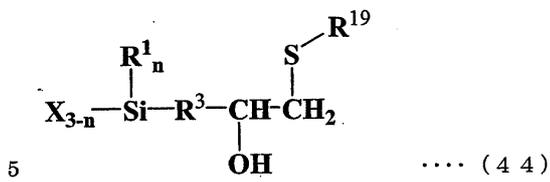
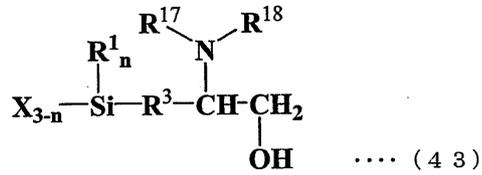
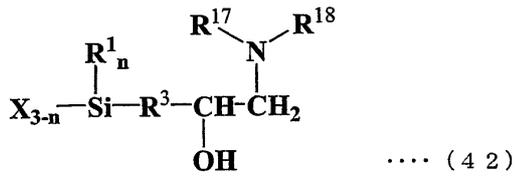
(상기 식 중,  $R^1 \sim R^2$ ,  $R^{10}$ , X 또는 n은 전술의 규정과 같은 기 또는 수치이다.  $R^{24}$ 는 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다.)

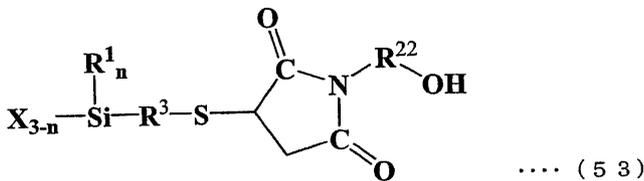
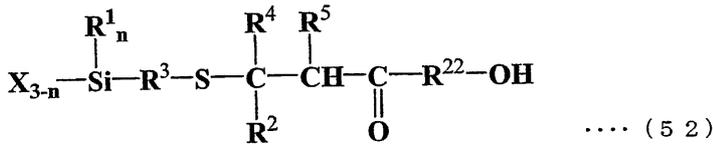
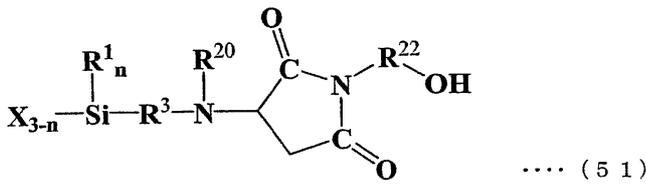
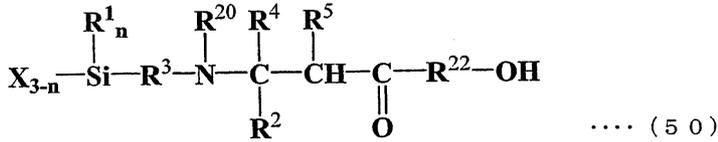
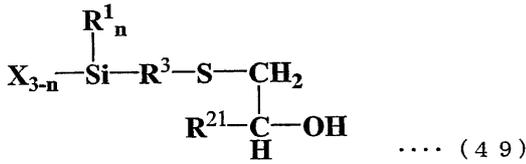
나아가 상기 아미노실란 화합물(c)에는 분자 내에 아미노기 및 메르캡토기를 가지는 아미노티올 화합물(화합물(w))의 메르캡토기와, 분자 내에 함유소 특성기 및 알케닐기를 가지는 알케닐실란 화합물(화합물(j))의 알케닐기와의 라디컬 부가반응에 의해 합성되는 분자 내에 함유소 특성기 및 아미노기를 가지는 화합물도 포함된다. 라디컬 부가반응은 전술의 반응방법(2)에 의해서 행하면 된다.

상기 아미노실란 화합물(c)의 구체예로서,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필메틸메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸-아미노이소부틸트리메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필트리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

#### 히드록시실란 화합물(d)

분자 내에, 적어도 1개의 함유소 특성기와 적어도 1개의 히드록실기를 가지는 화합물이며, 하기 식(42)~하기 식(52)에서 나타내는 화합물이 포함된다.





(상기 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, n은 전술과 같은 규정에 따른 기 또는 수치이다. R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를 각각 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>19</sup>은 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를 각각 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>22</sup>는 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타낸다.)

상기 식(42) 또는 (43)에서 나타내는 화합물은 후술의 식(58)에서 나타내는 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기와, 후술의 식(123), (124) 및 (125) 중 어느 하나에서 나타내는 아민 화합물(화합물(n-1) 및 화합물(n-2))의 아미노기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(44) 또는 (45)에서 나타내는 화합물은 후술의 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기와, 후술의 식(126)에서 나타내는 티올 화합물(화합물(o))의 메르카프토기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(46) 또는 (47)에서 나타내는 화합물은 상기 아미노실란 화합물(c)의 아미노기와 후술의 식(127)에서 나타내는 모노에폭시 화합물(화합물(o))의 에폭시기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(48) 또는 (45)에서 나타내는 화합물은 후술의 식(54)에서 나타내는 메르캅토실란 화합물(화합물(e))의 메르캅토기와 후술의 식(127)에서 나타내는 모노에폭시 화합물(화합물(화합물(o)))의 에폭시기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

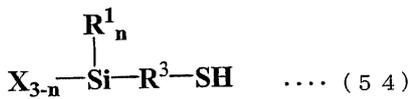
상기 식(50) 또는 (51)에서 나타내는 화합물은 후술의 식(101)에서 나타내는 아미노실란 화합물(화합물(k-1))의 아미노기와 후술의 식(128) 또는 (129)에서 나타내는 히드록실기 함유 α,β-불포화카르보닐 화합물(q)의 α,β-불포화카르보닐기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

상기 식(52) 또는 (53)에서 나타내는 화합물은 후술의 식(54)에서 나타내는 메르캅토실란 화합물(화합물(e))의 메르캅토기와 후술의 식(128) 또는 (129)에서 나타내는 히드록실기 함유 α,β-불포화카르보닐 화합물(화합물(q))의 α,β-불포화카르보닐기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

히드록실실란 화합물(d)에는 히드록실기 및 알케닐기를 가지는 화합물의 알케닐기에, 후술의 메르캅토실란 화합물(e) 또는 (f)의 메르캅토기를 라디컬 부가반응시켜서 얻어지는 화합물도 포함된다. 라디컬 부가반응은 전술의 반응방법(2)에 의해 행하면 된다.

메르캅토실란 화합물(e)

적어도 1개의 규소함유 특성기 및 적어도 1개의 메르캅토기를 가지는데, 메르캅토기 이외의 프로톤성 극성기를 가지지 않는 화합물이며, 하기 식(54)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

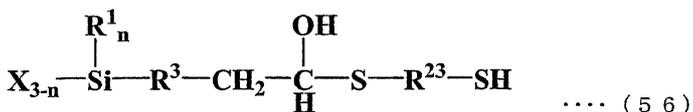
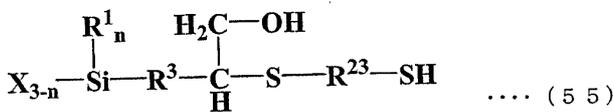


(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, n은 전술과 같은 규정에 따른 기 또는 수치이다.)

메르캅토실란 화합물(e)의 구체예로서는 γ-메르캅토프로필트리메톡시실란, γ-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ-메르캅토프로필트리에톡시실란, γ-메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 시판 품으로서 입수도 가능하다.

메르캅토실란 화합물(f)

분자 내에 적어도 1개의 함규소 특성기와 적어도 1개의 메르캅토기를 가지는 화합물이며, 하기 식(55) 또는 (56)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

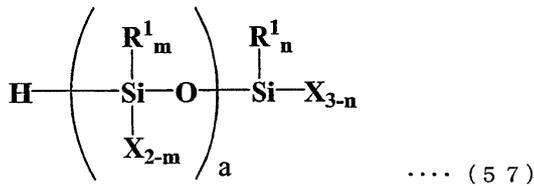


(상기 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, n은 전술과 같은 규정에 따른 기 또는 수치이고, R<sup>23</sup>은 분자량 10000 이하의 2가의 유기기를 나타낸다.)

상기 식(55) 및 (56)의 화합물은 후술의 식(58)에서 나타내는 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기와, 후술의 식(133)에서 나타내는 폴리메르캅토 화합물(v)의 메르캅토기를 반응시킴으로써 얻어진다. 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다.

히드로실란 화합물(g)

하기 식(57)에서 나타내는 화합물이다.

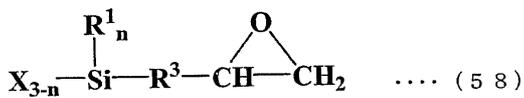


(식 중, R<sup>1</sup>, X, n은 전술과 같은 규정에 따른 기 또는 수치이고, m은 0 또는 1, a는 0 또는 1~19의 정수를 나타낸다. 반복 단위 중의 m은 반복단위마다 같아도 달라 있어도 된다.)

히드로실란 화합물(g)의 구체예로서는 트리클로로실란, 메틸디클로르실란, 디메틸클로르실란, 트리메틸실록시디클로르실란 등의 할로겐화 실란류; 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 페닐디메톡시실란, 1,3,3,5,7,7-헵타메틸-1,1-디메톡시테트라실록산 등의 알콕시실란류; 메틸디아세톡시실란, 트리메틸실록시메틸아세톡시실란 등의 아실록시실란류; 비스(디메틸케톡시메이트)메틸실란, 비스(시클로헥실케톡시메이트)메틸실란, 비스(디에틸케톡시메이트)트리메틸실록시실란 등의 케톡시메이트실란류; 디메틸실란, 트리메틸실록시메틸실란, 1,1-디메틸-3,3-디메틸디실록산 등의 하이드로실란류; 트리(이소프로페닐옥시)실란 등의 알케닐옥시실란류 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

에폭시실란 화합물(h)

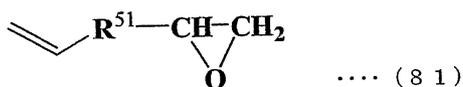
분자 내에 적어도 1개의 함규소 특성과 적어도 1개의 에폭시기를 가지는 화합물이며, 하기 식(58)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, X, n은 전술과 같은 규정에 따른 기 또는 수치이다.)

에폭시실란 화합물(h)의 구체예로서는 β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 화합물(h)은 시판품으로서 입수 가능하다.

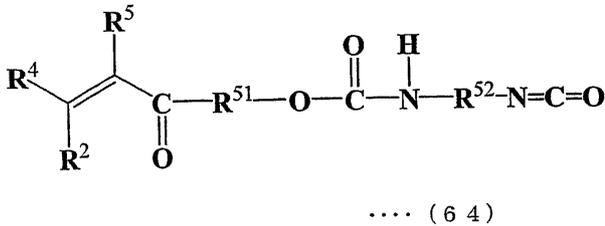
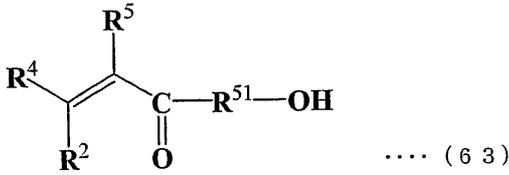
상기 화합물(h)은 함규소 특성과 이소시아네이트기 또는 이소시아네이트기를 가지는 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기에, 후술의 글리독시 화합물(u)의 히드록실기를 반응시키는 방법, 혹은 하기 식(81)에서 나타내는 분자 내에 알케닐기 및 에폭시기를 가지는 화합물의 알케닐기에, 메르캅토실란 화합물(e) 또는 메르캅토실란 화합물(f)의 메르캅토기를 라디칼 부가반응시키는 방법에 의해서 얻어진다. 화합물(CC)과 화합물(u)의 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 하기 식(81)에서 나타내는 화합물과 화합물(e) 또는 화합물(f)의 반응은 전술의 반응방법(2)에 의해 행하면 된다.



(식 중, R<sup>51</sup>은 분자량 1000 이하의 유기기를 나타낸다.)

α,β-불포화카르보닐실란 화합물(i)



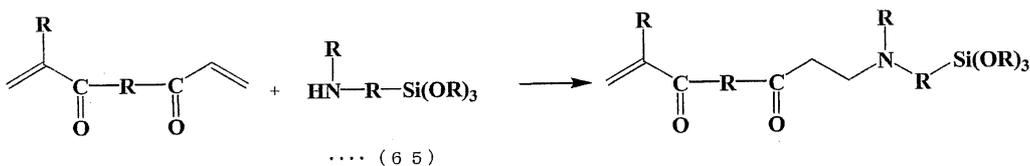


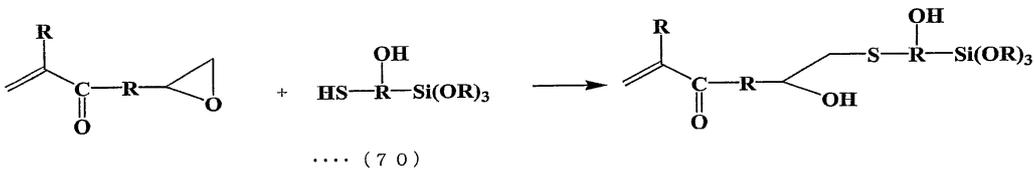
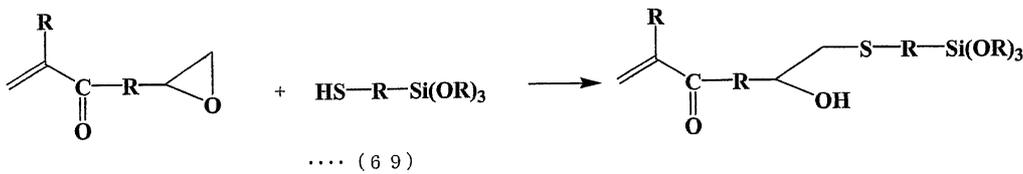
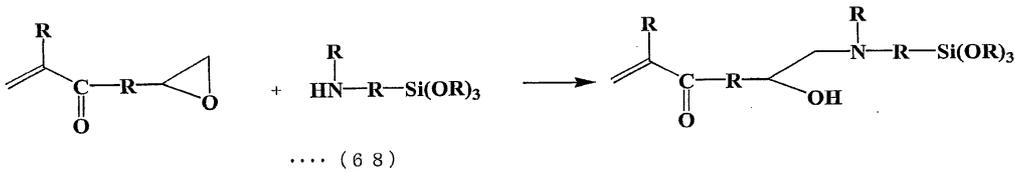
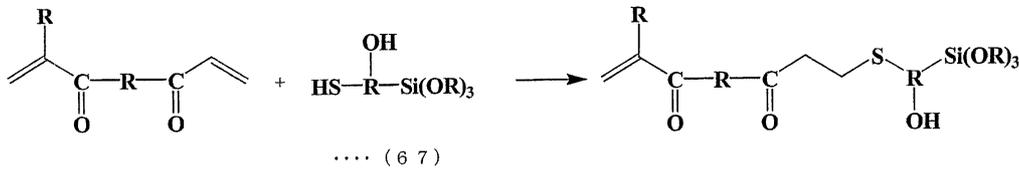
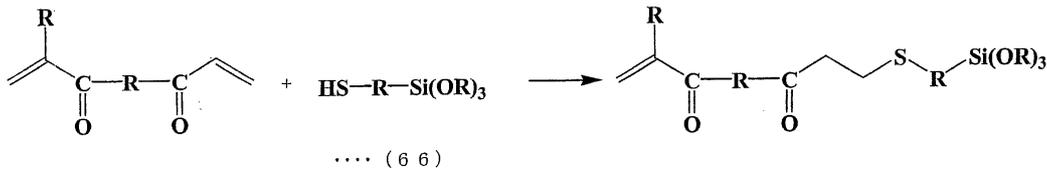
(상기 식 중, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이다. A는 분자 내에 식(60)의 (a)로 나타내는 기와 식(60)의 (b)로 나타내는 기를 가지는 (메타)아크릴계 화합물의 잔기를 나타내고, m 및 n은 1~3의 정수를 각각 나타낸다. 또한 1분자 중에 포함되는 복수의 R<sup>5</sup>는 같아도 달라도 된다. R<sup>51</sup>은 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타낸다. R<sup>52</sup>는 후술하는 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기 이외의 잔기를 나타낸다.)

상기 식(59)에서 나타내는 다가(메타)아크릴레이트 화합물(메타크릴아크릴)에는 부탄디올, 헥산디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세린, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리스티롤, 디펜타에리스티롤, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리올 화합물의 폴리(아)크릴레이트 혹은 폴리(메타)크릴레이트가 있으며, 구체예로서는 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스티롤트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스티롤헥사(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 폴리올 화합물의 폴리글리시딜에테르의 (메타)아크릴산 부가물로서 시판되고 있는 교에이카가쿠사 제품(상품명: 에폭시에스테르 40EM, 70PA, 200PA, 80MF, 3002M, 30002A) 등도 사용 가능하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(59)의 다가(메타)아크릴레이트 화합물과, 상기 아미노실란 화합물(c), 상기 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 아미노기 또는 메르캅토기와와의 반응에 의해서 반응생성물(i-1)을 얻는 마이켈 부가반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(65)(다가(메타)아크릴레이트 화합물과 화합물(c)의 반응), 하기 식(66)(다가(메타)아크릴레이트 화합물과 화합물(e)의 반응) 및 하기 식(67)(다가(메타)아크릴레이트 화합물과 화합물(f)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 상기 식(61)의 에폭시 화합물의 구체예로서는 글리디딜(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

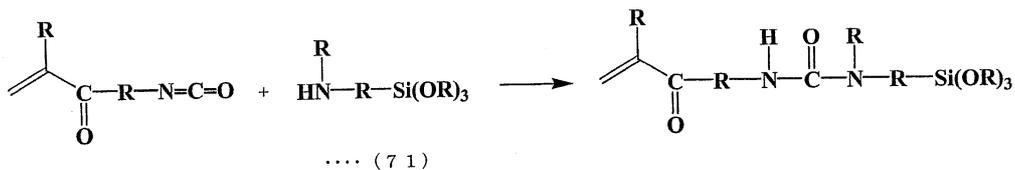
상기 식(61)의 에폭시 화합물의 에폭시기와, 상기 아미노실란 화합물(c), 상기 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 아미노기 또는 메르캅토기에서 반응생성물(i-2)을 얻는 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(68)(에폭시 화합물과 화합물(c)의 반응), 하기 식(69)(에폭시 화합물과 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 아울러 이하의 기재에 있어서의 반응을 나타내는 식에 있어서, 표기 "R"는 단순히 유기기가 존재하는 것을 나타내기 위해서 사용되고 있으며, 다른 유기기라도 같은 R로 나타내고 있다.

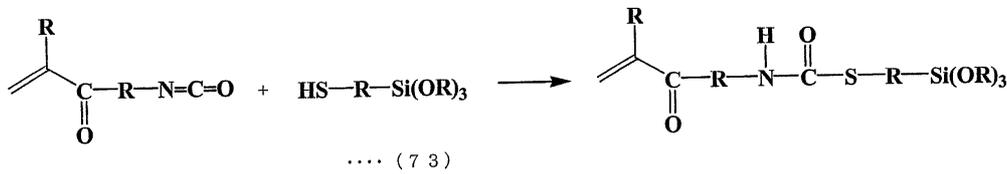
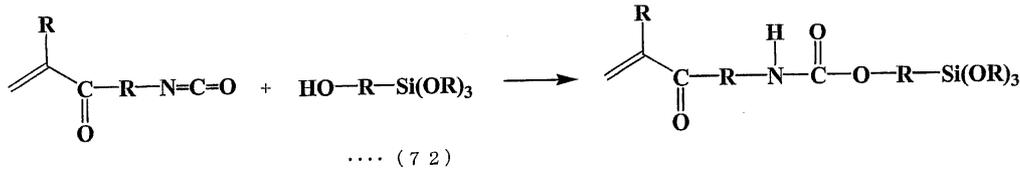




상기 식(62)의 이소시아네이트 화합물의 구체예로서 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 쇼와덴코사 제품(상품명: 카렌즈 MOI) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(62)의 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와, 상기 화합물(CA) 및 상기 메르카프토실란 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르카프토기의 반응에 의해서 반응생성물(i-3)을 얻는 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(71)(이소시아네이트 화합물과 화합물(d)의 반응) 및 하기 식(73)(이소시아네이트 화합물과 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA) 및 메르카프토실란 화합물(f)에서 선택되는 화합물이 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중의 1개의 반응관능기가 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 히드록실기와 메르카프토기가 공존하는 화합물을 사용했을 경우, 하기 식(72) 및 하기 식(73)의 반응물의 혼합물이 된다.

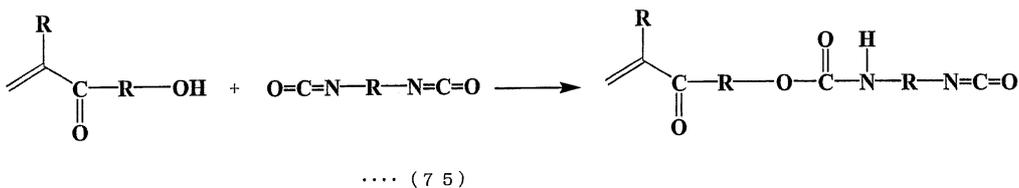
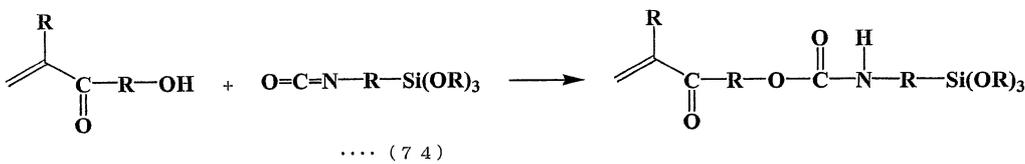




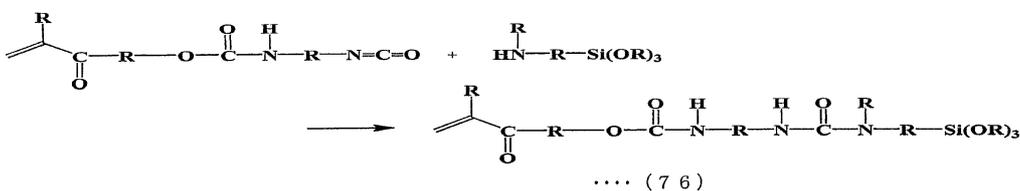
상기 식(63)의 히드록실 화합물의 구체예로서 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 등의 히드록시기 함유(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다

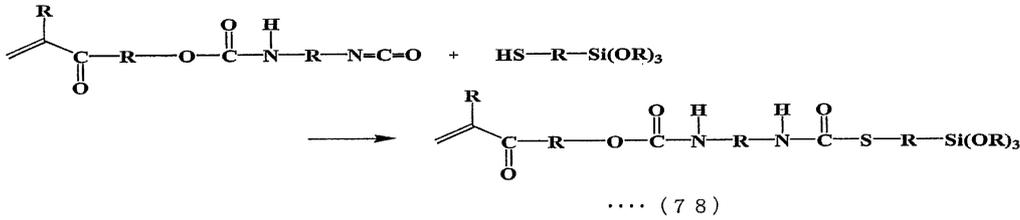
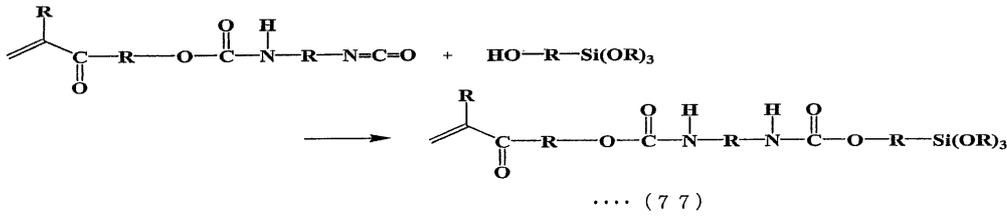
상기 식(63)의 히드록실 화합물의 히드록실기와, 상기 화합물(CC)에 속하는 화합물의 이소시아네이트기 혹은 이소티오시아네이트기의 반응에 의해서 반응생성물(i-4)을 얻는 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(74)과 같은 반응이 진행된다.

반응생성물(i-5)의 합성에 있어서, 상기 식(63)의 히드록실 화합물의 히드록실기와 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기를 반응시켜서 상기 식(64)의 반응생성물(io-z)을 합성하는 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(75)과 같은 반응이 진행된다.



상기 식(63)의 히드록실 화합물의 히드록실기와 상기 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기를 반응시켜서 생성하는 상기 식(64)의 반응생성물(io-z)과, 상기 화합물(CA) 및 상기 메르캅토실란 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기의 반응에 의해 반응생성물(i-5)을 얻는 반응은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(76)(반응생성물(io-z)과 아미노실란 화합물(c)의 반응), 하기 식(77)(반응생성물(io-z)과 히드록시실란 화합물(d)의 반응) 및 하기 식(78)(반응생성물(io-z)과 메르캅토실란 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA)이 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중의 1개의 반응성 관능기가 반응생성물(io-z)의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 히드록실기와 메르캅토기가 공존하는 화합물(f)을 사용했을 경우, 하기 식(77) 및 (78)의 반응물의 혼합물이 된다.





알케닐실란 화합물(j)

분자 내에 적어도 1개의 함유소 특성기와 적어도 1개의 알케닐기를 가지는 화합물이며, 하기와 같은 반응에 의해서 얻어지는 반응생성물(i-1)~(i-13)이 포함된다.

반응생성물(j-1): 하기 식(79)에서 나타내는 다가 알릴 화합물의 α,β-불포화카르보닐기, 아미노실란 화합물(c), 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 아미노기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

반응생성물(j-2): 하기 식(81)에서 나타내는 에폭시 화합물의 에폭시기와, 아미노실란 화합물(c), 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

반응생성물(j-3): 하기 식(82)에서 나타내는 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

반응생성물(j-4): 하기 식(83)에서 나타내는 히드록실 화합물의 히드록실기와, 화합물(CC)에서 선택되는 화합물의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시킨다.

반응생성물(j-5): 하기 식(83)에서 나타내는 히드록실 화합물의 히드록실기와, 후술하는 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의해 합성한 하기 식(86)에서 나타내는 바와 같은 분자 내에 이소시아네이트기 및 알케닐기를 가지는 반응생성물(jo-z)을 합성하고, 이 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 메르캅토실란 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기 히드록실기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

반응생성물(j-6): 하기 식(84)에서 나타내는 티올 화합물의 메르캅토기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시킨다.

반응생성물(j-7): 하기 식(84)에서 나타내는 티올 화합물의 메르캅토기와, 후술하는 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의해 하기 식(87)에서 나타내는 바와 같은 분자 내에 이소시아네이트기 및 알케닐기를 가지는 반응생성물(js-z)을 합성하고, 이 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 메르캅토기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

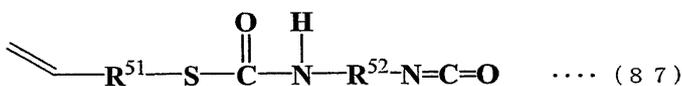
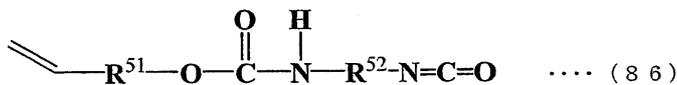
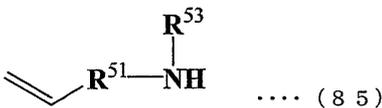
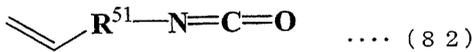
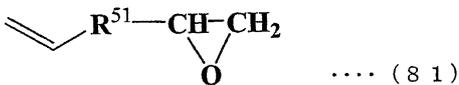
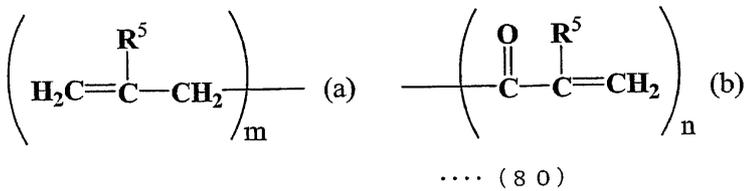
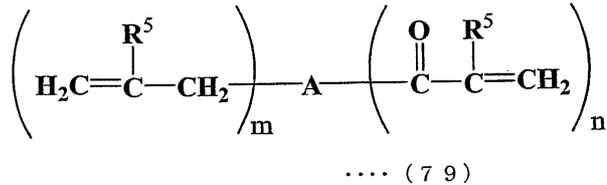
반응생성물(j-8): 하기 식(84)에서 나타내는 티올 화합물의 메르캅토기와, α,β-불포화카르보닐실란 화합물(i)의 α,β-불포화카르보닐기를 반응시킨다.

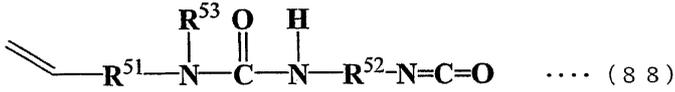
반응생성물(j-9): 하기 식(84)에서 나타내는 아민 화합물의 아미노기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 반응시킨다.

반응생성물(j-11): 하기 식(85)에서 나타내는 아민 화합물의 아미노기와, 폴리이소시아네이트 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의해 하기 식(88)에서 나타내는 바와 같이 분자 내에 이소시아네이트기 및 알케닐기를 가지는 반응생성물(jn-z)을 합성하고, 이 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 메르캅토실란 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기를 반응시킨다.

반응생성물(j-12): 하기 식(85)에서 나타내는 아미노 화합물의 아미노기와, α,β-불포화카르보닐실란 화합물(i)의 α,β-불포화카르보닐기를 반응시킨다.

반응생성물(j-13): 하기 식(85)에서 나타내는 아민화합물의 아미노기와, 에폭시실란 화합물(h)의 에폭시기를 반응시킨다.



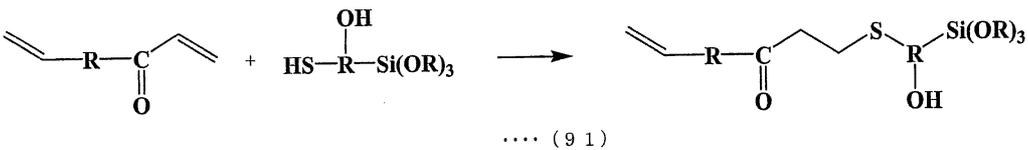
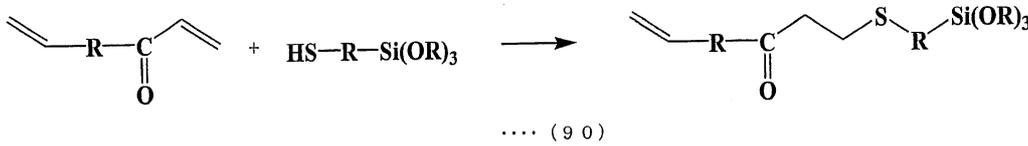


(상기 식 중, R<sup>5</sup>, R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>은 전술과 같은 규정에 따른 기이다. R<sup>53</sup>은 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. A는 분자 내에 상기 식(80)의 (a)에서 나타내는 기 및 식(80)의 (b)에서 나타내는 기를 가지는 (메타)아크릴계 화합물의 잔기를 나타내고, m 및

n은 1~3의 정수를 각각 나타낸다. 1분자 중에 포함되는 복수의 R<sup>5</sup>는 같아도 달라도 좋다.)

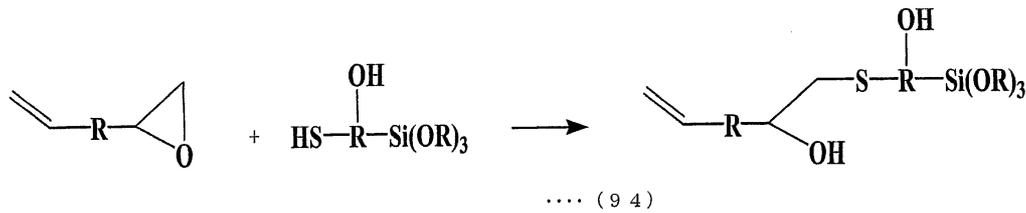
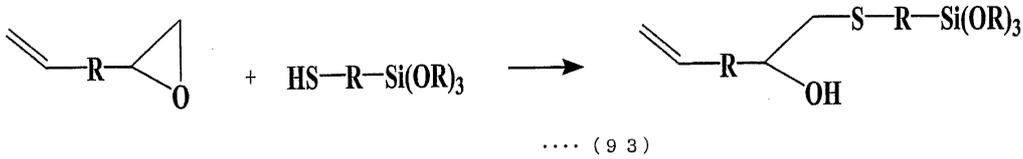
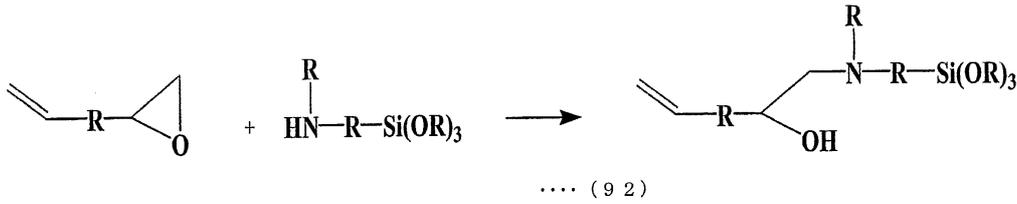
상기 식(79)의 다가 알릴 화합물은 상기 식(59)의 다가(메타)아크릴레이트 화합물의 1단말이 (메타)아크릴로일기에서 알릴기에 치환된 화합물에 상당한다. 따라서 다가 알릴 화합물의 구체예로서는 식(59)의 다가 아크릴레이트 화합물의 상기 구체예에 있어서의 1단말의 (메타)아크릴레이트기를 알릴기에 치환한 화합물을 들 수 있다.

상기 식(79)의 다가 알릴 화합물과 아미노실란 화합물(c), 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 마이켈 부가반응에 의한 반응생성물(j-1)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때 하기 식(89)(다가알릴 화합물과 화합물(c)의 반응), 하기 식(90)(다가 알릴계 화합물과 화합물(e)의 반응) 및 하기 식(91)(다가 알릴 화합물과 화합물(f)의 반응)과 같은 반응이 진행된다.



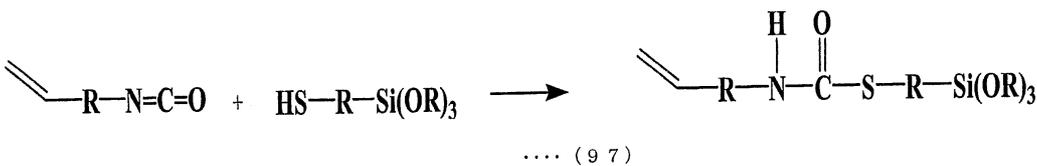
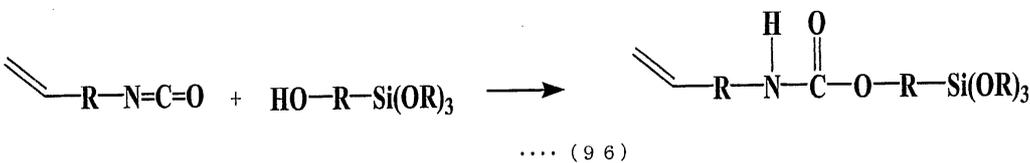
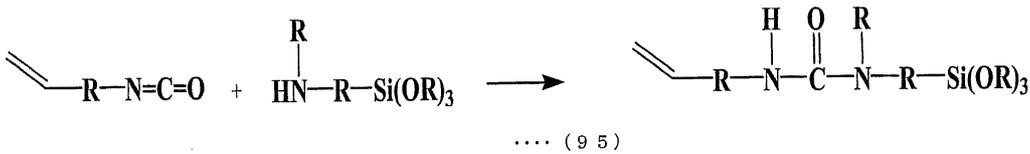
상기 (81)의 에폭시 화합물의 구체예로서는 알릴글리시딜에테르, 3-비닐시클로헥센옥시드, 다이소사 제품(상품명: 네오 알릴G), 다이셀카가쿠코교사 제품(상품명: 셀로키사이드2000) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

상기 식(81)의 에폭시 화합물의 에폭시기와, 상기 아미노실란 화합물(c), 상기 메르캅토실란 화합물(e) 및 (f)에서 선택되는 화합물의 아미노기 또는 메르캅토기와 반응에 의한 반응생성물(j-2)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(92)(에폭시 화합물과 화합물(c)의 반응), 하기 식(93)(에폭시 화합물과 화합물(e)의 반응) 및 하기 식(94)(에폭시 화합물과 화합물(f)의 반응)과 같은 반응이 진행된다.



상기 식(82)의 이소시아네이트 화합물의 구체예로서는 알릴이소시아네이트, m-이소프로페닐- $\alpha, \alpha$ -디메틸벤질이소시아네이트, 니혼사이테크인더스트리사 제품(상품명: m-TMI) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(92)의 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와, 상기 화합물(CA) 및 상기 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캡토기의 반응에 의한 반응생성물(j-3)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(95)(이소시아네이트 화합물과 화합물(c)의 반응, 하기 식(96)(이소시아네이트 화합물과 화합물(d)의 반응) 및 하기 식(97)(이소시아네이트 화합물과 화합물(d)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA) 및 상기 화합물(f)에서 선택되는 화합물이 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중 1개의 반응성 관능기가 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 상기 식(55), (56)과 같이 히드록실기와 메르캡토기가 공존하는 화합물을 사용했을 경우, 하기 식(96) 및 하기 식(97)의 반응물의 혼합물이 된다.

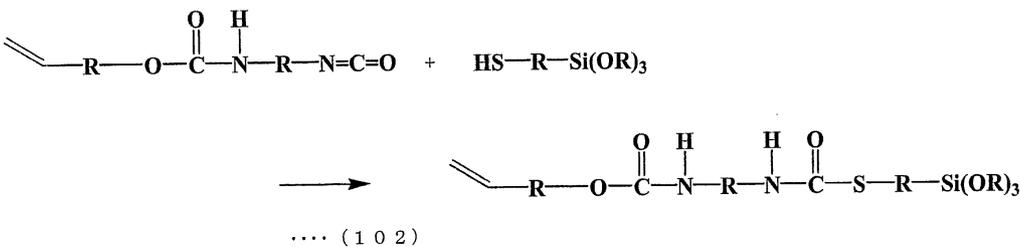
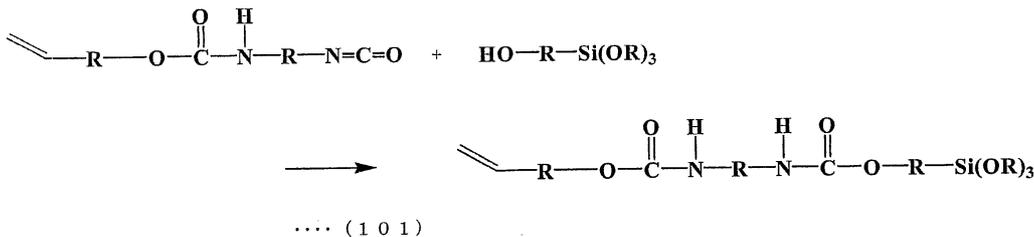
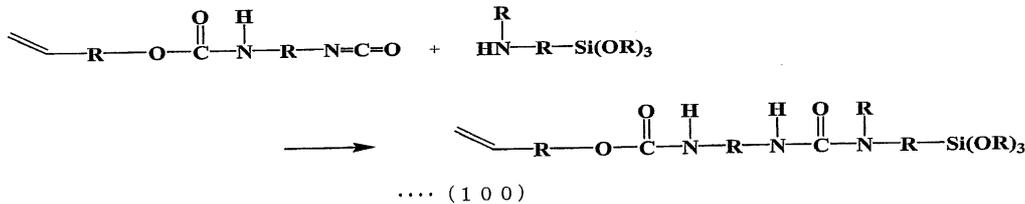
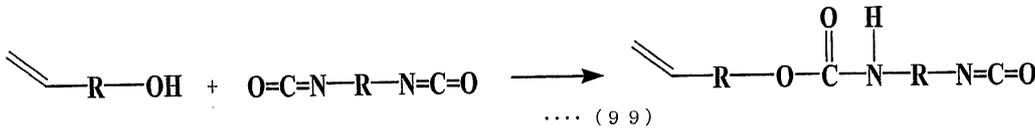
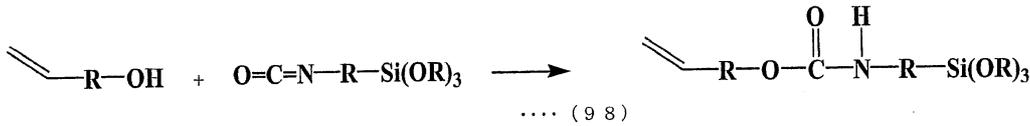


상기 식(83)의 히드록실 화합물의 구체예로서는 알릴알코올, 다이셀카가쿠사 제품(상품명: 프락셀CF-200) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(83)의 히드록실 화합물의 히드록실기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기의 반응에 의한 반응생성물(j-4)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때 하기 식(98)과 같은 반응이 진행된다.

상기 식(83)의 히드록실 화합물의 히드록실기와, 상기 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의한 상기 식(86)의 반응생성물(jo-z)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(99)과 같은 반응이 진행된다.

상기 반응생성물(jo-z)의 이소시아네이트기와, 화합물(CA)의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기의 반응에 의한 반응생성물(j-5)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 좋다. 이때, 하기 식(100)(반응생성물(jo-z)과 화합물(c)의 반응), 하기 식(101)(반응생성물(jo-z)와 화합물(d)의 반응) 및 하기 식(102)(반응생성물(jo-z)과 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA)이 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중 1개의 반응성 관능기가 반응생성물(jo-z)의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 히드록실기와 메르캅토기가 공존하는 화합물을 사용했을 경우, 하기 화학식 101(일반식) 및 하기 화학식 102(일반식)의 반응물의 혼합물이 된다.

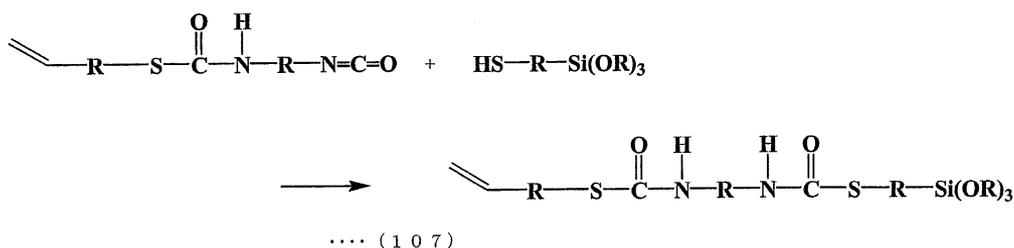
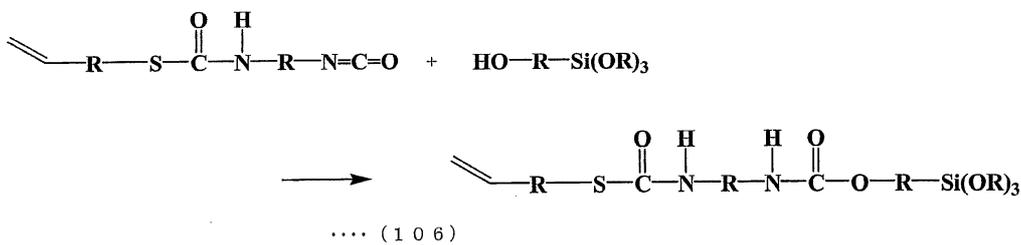
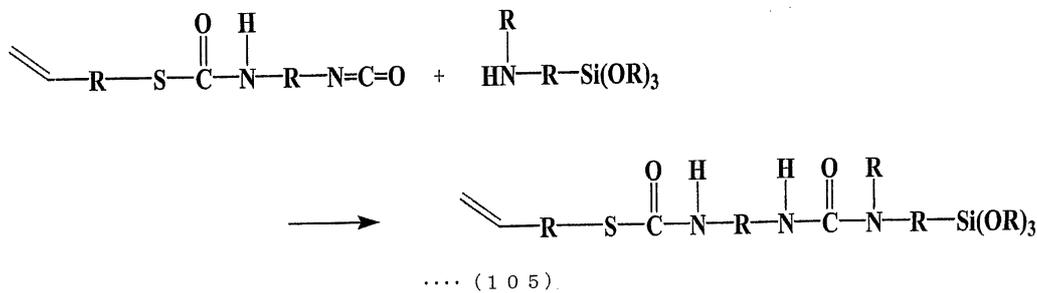
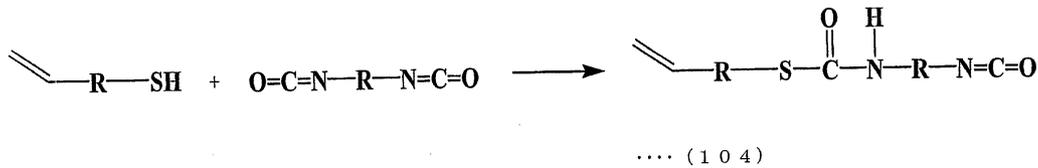
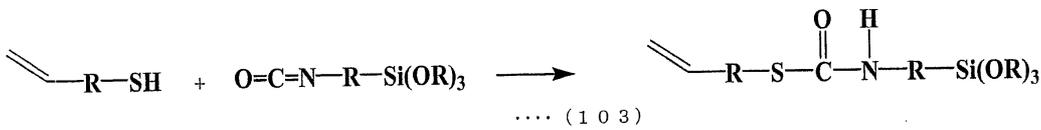


상기 식(84)에서 나타내는 티올계 화합물의 구체예로서는 알릴메르캅탄, 푸르푸릴메르캅탄 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(84)의 티올 화합물의 메르캅토기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기의 반응에 의한 반응생성물(j-6)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(103)과 같은 반응이 진행된다.

상기 식(84)의 티올 화합물의 메르캅토기와, 상기 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의한 상기 식(87)의 반응생성물(js-z)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(104)와 같은 반응이 진행된다.

상기 식(87)의 반응생성물(js-z)의 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 상기 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기의 반응에 의한 반응생성물(j-7)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때 하기 식(105)(반응생성물(js-z)과 화합물(c)의 반응), 하기 식(106)(반응생성물(js-z)과 화합물(d)의 반응) 및 상기 식(107)(반응생성물(js-z)과 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA)이 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중의 1개의 반응성 관능기가 반응생성물(js-z)의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 히드록실기와 메르캅토기가 공존하는 화합물을 사용했을 경우, 하기 식(100) 및 하기 식(107)의 반응물의 혼합물이 된다.

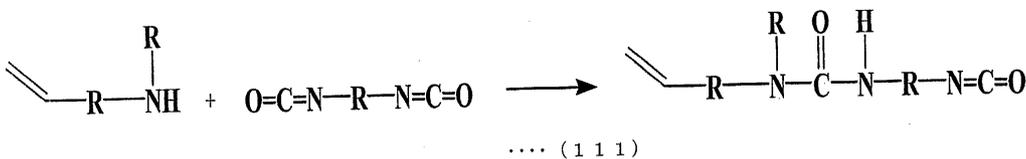
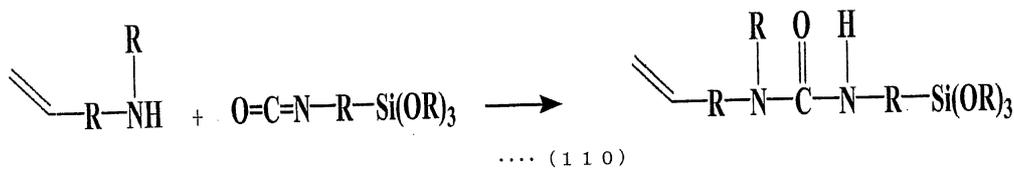
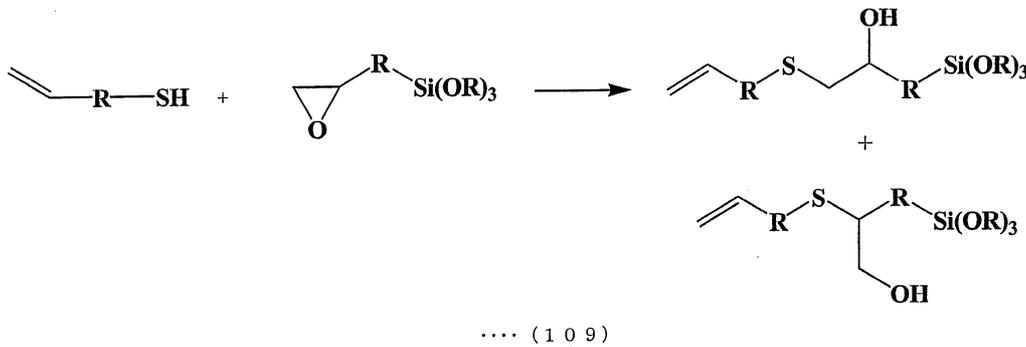
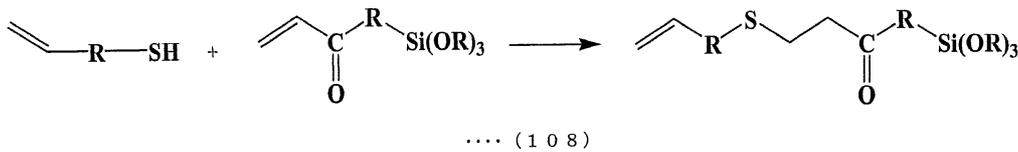


상기 식(84)의 티올 화합물의 메르캅토기와, 상기 화합물(i)의  $\alpha,\beta$ -불포화카르보닐기의 반응에 의한 반응생성물(j-8)의 합성법은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 좋다. 이때, 하기 식(108)과 같은 반응이 진행된다.

상기 식(84)의 티올 화합물의 메르캅토기와, 상기 화합물(h)의 에폭시기의 반응에 의한 반응생성물(j-9)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 일반적으로 에폭시기의 개환을 수반하는 반응은 개환의 방향에 따라서 생성물이 2종 만들어진다. 구체적으로는 하기 식(109)과 같은 반응이 진행된다.

상기 식(85)의 아민 화합물의 아미노기와, 화합물(CC)의 이소시아네이트기 또는 이소시아네이트기의 반응에 의한 반응생성물(js-z)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때 하기 식(110)과 같은 반응이 진행된다.

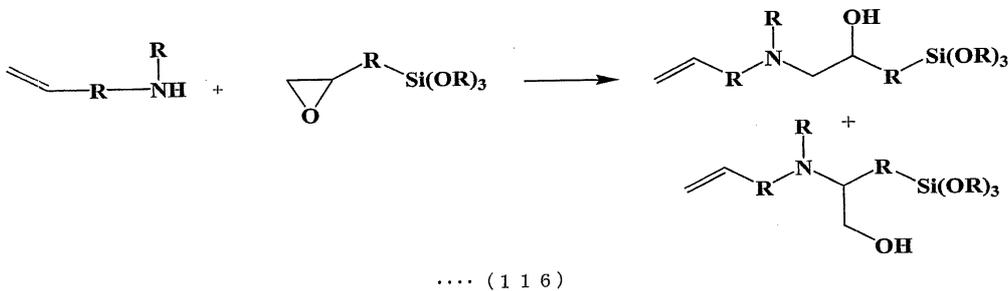
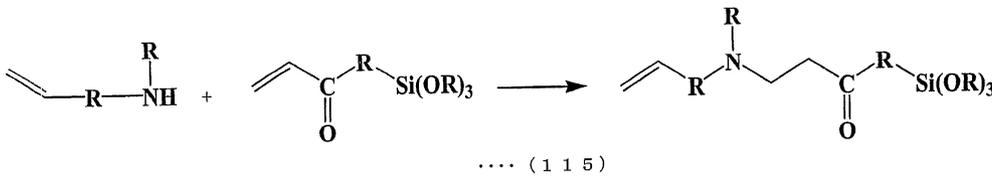
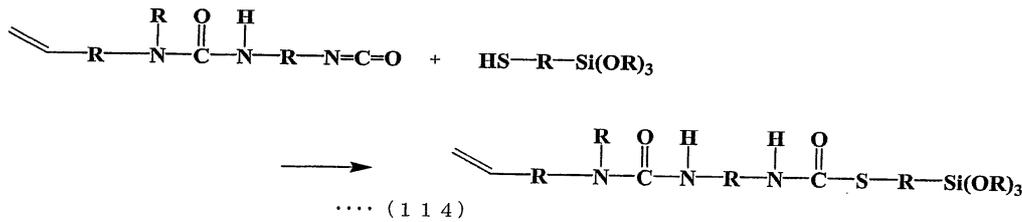
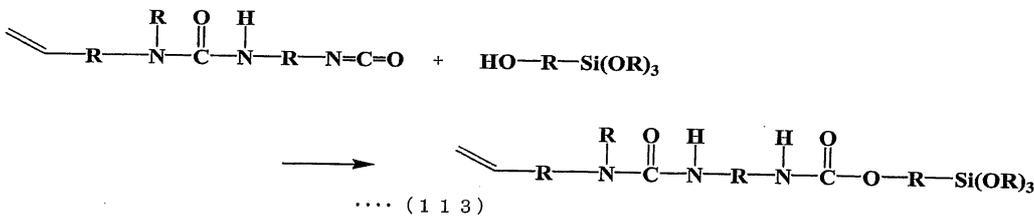
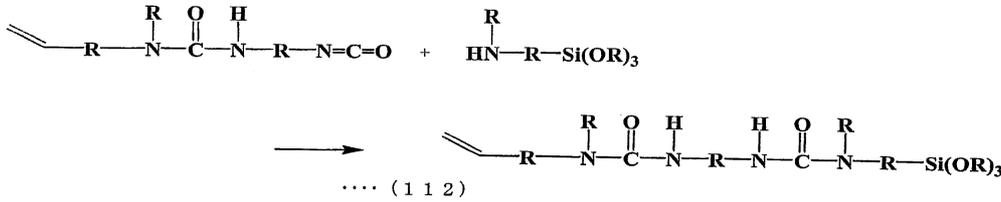
상기 식(85)의 아민 화합물의 아미노기와 상기 화합물(z)의 이소시아네이트기의 반응에 의한 상기 식(88)의 반응생성물(jn-z)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때 하기 식(111)과 같은 반응이 진행된다.



상기 식(88)의 반응생성물(jn-z)의 이소시아네이트기와, 화합물(CA) 및 상기 화합물(f)에서 선택되는 화합물의 아미노기, 히드록실기 또는 메르캅토기의 반응에 의한 반응생성물(j-11)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(112)(반응생성물(jn-2)과 화합물(c)의 반응), 하기 식(113)(반응생성물(jn-2)과 화합물(d)의 반응) 및 하기 식(114)(반응생성물(jn-2)과 화합물(e)의 반응)과 같은 반응이 진행된다. 또한 화합물(CA)가 이소시아네이트기에 대한 반응성 관능기를 복수 가질 경우, 그 중 1개의 반응성 관능기가 반응 생성물(jn-z)의 이소시아네이트기와 반응한 화합물의 혼합물이 된다. 예를 들면, 히드록실기와 메르캅토기가 공존하는 화합물을 사용했을 경우, 하기 식(113) 및 (114)의 반응물의 혼합물이 된다.

상기 식(85)의 아민 화합물의 아미노기와, 상기 화합물(i)의  $\alpha, \beta$ -불포화카르보닐기의 반응에 의한 반응생성물(j-12)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 이때, 하기 식(115)와 같은 반응이 진행된다.

상기 식(85)의 아민 화합물의 아미노기와, 상기 화합물(h)의 에폭시기와의 반응에 의한 반응생성물(j-13)의 합성은 전술의 반응방법(1)에 의해 행하면 된다. 일반적으로 에폭시기의 개환을 수반하는 반응은 개환의 방향에 따라서 생성물이 적어도 2종 만들어진다. 구체적으로는 하기 식(116)과 같은 반응을 나타내어진다.



또한 상기 알케닐실란 화합물(j)에는 분자 내에 함유소 특성기와 극성요소 부분과 알케닐기를 가지는 화합물도 포함된다. 그와 같은 화합물은 시판품으로서 입수 가능하다. 시판품으로서 신에츠카가쿠교사 제품(상품명: KBM576, X-12-575, X-12-577, X-12-563B, X-12-565) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

아미노실란 화합물(k-1)

아미노실란 화합물(k-1)은 분자 내에 적어도 1개의 함유소 특성기 및 적어도 1개의 제1급 아미노기를 가지고, 아미노실란 화합물(c)의 원료이다. 구체적으로는  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 시판품으로서 입수 가능하다. 상기 화합물의 중에서도 반응의 용이함, 널리 시판되며 입수의 용이함의 점에서,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란이 바람직하다.

아미노실란 화합물(k-2)

아미노실란 화합물(k-2)은 분자 내에 적어도 1개의 함유소 특성기, 적어도 1개의 제1급 아미노기 및 적어도 1개의 제2급 아미노기를 가지고, 아미노실란 화합물(c)의 원료이다. 구체적으로는 N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필트리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 시판품으로서 입수 가능하다. 상기 화합물의 중에서 반응이 용이함, 널리 시판되며 입수의 용이함의 점에서, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란이 바람직하다.

$\alpha,\beta$ -불포화카르보닐 화합물(1)

상기 화합물(1)은 분자 내에 적어도 1개의  $\alpha,\beta$ -불포화카르보닐기를 가지는 화합물로, (메타)아크릴산계 화합물, 비닐카르보닐계 화합물, 말렌인산계 화합물, 말레이미드계 화합물에 크게 나눌 수 있다.

(메타)아크릴산계 화합물로서는 (메타)아크릴산, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프리필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 운데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에폭시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메타)아크릴레이트, 보르닐(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디아세톤(메타)아크릴레이트, 이소부톡시메틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 7-아미노-3,7-디메틸옥틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N-t-옥틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 다이아세톤(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린, 석신산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 말레인산, 말레인산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 프탈산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 헥사히드로프탈산(메타)아크릴로일옥시에틸,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

비닐카르보닐계 화합물로서는 비닐아세톤, 비닐에틸케톤, 비닐부틸케톤, 메시틸옥사이드, 아크롤레인, 메타클롤레인, 신나밀계 화합물, 크로톤알데히드 등을 들 수 있다.

말레인산 화합물로서는 말레인산, 이타콘산, 크로톤산, 말레인산 디메틸, 말레인산 디에틸, 말레인산 디부틸, 말레인산 디2-에틸헥실, 말레인산 디옥틸 등을 들 수 있다.

말레이미드계 화합물로서는 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, 히드록시페닐모노말레이미드, N-라우렐말레이미드, 디에틸페닐모노말레이미드, p-히드록시페닐말레이미드, N-(2-클로로페닐)말레이미드 등을 들 수 있다.

나아가 상기 화합물(1)에 속하는 상기 이외의 화합물로서 그 내부에 불소원자, 유황원자 또는 인원자를 포함하는 화합물, 상기 극성요소를 함유하는 중합성 알케닐 화합물이 포함된다. 불소원자를 포함하는 화합물로서는 퍼플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트 등이 인원자를 포함하는 화합물로서는 (메타)아크릴옥시에틸페닐 에시드포스페이트 등을 들 수 있다.

상기 화합물 중에서도 반응의 용이함, 널리 시판되며 입수의 용이함의 점에서 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 말렌인산디메틸, 말렌인산디에틸, 말렌인산디부틸, 말렌인산디2-에틸헥실, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등이 화합물(1)로서 바람직하다. 이 중, 속경화성을 부여하기에는 2-에틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트가 특히 바람직하다. 또한 상기 화합물(1)은 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.

아크릴로니트릴 화합물(1-1)

상기 화합물(1-1)의 구체예로서는 아크릴로니트릴, α-메틸아크릴로니트릴, 2,4-디시아노부텐 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

이소시아네이트 화합물(m)

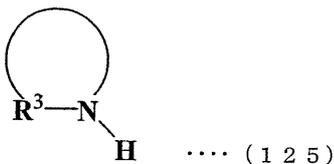
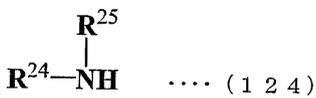
상기 화합물(m)은 분자 내에 적어도 1개의 이소시아네이트기를 가지는 화합물로, 구체예로서는 에틸이소시아네이트, n-헥실이소시아네이트, n-도데실이소시아네이트, p-톨루엔설포닐이소시아네이트, n-옥타데실이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 벤질이소시아네이트, 2-메톡시페닐이소시아네이트, γ-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트실란 등이 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

아민 화합물(n-1)

상기 화합물(n-1)은 분자 내에 적어도 1개의 제1급 아미노기를 가지는 화합물로, 구체예로서는 아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, 2,3-크실리딘, 2,4-크실리딘, 메시틸아민, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, s-부틸아민, t-부틸아민, 펜틸아민, n-헥실아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, 2-에틸헥실아민, 옥틸아민, 페네틸아민, 도데실아민, 스테아릴아민, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필메틸에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸에톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정하는 것은 아니다.

아민 화합물(n-2)

상기 화합물(n-2)은 분자 내에 적어도 1개의 제2급 아미노기를 가지는 아민 화합물이며, 하기 식(124) 및 하기 식(125)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(상기 식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>24</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이다. R<sup>25</sup>는 전술의 식(37)~(38)의 기 또는 분자량 1,000 이하의 유기기이며, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>24</sup>와 R<sup>25</sup>는 같은 기라도 좋다.)

상기 화합물(n-2)의 구체예로서는 피페리진, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N-부틸아닐린, N-펜틸아닐린, 벤질메틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디(n-부틸)아민, 디(s-부틸)아민, 디(t-부틸)아민, 디펜틸아민, 디(n-헥실)아민, 디시클로헥실아민, 디벤질아민, 디(2-에틸헥실)아민, 디옥틸아민, 디페네틸아민, 디도데실아민, 디스테아릴아민, N-페닐-아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸-아미노이소부틸트리메톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

티올 화합물(o)

상기 화합물(o)은 분자 내에 적어도 1개의 메르캅토기를 가지는 티올 화합물이며, 하기 식(126)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>24</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(o)의 구체예로서는 메탄티올, 에탄티올, 프로판티올, 이소프로판티올, n-부탄티올, s-부탄티올, t-부탄티올, 펜탄티올, 헥산티올, 2-에틸헥산티올, 옥탄티올, 데칸티올, 도데칸티올, 티오펜올, γ-메르캅토프로필트리메톡시실란, γ-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ-메르캅토프로필트리에톡시실란, γ-메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

에폭시 화합물(p)

상기 화합물(p)은 분자 내에 적어도 1개의 에폭시기를 가지는 에폭시 화합물이며, 하기 식(127)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

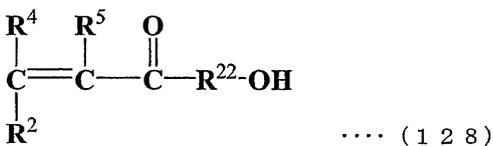


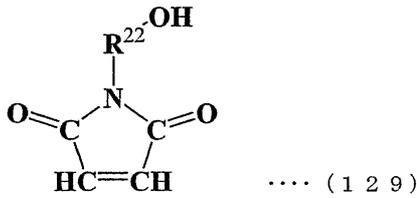
(식 중, R<sup>26</sup>는 수소원자 또는 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타내고, 상기 함유소 특성기를 포함하고 있어도 좋다.)

상기 화합물(p)의 구체예로서는 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 헥실렌옥시드, 시클로헥센옥시드, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 알릴글리시딜에테르, p-t-부틸페놀모노글리시딜에테르, 네오펜틸알코올모노글리시딜에테르, 탄소수 1~12의 임의의 탄소수의 알킬 부위를 가지는 알킬알코올의 모노글리시딜에테르체, 3-비닐시클로헥센옥시드, 1,6-헥사디올디글리시딜에테르, 에피클로로히드린, β-메틸에피클로로히드린, 글리시돌, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 상기 화합물(h)을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

히드록실기 함유 α,β-불포화카르보닐 화합물(q)

상기 화합물(q)은 분자 내에 적어도 1개의 히드록실기와 적어도 1개의 α,β-불포화카르보닐기를 가지는 히드록실기 함유 α,β-불포화카르보닐 화합물이며, 하기 식(128) 및 (129)에서 나타내는 화합물이 포함된다.





(상기 식 중, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>22</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

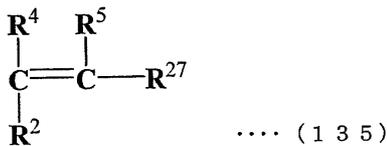
상기 화합물(q)의 구체예로서는 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 등의 히드록시기 함유 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

중합성 알케닐 화합물(s)

상기 화합물(s)은 분자 내에 적어도 1개의 중합성 알케닐기와 에폭시기를 가지는 중합성 알케닐 화합물이며, 상기 식(81)의 화합물이 포함된다.

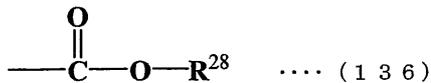
중합성 알케닐 화합물(t)

상기 화합물(t)은 분자 내에 적어도 1개의 중합성 알케닐기를 가지는 중합성 알케닐 화합물이며, 하기 식(135)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이며, R<sup>27</sup>은 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타낸다.)

상기 식(135)에 있어서의 R<sup>27</sup>이 하기 식(136)에서 나타내는 기인 경우, 일반적으로 중합반응에 사용되는 아크릴산계 화합물이 되며, 본 발명에 적합하다.



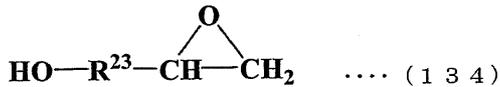
(식 중, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이며, R<sup>28</sup>은 분자량 1,000 이하의 유기기를 나타낸다.)

상기 화합물(t)의 구체예로서는 아크릴산, 메타크릴산(이하, 이크릴산과 메타크릴산 화합물을 합쳐서 (메타)아크릴산으로 기술함), 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 운데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 테트라히드프로푸릴(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메타)아크릴레이트, 보르닐(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디아세톤(메타)아크릴레이

트, 이소부톡시메틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 7-아미노-3, 7-디메틸옥틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N-t-옥틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 다이아세톤(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, (메타아크릴로일모르폴린, 아크릴로니트릴, α-메틸아크릴로니트릴, 2,4-디시아노부텐, 석신산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 말레인산, 말레인산디메틸, 말레인산디에틸, 말레인산디부틸, 말레인산디2-에틸헥실, 말레인산디옥틸, 말레인산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 프탈산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, 헥사히드로프탈산2-(메타)아크릴로일옥시에틸, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ-메타크릴옥시메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시메틸디에톡시실란, γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-아크릴옥시메틸디메톡시실란, 비닐글리시딜에테르, 알릴그릴시딜에테르, 비닐필로리돈, 비닐카르바졸, 스티렌, α-메틸스티렌, m-스티렌, p-메틸스티렌, n-에틸스티렌, p-메톡시스티렌, 디비닐벤젠, 메틸비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류, 메틸신나메이트, 에틸신나메이트, 신나믹에시드, 신나믹알데히드, 신나밀알코올, 계피산 아미드 등의 신나밀계 화합물, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시프로필(메타)아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 등의 히드록시기 함유(메타)아크릴레이트, 알릴알코올, 알릴페놀, 오이게놀(eugenol), 히드록시스티렌, 3-메틸-1-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 프로판길알코올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 운데시렌산, 2-부텐산, 푸르푸릴알코올, 9-데세놀-1,5-헥센-1-올, 2-히드록시에틸비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 메시틸옥사이드, 염화비닐, 초산비닐, 프로피온산비닐, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 에틸렌, 이들 이외의 올레핀, 불포화에스테르류, 할로겐화올레핀, 알릴아민 화합물, 알릴메트카탄 화합물, 푸르푸릴메트카탄 화합물, 상기 화합물(i), 상기 화합물(j), 상기 화합물(1), 상기 화합물(1-1), 상기 화합물(q) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

글리시돌 화합물(u)

상기 화합물(u)은 분자 내에 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 에폭시기를 가지는 글리시돌 화합물이며, 하기 식(134)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>23</sup>은 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(u)의 구체예로서는 글리시돌, 디글리세롤디글리시딜에테르, 4-히드록시-3-메톡시시크로헥실에틸렌옥사이드 등을 들 수 있는데, 이들에 한정하는 것은 아니다.

폴리메르카пто 화합물(v)

상기 화합물(v)은 분자 내에 2개 이상의 메르카пто기를 가지는 폴리메르카пто 화합물이며, 하기 식(133)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>23</sup>은 전술한 바와 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(v)의 구체예로서는 1,2-에탄디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 1,2-부탄디티올, 1,3-부탄디티올, 2,3-부탄디티올, 1,4-부탄디티올, 2,5-디메르카пто-1,3,4-티아디아졸, 디메르카пто벤젠, 디메르카пто톨루엔, 디메르카пто크실렌 1,5-디메르카пто-3-티아펜탄, 1,8-디메르카пто-3,6-디옥산옥탄, 디메르카пто나프탈렌, (±)-디티오프레이트롤(dithiothreitol), 디티오프레이트롤, 비스(3-메르카пто프로피온산)1,4-부탄디올, 비스(3-메르카пто프로피온산)에틸렌글리콜, 비스(3-메르카пто프로피온산)테트라에틸렌글리콜, 트리스(3-메르카пто프로피온산)트리메틸올프로판, 테트라키스(3-메르카пто프로피온산)펜타에틸렌글리콜, 헥사키스(3-메르카пто프로피온산)디펜타에틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 이들 외, 스피란환 골격을 가지는 양말단 티올의 화합물 등에서도 선택할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 시판품으로서 입수 가능하며, 그들을 사용해도 좋다.

아미노티올 화합물(w)

상기 화합물(w)은 분자 내에 적어도 1개의 아미노기와 적어도 1개의 메르캅토기를 가지는 아미노티올 화합물이며, 하기 식(132)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

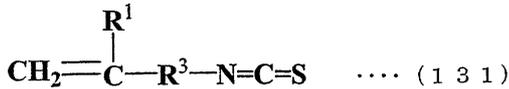


(식 중, R<sup>23</sup> 및 R<sup>25</sup>는 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(w)의 구체예로서는 아미노메틸티올, 2-아미노에틸티올, 3-아미노프로필티올, 4-아미노부틸티올, o-아미노티오페놀, p-아미노티오페놀 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

알케닐이소티오시아네이트 화합물(x)

상기 화합물(x)은 분자 내에 적어도 1개의 알케닐기와 적어도 1개의 이소티오시아네이트기를 가지는 알케닐이소티오시아네이트 화합물이며, 하기 식(131)에서 나타내는 화합물이 포함된다.

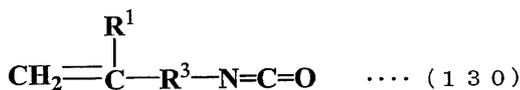


(식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(x)의 구체예로서는 알릴이소티오시아네이트 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

알케닐이소시아네이트 화합물(y)

상기 화합물(y)은 분자 내에 적어도 1개의 알케닐기와 적어도 1개의 이소시아네이트기를 가지는 알케닐이소시아네이트 화합물이며, 하기 식(130)에서 나타내는 화합물이 포함된다.



(식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 화합물(y)의 구체예로서는 알릴이소시아네이트, m-이소프로페닐- $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질이소시아네이트, 2-메타크로일옥시에틸이소시아네이트, 미즈이타케다케미컬사 제품(상품명: m-TMI), 쇼와덴코사 제품(상품명: 카렌즈 MOI) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

폴리이소시아네이트 화합물(z)

상기 화합물(z)은 분자 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 가지는 폴리이소시아네이트 화합물이며, 다이이소시아네이트 화합물 및 그것 이외의 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 다이이소시아네이트 화합물로서는 예를 들면 지방족, 지환식, 방향지방족, 방향족의 다이이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이하에 그것들의 구체예를 든다.

지방족다이이소시아네이트 화합물: 트리메틸렌다이이소시아네이트, 테트라메틸렌다이이소시아네이트, 헥사메틸렌다이이소시아네이트, 펜타메틸렌다이이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이이소시아네이트, 1,2-부틸렌다이이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이이소시아네이트, 1,3-부틸렌다이이소시아네이트, 2,4,4-또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이이소시아네이트, 2,6-다이이소시아네이트메틸카프로에이트 등.

지환식디이소시아네이트 화합물: 1,3-시클로펜텐디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산디이소시아네이트, 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 메틸-2,4-시클로헥산디이소시아네이트, 메틸-2,6-시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 이소포론디이소시아네이트 등.

방향지방족디이소시아네이트 화합물: 1,3-혹은 1,4-크실렌디이소시아네이트 또는 그들의 혼합물,  $\omega,\omega'$ -디이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠, 1,3-혹은 1,4-비스(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)벤젠 또는 그들의 혼합물 등.

방향족디이소시아네이트 화합물: m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-또는 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-톨루이딘디이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르디이소시아네이트 등.

디이소시아네이트 화합물 이외의 폴리이소시아네이트 화합물로서는 지방족, 지환식, 방향지방족, 방향족의 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하에, 그 구체예를 든다.

지방족 폴리이소시아네이트 화합물: 리진에스테르트리이소시아네이트, 1,4,8-트리이소시아네이트옥탄, 1,6,11-트리이소시아네이트운데칸, 1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-트리이소시아네이트헥산, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아네이트-5-이소시아네이트메틸옥탄 등.

지환식 폴리이소시아네이트 화합물: 1,3,5-트리이소시아네이트시클로헥산, 1,3,5-트리메틸이소시아네이트시클로헥산, 3-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트, 2-(3-이소시아네이트프로필)-2,5-디(이소시아네이트메틸)-비시클로[2,2,1]헵탄, 2-(3-이소시아네이트프로필)-2,6-디(이소시아네이트메틸)-비시클로[2,2,1]헵탄, 5-(2-이소시아네이트에틸)-2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-비시클로[2,2,1]헵탄, 6-(2-이소시아네이트에틸)-2-이소시아네이트메틸-3-(3-이소시아네이트프로필)-비시클로[2,2,1]헵탄, 5-(2-이소시아네이트에틸)-2-이소시아네이트메틸-2-(3-이소시아네이트프로필)-비시클로[2,2,1]헵탄, 6-(2-이소시아네이트에틸)-(3-이소시아네이트프로필)-비시클로[2,2,1]헵탄 등.

방향지방족 폴리이소시아네이트 화합물: 1,3,5-트리이소시아네이트메틸벤젠 등.

방향족 폴리이소시아네이트 화합물: 트리페닐메탄-4,4',4''-트리이소시아네이트, 1,3,6-트리이소시아네이트벤젠, 2,4,6-트리이소시아네이트톨루엔, 4,4'-디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 등.

그 외의 폴리이소시아네이트 화합물: 페닐디이소티오시아네이트 등 유황원자를 포함하는 디이소시아네이트류 등.

### 금속 화합물(S-1)

금속화합물(S-1)로서는 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디부틸주석디말레이트, 디옥틸주석디말레이트, 디부틸주석프탈레이트, 디옥틸주석프탈레이트, 옥틸산제1주석, 디부틸주석메톡시드, 디부틸주석디메톡시드, 디옥틸주석디메톡시드, 디부틸주석디아세틸아세테이트, 디옥틸주석디아세틸아세테이트, 디부틸주석디바사테이트, 디옥틸주석디바사테이트, 디부틸주석옥사이드와 프탈산디에스테르의 반응생성물, 스테아린산 등의 주석계 화합물, 비스무트계 화합물, 닛트카세이사 제품(상품명: T-100, U-100, U-130, U-15, U-20, U-200, U-220, U-230, U-28, U-300, U-303, U-317, U-340, U-400, U-50, U-500, U-550, U-600, U-700, U-700ES, U-8, U-800, U-810, U-830, U-ES, U-280, U-350, U-360, U-840, U-850, U-860, U-870), 산료유기고세이사 제품(상품명: SCAT-1, SCAT-1W, SCAT-4A, SCAT-7, SCAT-8, SCAT-8B, SCAT-24, SCAT-25, SCAT-27, SCAT-31A, SCAT-32A, SCAT-46A, SCAT-51, SCAT-52A, No.918, STANN BL, STANN SNT-1F), 스미카바이엘우레탄사 제품(상품명: 데스모라피드PA, 데스모라피드SO)의 외에, 아세틸아세톤금속염(대표적으로는 금속이 알루미늄 혹은 칼륨의 것) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

### 아민 화합물(S-2)

아민 화합물(S-2)로서는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노프로필아민, 헥사메틸렌디아민, 메틸헵타메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 구아니딘(guanidine), 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 올레일아민 등의 지방족 아민류; 멘센디아민, 이소포론디아민, 노르보르난디아민, 피페리딘,



로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란 화합물 및 이소티오시아네이트실란 화합물;  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노페닐크리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필크리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리에톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리에톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)아민 등의 아미노실란 화합물;  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등의 메르캅토타실란 화합물;  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시실란;  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 아크릴실란 화합물;  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 메타크릴실란 화합물; 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리클로로실란 등의 비닐실란 화합물; 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라실란, 비스(3-메틸디에톡시실릴프로필)테트라실란, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라실란, 비스(3-메틸디에톡시실릴프로필)테트라실란, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설피드, 비스(3-메틸디에톡시실릴프로필)디설피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설피드 등의 설피드기를 가지는 실란 화합물; 1,3,5-N-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란 등의 이소시아누레이트실란 화합물(a), 상기 화합물(b), 상기 화합물(c), 상기 화합물(d), 상기 화합물(e), 상기 화합물(f), 상기 화합물(h), 상기 화합물(i), 상기 화합물(j), 분자 내에 적어도 1개의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지, 분자 내에 적어도 1개의 이소시아네이트기를 가지는 우레탄프래폴리머, 티탄커플링제, 실리케이트 화합물(예를 들면, 메틸실리케이트, 에틸실리케이트, 미즈비시카가쿠사 제품(상품명: MS51)) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

**II. 경화촉매(B): 루이스산 또는 그 착체**

경화촉매(B), 즉 할로젠화 금속 및 할로젠화 붕소루 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 그 착체와, 본 발명의 경화성 수지(A)의 함유소 특성기의 반응(가수분해성 실릴기의 습분에 의한 가수분해 및 실라놀기의 축합)에 의해 가교 형성할 때의 반응촉매이며, 극히 단시간에 경화성 수지(A)를 경화시킨다. 그 촉매작용은 함유소 특성기가 2관능성기의 경우는 거의 작용하지 않거나, 3관능성기의 경우, 및 함유소 특성기가 2관능성기이라도 경화성 수지(A)가 극성요소를 가지는 경우에 유효하게 된다. 촉매의 유효성은 경화성 수지(A)가 극성요소를 가지고 함유소 특성기가 3관능성기인 경우에 가장 높고, 함유소 특성기는 3관능성기이나 극성요소는 없는 경우가 다음으로 높다.

루이스산으로서는 염화티탄(IV), 염화주석(IV), 염화지르코늄(IV), 염화알루미늄(III), 염화철, 염화아연, 염화동, 염화안티몬, 염화갈륨, 염화인듐, 취화티탄, 취화주석, 취화지르코늄, 취화알루미늄, 취화철, 취화아연, 취화동 등의 할로젠화 금속; 및 3불화붕소, 3염화붕소, 3취화붕소, 3요오드화붕소 등의 할로젠 등의 할로젠화 붕소를 들 수 있다. 또한 상기 루이스산의 착체로서는 아민 착체, 알코올 착체, 에테르 착체를 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 아민 착체를 구성하는 아민 화합물로서는 암모니아, 모노에틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 피페리딘, 아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있다. 알코올 착체를 구성하는 알코올류로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올 등의 1급 알코올, 및 이소프로판올, 1-부탄올 등의 2급 알코올을 들 수 있다. 에테르 착체를 구성하는 에테르류로서는 디메틸에테르, 디에틸에테르, n-디부틸에테르 등을 들 수 있다. 단 착체를 구성하는 요소는 이들에 한정되는 것은 아니다. 루이스산 착체 중에서는 특히 BF<sub>3</sub>의 착체가 취급이 용이한 등의 점에서 바람직하다.

상기 루이스산 또는 착체를 경화촉매로서 사용했을 때에 경화가 빨라지는 이유로서는 이와 같은 경화촉매가 경화성 수지 조성물 중에 있어서 함유소 특성기 근방에 국재하기 쉬운 것이 생각된다. 유기주석 화합물과 같은 유기금속 화합물은 유기기의 존재에 의해 유기성을 가지고, 폴리머 주쇄와의 친화성에 의해 경화성 수지 조성물 중에서 비교적 균일하게 존재하지

만, 상기 루이스산 및 그 착체는 유기금속 화합물과는 다르며, 무기성이 높으므로, 경화성 수지 조성물 중에서도 무기성이 보다 높은 규소원자와의 친화성이 높고, 함유소 특성기의 주위에 국제화하는 경향이 생긴다. 이 때문에, 사용량이 소량이라도 유효하게 작용한다고 생각된다.

상기 경화성 수지(A)의 경화성에 미치는 촉매효과는 그 상기 루이스산의 산성의 강도에 따라서 영향을 받을 것으로 생각된다.

상기 경화촉매(B)는 상기 루이스산 또는 그 착체를 단독으로 사용해도 2종 이상 병용해도 좋다. 또한 상기 경화촉매(B)의 배합비율은 상기 경화성 수지(A) 100중량부당 0.001~10중량부가 바람직하고, 특히 100중량부당 0.01~5중량부의 비율이 호적하다.

### III. 임의의 배합성분: 아미노실란 화합물(C)

분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와, 아미노기를 가지는 화합물이다. 경화촉매(B)의 촉매작용에 의해서 활성화한 경화성 수지(A)의 함유소 특성기가 아미노실란 화합물(C)과 작용해서 결합해서 아미노실란 화합물(C)이 가교 요소가 됨으로써 경화성 수지(A)의 경화성이 향상하고, 접착성도 향상한다. 전술의 경화성 수지(A)의 제조원료인 아미노실란 화합물(c)이라도 좋다.

아미노실란 화합물(C)의 구체예로서는  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필트리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민 등의 아미노실란 화합물을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

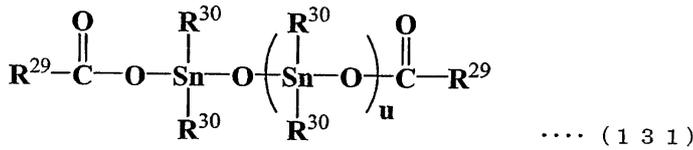
상기 아미노실란 화합물(C)의 배합량은 특히 한정되지 않지만, 경화성 수지(A) 100중량부당 0.1~20중량부의 비율이 바람직하고, 특히 100중량부당 1~10중량부의 비율이 호적하다.

### IV. 임의의 배합성분: 제2경화촉매(D)

제2경화촉매(D)는 상기 경화 촉매(B) 즉 상기 루이스산 또는 그 착체와 병용할 수 있는 경화촉매이다. 제2경화촉매(D)에는 유기주석 화합물 및 그것 이외의 유기금속 화합물, 아민류 등의 염기, 카르본산 및 유기인산 화합물 등의 산이 포함된다. 또한 공기 중의 수분(습기)도 촉매로서 작용한다.

유기주석 화합물로서는 예를 들면, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디부틸주석디말레이트, 디옥틸주석디말레이트, 디부틸주석프탈레이트, 디옥틸주석프탈레이트, 옥틸산제1주석, 디부틸주석메톡시드, 디부틸주석디메톡시드, 디옥틸주석디메톡시드, 디부틸주석디아세틸아세테이트, 디옥틸주석디아세틸아세테이트, 디부틸주석디바사테이트, 디옥틸주석디바사테이트, 디부틸주석옥사이드와 프탈산디에스테르의 반응생성물, 스테아린산주석 등의 주석 화합물을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 유기주석 화합물 중에서 디옥틸주석 화합물은 경화성 수지의 경화속도의 점에서 극히 바람직하다. 또한 디옥틸주석 화합물은 일반적으로 사용되고 있는 디부틸주석 화합물보다 안전성이 높은 것이 알려지고 있으며, 위험성·유해성의 문제가 없다. 디옥틸주석 화합물에는 상술에서 예시하는 주석 화합물에 포함되는 화합물 이외에, 다음에 서술하는 식(131), (133)에서 나타내는 화합물에 있어서 R<sup>30</sup>이 옥틸기인 것도 포함되며, u=0~5의 정수인 화합물이 특히 유용하다.

하기 식(131)은 제2경화촉매(D)로서 사용 가능한 유기주석 화합물을 나타내고, 폴리(디알킬스탄옥산)디카르복실레이트를 나타내고 있다.

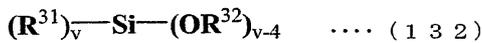


(식 중, R<sup>29</sup> 및 R<sup>30</sup>은 탄소수 1~12개의 치환 혹은 비치환의 탄화수소기를, u는 1 이상의 정수를 각각 나타내고, R<sup>29</sup> 및 R<sup>30</sup>은 같아도 달라도 좋다.)

R<sup>29</sup> 또는 R<sup>30</sup>에서 나타내는 탄화수소기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 라우릴 등의 직쇄 혹은 분기쇄상 알킬기, 치환 혹은 비치환의 페닐기 등을 들 수 있다. u는 1 이상의 정수이면 되지만, 바람직하게는 1~3의 정수이다.

상기 식(131)에서 나타내는 폴리(디알킬스탄옥산)디카르복실레이트의 구체예로서는 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(아세톡시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(부틸옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(옥타노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(2-에틸헥사노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(라우로일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-비스(아세톡시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-비스(부틸옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-비스(옥타노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-비스(에틸헥사노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라부틸-1,3-비스(라우로일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라옥틸-1,3-비스(아세톡시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라옥틸-1,3-비스(부틸옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라옥틸-1,3-비스(옥타노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라옥틸-1,3-비스(2-에틸헥사노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라옥틸-1,3-비스(라우로일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라라우릴-1,3-비스(아세톡시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라라우릴-1,3-비스(부틸옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라라우릴-1,3-비스(옥타노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라라우릴-1,3-비스(2-에틸헥사노일옥시)디스탄옥산, 1,1,3,3-테트라라우릴-1,3-비스(라우로일옥시)디스탄옥산 등의 테트라알킬디스탄옥산디카르복실레이트; 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(아세톡시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(부틸옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(옥타노일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(2-메틸헥사노일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(라우로일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사부틸-1,5-비스(아세톡시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사부틸-1,5-비스(부틸옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사부틸-1,5-비스(옥타노일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사부틸-1,5-비스(2-에틸헥사노일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사부틸-1,5-비스(라우로일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사라우릴-1,5-비스(아세톡시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사라우릴-1,5-비스(부틸옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사라우릴-1,5-비스(2-에틸헥사노일옥시)트리스탄옥산, 1,1,3,3,5,5-헥사라우릴-1,5-비스(라우로일옥시)트리스탄옥산 등의 헥사알킬트리스탄옥산디카르복실레이트 등을 들 수 있다.

나아가 상기 식(131)에 나타내는 폴리(디알킬스탄옥산)디카르복실레이트가 하기 식(132)에서 나타내는 실리케이트 화합물과 반응한 반응생성물이 폴리(디알킬스탄옥산)디실리케이트 화합물도 제2경화촉매(D)로서 사용 가능하다.

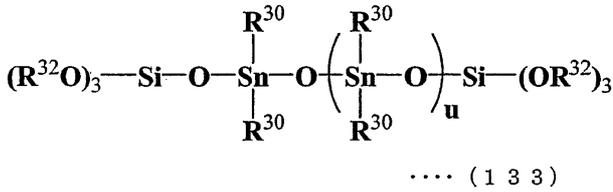


(식 중, R<sup>31</sup> 및 R<sup>32</sup>는 탄소수 1~4개의 알킬기를, v는 0~3개의 정수를 각각 나타내고, R<sup>31</sup> 및 R<sup>32</sup>는 같아도 달라도 좋고, R<sup>31</sup> 및 R<sup>32</sup>는 각각 복수 있는 경우에는 그것들은 같아도 달라도 좋다.)

상기 식(132)의 알킬기, R<sup>31</sup> 및 R<sup>32</sup>의 각각은 구체적으로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸이다. 사용 가능한 식(132)의 실리케이트 화합물의 구체예로서 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등의 테트라알콕시실란; 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시에틸실란, 트리에톡시프로필실란, 트리에톡시이소프로필실란, 트리에톡시부틸실란 등의 트리알콕시모노알킬실란; 디에톡시디메틸실란, 디에톡시에틸실란, 디에톡시디프로필실란, 디에톡시이소프로필실란, 디에톡시디부틸실란 등의 디알콕시디알킬실란; 에톡시트리메틸실란, 에톡시트리에틸실란, 에톡시트리프로필실란, 에톡시트리이소프로필실란, 에톡시트리부틸실란 등의 모노알콕시트리알킬실란 등을 들 수 있다. 또한 이들의 알콕시실란의 가수분해물도, 마찬가지로 사용할 수 있다.

상기 식(131)의 폴리(디알킬스탄옥산)디카르복실레이트와 상기 식(132)의 실리케이트 화합물 또는 그 가수분해물과 반응물은 이들을 100~130도에서 1~3시간정도 가열하고, 생성하는 카르본산에스테르를 감압 제거함으로써 진행한다. 이때,

카르복실기 1당량에 대하여 알콕시기가 1당량 이상이 되도록 하는 비율로 양자를 반응시키고, 카르복실기를 완전하게 반응·소실시키는 것이 바람직하다. 카르복실기가 남아 있으면, 촉매활성이 저하한다. 이 반응은 용매의 존재 하 또는 부존재에서 행할 수 있는데, 통상 용매의 부존재하에서 바람직하지 않다. 반응생성물인 폴리(디알킬스판옥산)디실리케이트 화합물의 구체적으로는 하기 식(133)에서 나타내는 화합물을 들 수 있다.



(식 중, R<sup>30</sup> 및 R<sup>32</sup> 및 u는 전술과 같은 규정에 따른 기이다.)

상기 유기주석 화합물은 시판품으로서 입수 가능하며, 그들을 이용할 수 있다. 시판품으로서의 닛토카세이사 제품(상품명: T-100, U-100, U-130, U-15, U-20, U-200, U-220, U-230, U-28, U-300, U-303, U-317, U-340, U-400, U-50, U-500, U-550, U-600, U-700, U-700ES, U-8, U-800, U-810, U-830, U-ES, U-280, U-350, U-360, U-840, U-850, U-860, U-870), 산쿄유기코세이사 제품(상품명: SCAT-1, SCAT-1W, SCAT-4A, SCAT-7, SCAT-8, SCAT-8B, SCAT-24, SCAT-25, SCAT-27, SCAT-31A, SCAT-32A, SCAT-46A, SCAT-51, SCAT-52A, No.918, STANN BL, STANN SNT-1F), 스미카바이엘우레탄사 제품(상품명: 데스모라피드PA, 데스모라피드SO) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

제2경화촉매(D)로서 사용 가능한 유기주석 화합물 이외의 유기금속 화합물로서는 상기 유기주석 화합물의 주석이 비스무트로 치환된 비스무트 화합물; 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 트리에탄올아민티타네이트 등의 티타네이트 화합물류; 옥틸산염, 나프텐산염, 나프텐산니켈, 나프텐산리튬, 나프텐산코발트 등의 카르복산 금속염; 알루미늄 아세틸아세토네이트 착체, 바나듐아세틸아세토네이트 착체 등의 금속아세틸아세토네이트 착체; 닛토카세이사 제품(상품명: U-600, U-660) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

제2경화촉매(D)로서 사용 가능한 아민류로서는 γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, γ-아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-나프틸-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필메틸메톡시실란, N-나프틸-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(n-부틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-메틸-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필트리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페닐트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민등의 아미노실란 화합물; 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노프로필아민, 헥사메틸렌디아민, 메틸펜타메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 구아니딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 올레일아민 등의 지방족 아민류; 멘센디아민, 이소포론디아민, 노르보르난디아민, 피페리딘, N,N'-디메틸피페리딘, N-아미노에틸피페리딘, 1,2-디아미노시클로헥산, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-메틸시클로헥실)메탄, 폴리시클로폴리아민, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데센-7(DBU) 등의 지환식 아민류; 메타페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐설폰 등의 방향족 아민류; m-크실렌디아민, 벤질디메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 지방방향족 아민류; 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4-8.10-테트라옥사스피로(tetraoxaspiro)[5,5]운데칸(ATU), 모르폴린, N-메틸모르폴린, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민, 폴리옥시에틸렌디아민 등의 에테르 결합을 가지는 아민류; 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등이 히드록실기 함유 아민류; 다이머산에 디에틸렌트리아민이나 디에틸렌테트라민 등의 폴리아민을 반응시켜서 얻어지는 폴리아미드, 다이머산 이외의 폴리카르복산을 사용한 폴리아미드의 폴리아미드아민류; 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류; 디시안디아미드; 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민 등의 폴리옥시프로필렌계 아민류; 상기 아민류에 에폭시 화합물을 반응시켜서 얻어지는 에폭시 변성 아민; 상기 아민류에 포르말린, 페놀류를 반응시켜서 얻어지는 만니히 변성 아민, 마이켈 부가변성 아민, 케티민이란 변성 아민류; 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀의 2-에틸헥산염 등과 같은 아민염 등의 화합물; 테트라메틸암모늄클로라이

드, 벤잘코늄클로라이드 등의 제4급 암노늄염; 산료에어로프로덕트사 제품 DABCO(등록상표) 시리즈 및 DABCO, BL 시리즈; 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아지비시클로[4.3.0]-5-노넨, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등의 복수개의 질소원자를 포함하는 직쇄 또는 환상의 제3급 아민염;  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, 등의 아미노실란류; 스미카바이엘우레탄사 제품(상품명: 데스모라피드DB, 데스모라피드PP, 데스모라피드PV, 데스모라피드10/9, 데스모라피드LA) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

제2경화촉매(D)로서 사용 가능한 유기인산 화합물로서는 인산모노메틸, 인산디메틸, 인산트리메틸, 인산모노에틸, 인산디에틸, 인산트리에틸, 인산디-n-부틸, 인산모노-n-부틸, 인산트리-n-부틸, 인산트리페닐 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 제2경화촉매(D)는 단독으로 사용해도 2종 이상 병용해도 좋다. 또한 상기 제2경화촉매(D)의 배합비율은 경화성 수지(A) 100중량부당 0.01~10중량부의 비율이 바람직하고, 특히 100중량부당 0.02~5중량부의 비율이 호적하다.

#### V. 임의의 첨가성분: 메르캅토실란 화합물(E)

분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와, 아민노기를 가지는 화합물이다. 경화촉매(B)의 촉매작용에 의해서 활성화한 경화성 수지(A)의 함유소 특성기가 메르캅토실란 화합물(E)과 작용해 결합하고, 아미노실란 화합물(C)이 가고 요소가 됨으로써 경화성 수지(A)의 경화성이 향상하고, 접착성도 향상한다. 전술의 경화성 수지(A)의 제조원료인 메르캅토실란 화합물(e) 및 메르캅토실란 화합물(f)을 사용할 수 있다.

메르캅토실란 화합물(E)의 구체예로서는  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 메르캅토실란 화합물(E)의 배합량은 특히 한정되지 않지만, 경화성 수지(A) 100중량부당 0.1~20중량부의 비율이 바람직하고, 특히 100중량부당 1~10중량부의 비율이 호적하다.

#### VI. 용도에 따른 첨가물

상술한 경화성 수지 조성물은 접착제, 실란트(sealant), 도료, 코팅제, 실러제(예를 들면 콘크리트 균열 보수에서 주입제가 새지 않도록 균열을 덮기 위한 실러제), 주형제, 피복재 등의 다종다양한 용도에 호적하게 사용할 수 있고, 이들의 용도에 사용하는 경우에, 용도에 있어서 요구되는 성능에 따라서 실란커플링제, 충전제, 각종 첨가제 등이 적절하게 배합된다. 특히 실란커플링제 및 충전제가 자주 배합된다. 각종 첨가제로서는 점착성 부여제(텍파이어;tackifier), 요변제, 탈수제, 가소제, 난연제, 올리고머, 노화방지제, 안료, 티오네이트커플링제, 알루미늄커플링제, 동유(桐油) 등의 건성유, 경화성 화합물 등을 들 수 있다.

용도에 맞게 조제된 경화성 수지 접착제는 상술한 경화성 수지 조성물을 함유하기 때문에 경화 속도가 극히 빠르고, 특히 습기 경화형 접착제에 적용했을 경우에는 종래에 없는 속경화성의 무용제형 접착제가 제공된다.

이하에 각종 배합성분에 대해서 언급한다.

#### 실란커플링제

본 발명에 있어서 경화성 수지 조성물에 배합 가능한 실란커플링제로서는  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란 화합물 및 이소티오시아네이트실란 화합물;  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노페닐크리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디메톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸트리에톡시실란, 4-아미노-3-디메틸부틸메틸디에톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-나프틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-에틸- $\gamma$ -아미노이소부틸트리메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에

틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, N-3-[아미노(디프로필렌옥시)]아미노프로필크리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페네틸트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민 등의 아미노실란 화합물;  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등의 메르캅토실란 화합물;  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시실란;  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 아크릴실란 화합물;  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 메타크릴실란 화합물; 비닐트리메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리클로로실란 등의 비닐실란 화합물; 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설판, 비스(3-메틸디메톡시실릴프로필)테트라설판, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설판, 비스(3-메틸디에톡시실릴프로필)테트라설판, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)디설피드, 비스(3-메틸디메톡시실릴프로필)디설피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)디설피드, 비스(3-메틸디에톡시실릴프로필)디설피드 등의 설피드기를 가지는 실란 화합물; 1,3,5-N-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-메틸디메톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트실란, 1,3,5-N-트리스(3-메틸에폭시실릴프로필)이소시아누레이트실란 등의 이소시아누레이트실란 화합물(a), 상기 화합물(b), 상기 화합물(c), 상기 화합물(d), 상기 화합물(e), 상기 화합물(f), 상기 화합물(h), 상기 화합물(i), 상기 화합물(j) 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 실란커플링제는 단독으로 사용해도 2종 이상 병용해도 좋은데, 아미노기를 가지는 실란커플링제를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 실란커플링제의 배합 비율은 상기 경화성 수지(A) 100중량부당 0.1~20중량부의 비율이 바람직하고, 특히 100중량부당 1~10중량부의 비율이 호적하다.

**충전제**

본 발명에 있어서 경화성 수지 조성물에 배합 가능한 충전제는 탄산칼슘; 각종 처리탄산칼슘; 탄산마그네슘; 유기고분자; 클레이; 활석; 실리카; 폼드 실리카; 글래스벌룬, 플라스틱벌룬 등의 각종의 벌룬; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 금속수산화물; 침상(針狀) 결정상 필러; 피브릴화 섬유 등으로 분류할 수 있는데 이들에 한정되는 것은 아니다.

실리카계 충전제로서는 친수성 실리카 분체, 소수성 실리카 분체, 용융석영 유리 분체 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도 특히 소수성 실리카 분체가 바람직하다. 소수성 실리카 분체의 구체예로서는 접착제 그 외의 요변제로서 사용되는 일이 많은 폼드 실리카(연무질(煙霧質) 실리카)나, 실리카에어로겔 등의 실리카 분체를 디메틸디클로르실란, 헥사메틸디실라잔, 디메틸실록산, 트리메톡시옥틸실란 등의 유기규소 화합물로 처리해 소수성화한 것을 들 수 있는데, 특히 연무질 실리카를 헥사메틸디실라잔으로 처리한 것, 및 실라에어로겔을 디메틸실록산 및/또는 헥사메틸디실라잔으로 처리한 것이 바람직하다. 소수성화 처리는 실리카분체와 유기규소 화합물을 100~400도 정도의 온도에서 고속 교반함으로써 행한다. 양자의 접촉을 균일하게 행하기 위해서 유기용매 등의 매체 안에서 행하는 것이 바람직하다. 실리카 분체와 유기규소 화합물의 배합 비율은 통상 실리카 분체 100중량부당 유기규소 화합물 3~40중량부가 된다.

용매석영 유기분체는 SiO<sub>2</sub> 함유량이 99.8% 이상으로 알칼리 금속 외의 불순물이 극히 적은 것이 바람직하다. 용매석영 유리분체는 그대로 사용해도, 표면처리제로 표면처리한 것을 사용해도 좋다. 표면처리제로서는 유기티타네이트 화합물, 유기알루미늄 화합물, 유기 지르코늄 화합물, 알콕시실란 등을 들 수 있다. 유기 티타네이트 화합물로서는 테트라프로폭시티탄, 테트라브록시티탄, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)티탄, 테트라스테아릴옥시티탄, 디프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)티탄, 티타늄프로폭시옥틸렌글리콜레이트, 티타늄스테아레이트, 이소프로필트라이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠설포닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리도데실포스파이트)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리도데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 트리스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트 등을 들 수 있다. 유기 알루미늄 화합물로서는 아세트알콕시알루미늄디이소프로필레이트 등이, 유기 지르코늄 화합물로서는 지르코늄부틸레이트, 지르코늄아세틸아세토네이트, 아세틸아세톤지르코늄부틸레이트, 지르코늄락테이트, 스테아린산지르코늄부틸레이트 등을 들 수 있다. 또한 알콕시실란으로서 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비스트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실란, N-( $\beta$ -아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-( $\beta$ -아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\beta$ -( $\gamma$ , $\delta$ -에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -클로로프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 헥사메틸디실록산 등을 들 수 있다.

유기 고분자 충전재로서는, 폴리에스테르 분체;폴리카르보네이트 분체;우레탄 수지 분체;폴리메틸실세스퀴옥산 (polymethylsilsesquioxane) 분체;아크릴 수지 분체;스티렌 수지 분체;염화 비닐 수지 분체 등의 비닐 수지 분체;폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 분체;실리콘 분체;SBR 분체;클로로프렌 분체;NBR 분체;아크릴고무 분체 등의 고무 분체 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

피브릴화 섬유 충전재로서는, 피브릴화한 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리올레핀 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유 등을 들 수 있으며, 평균 섬유길이가 0.1~5mm 정도의 것이 바람직하다. 또한, 상기 피브릴화 섬유보다도 피브릴화가 낮은 저(低)피브릴화 섬유를 상기 피브릴화 섬유와 조합하여 사용해도 된다. 한편, 저 피브릴화 섬유란, 간(幹)섬유의 단위 길이당, 수염형상의 분기가 적은 것을 의미하며, 적의 피브릴화 또는 비(非)피브릴화한 폴리에스테르 섬유, 폴리올레핀 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유 등의 이외에, 세피오라이트, 글라스 섬유, 탄소 섬유 등을 들 수 있다.

상기 충전재는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 또한, 분체의 충전재는, 입경이 10nm~200 $\mu$ m의 것이 좋은데, 바람직하게는 100nm~100 $\mu$ m, 특히 1.0~30 $\mu$ m의 것이 좋다. 또한, 상기 충전재의 배합비율은, 상기 경화성 수지(A) 100중량부당 1~500중량부의 비율로 배합하는 것이 좋은데, 바람직하게는 100중량부당 1~300중량부이며, 특히 100중량부당 1~200중량부가 좋다.

### 희석제

경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 희석제로서는, 희석 효과가 있는 용제라면 한정 없이 바람직하게 사용할 수 있으나, 경화성 수지(A)와 상용성이 좋은 용제가 바람직하다. 수분 함유량이 500ppm 이하인 것이 바람직하다. 상기 희석제의 배합비율은 필요에 따라 조절하면 된다.

희석제로서, 분자 내에 가수 분해성 실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 등이 가교성 관능기를 포함하는 반응성 희석제를 사용할 수도 있다.

또한, 주쇄(主鎖)가 아크릴 중합체인 액상 화합물도 희석제로서 사용가능하다. 그러한 화합물은 시판품으로서 입수가 가능하고, 사용가능한 시판품으로서, 토아고세이사제 제품(상품명:XPR-15, 22, 39, 40, UP1000, 1010, 1020, 1021, 1061, 1070, 1080, 1110, UG-4010), 소켄카카쿠사제 제품(상품명:UMB-1001, 2005, 2005B, 2005P, UME-1001, UMM-1001, 4005, UT-1001, 2001, 2001P, 3001, AS-300, 301, ASM-4001, CB-3060, BGV-11, 12) 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

### 점착성 부여제

점착성 부여제로서는, 상온에서 고체, 액체를 불문하고, 일반적으로 사용되는 것을 적의 필요에 따라 사용할 수 있다. 구체 예로서는, 페놀 수지, 변성 페놀 수지(예를 들면, 캐슈오일 변성 페놀 수지, 톨유 변성 페놀 수지 등), 테르펜페놀 수지, 크실렌-페놀 수지, 시클로펜타디엔-페놀 수지, 쿠마론인덴 수지, 로진계 수지, 로진에스테르 수지, 수첨(水添) 로진에스테르 수지, 크실렌 수지, 저분자량 폴리스티렌계 수지, 스티렌 공중합체 수지, 석유 수지(예를 들면, C<sub>5</sub> 탄화수소 수지, C<sub>9</sub> 탄화수소 수지, C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 탄화수소 공중합 수지 등), 수첨 석유 수지, 테르펜계 수지, DCPD 수지 등을 들 수 있으며, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 상기의 점착성 부여 수지 중에서도, 테르펜페놀 수지, 로진에스테르 수지, 수첨 로진에스테르 수지, 크실렌 수지, 스티렌 공중합체 수지, C<sub>9</sub> 탄화수소 수지, 수첨 석유 수지 및 테르펜 수지는, 특히 상용성이 좋고, 점착특성이 양호하므로 바람직하다. 상기 점착성 부여 수지의 배합비율은, 상기 경화성 수지(A) 100중량부당 2~70중량부의 비율이 바람직하고, 특히 상기 경화성 수지(A) 100중량부당 5~20중량부의 비율이 바람직하다.

### 요변제

요변제로서는, 무수실리카, 아마이드 왁스, 지방산 비스아마이드, 수소 첨가 피마자유 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

### 탈수제

탈수제로서는, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화아연, 염화칼슘, 오르토규산에스테르, 비닐트리메톡시실란 등의 실란커플링제; 메틸실리케이트, 에틸실리케이트 등의 실리케이트 화합물; 활성탄, 제올라이트 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

가소제

가소제로서는, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트 등의 방향족 카르본산에스테르류, 아디핀산디옥틸, 세바신산디부틸 등의 지방족 카르본산에스테르류, 혹은 폴리알킬렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 변성물, (메타)아크릴계 모노머 중합체, 저중합도의 테르펜 혹은 테르펜계 공중합체 등의 액상 택파이어, 나프텐계 오일, 아로마틱계 오일, 파라핀계 오일, 실리콘계 오일 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

난연제

난연제로서는, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 금속수산화물, 할로젠계 난연제, 인계 난연제 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

올리고머

사용할 수 있는 올리고머로서는, 폴리에틸렌 올리고머, 액상 폴리프로필렌, 올리고스티렌, 액상 폴리클로로프렌, 액상 폴리이소프렌, 액상 SBR, 액상 NBR, 액상 부틸고무, 액상 폴리이소부틸렌, 액상 폴리부타디엔, 폴리히드록시폴리올레핀계 올리고머, α-메틸스티렌 올리고머, 인 함유 스티렌-α-메틸스티렌 올리고머, 올리고에스테르아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

노화방지제 및 자외선 흡수제

노화방지제 및 자외선 흡수제는 각종 수지의 열화 방지에 널리 사용되고 있는 것에서 적절히 선택해서 사용할 수 있으며, 분자 내에 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 제3급 아미노기, 히드록실기, 카르복실기 또는 메르캅토기를 가지는 화합물이 포함된다. 그 구체예로서는, 트리아세톤디아민, 폴리[(6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일){2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜}이미노]헥사메틸렌{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜}이미노}, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 폴리(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린), 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 혼합 N,N'-디알릴-p-페닐렌디아민, 알킬화 디페닐아민, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜}이미노]헥사메틸렌{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜}이미노}, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민-2,4-비스[N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노]-6-클로로-1,3,5-트리아진 축합물, 디페닐구아니딘, 디-o-톨릴구아니딘, N-시클로헥실벤조티아질-술페나미드, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥틸옥시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 삼수화물, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-황산삼수화물, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 4-벤질옥시-2-히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-아밀페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-t-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-펜틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3'-(3'',4'',5'',6''-테트라히드로프탈이미드-메틸)-5'-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3-도데실-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, n-헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, n-헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2',4'-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아눌산, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)이소시아눌레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)이소시아눌산, 에틸렌글리콜비스[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 테트라키스[메틸렌-3(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, n-옥타데

실-3(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 트리에틸렌글리콜·비스[3-(3-t-부틸-4'-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 이소옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,6-헥산디올·비스[3-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-부틸리덴-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-부틸리덴-비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-t-부틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-t-부틸페놀), 6-(2-벤조트리아졸릴)-4-t-옥틸-6'-t-부틸-4'-메틸-2,2'-메틸렌비스페놀, 스티렌화 페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1-메틸시클로헥실)페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(3,4,5,6-테트라히드로프탈이미딜메틸)페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]페놀, 2,5-디-t-부틸하이드로퀴논, 폴리(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴논), 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴논, 2,5-디-t-아밀하이드로퀴논, 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-m-크레졸), 2,2'-메틸렌-비스[6-(1-메틸시클로헥실)-p-크레졸], 1-[2-{3-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오닐옥시}에틸]-4-{3-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오닐옥시}-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, S-(3,5-디-t-부틸-4'-히드록시벤질)-2-에틸-n-헥실-티오글리콜레이트, 4,4'-티오비스(6-t-부틸-m-크레졸), p-벤조퀴논디옥심, 1,6-비스(4-벤조일-3-히드록시페녹시)-헥산, 1,4-비스(4-벤조일-3-히드록시페녹시)-부탄, 살리실산페닐, 4-t-부틸페닐살리실레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-t-부틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 3,9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 2-t-부틸-6-(3'-t-부틸-5'-메틸-2'-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 호박산디메틸·1-(2-히드록시에틸)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 메틸-3-[3-t-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시페닐]프로피오네이트와 폴리에틸렌글리콜과의 축합물, 3,4-디히드로-2,5,7,8-테트라메틸-2-(4,8,12-트리메틸트리데실)-2H-벤조피란-6-올 및 이것을 함유하는 글리세린/저밀도 폴리에틸렌 혼합물 또는 스테아린산 혼합물, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질술폰산에틸)칼슘과 폴리에틸렌 왁스와 혼합물, 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-o-크레졸, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신나미드), 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-4-히드록시벤질)벤젠, 2-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2-n-부틸말론산비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜), 2,3-비스[{3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐}]프로피오노히드라지드, 2,4-비스(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-히드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논, 메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 미즈이라이프테크사제 제품(상품명:사놀 LS-765, 사놀 LS-292, 사놀 LS-944, 사놀 LS-440, 사놀 LS-770, 사놀 LS-744), 치바스페셜티·케미칼즈사제 제품(상품명: 치누빈 123, 치누빈 292, 치누빈 144) 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 노화방지제 및 상기 자외선 흡수제 중의, 분자 내에 이소시아네이트기와 반응성을 갖는 관능기(예를 들면, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 히드록실기, 카르복실기 및 메르캅토기)를 가지는 화합물과 상기 화합물(CC)과의 반응에 의해 합성되는 화합물도, 노화방지제 및 자외선 흡수제로서 사용 가능하다. 이와 같은 화합물을 사용하면, 노화방지 및 자외선 흡수의 효과를 증대시킬 수 있다. 상기 노화방지제 및 상기 자외선 흡수제는 1종 또는 2종 이상 선택해서 사용할 수 있다. 상기 노화방지제 및 자외선 흡수제의 배합비율은 경화성 수지(A) 100중량부당 0.001~10중량부의 비율이 매우 적합하지만, 바람직하게는 0.01~5중량부이고, 0.1~2중량부가 최적이다.

**경화성 화합물**

상기 경화성 수지(A) 이외의 경화성 화합물이며, 경화성 수지(A)가 경화했을 때에 용도에 적합한 특성이 발현되도록, 용도에 따라서 적절히 배합된다. 사용되는 경화성 화합물의 예로서, 분자 내에 이소시아네이트기를 가지는 우레탄 프리폴리머, 에폭시 수지, 무수말레인산 그래프트 폴리부타디엔 오일(예를 들면, 데그사재팬사제 제품(상품명: POLYVEST OC 800S)), 전술의 경화성 화합물(M) 등을 들 수 있으며, 상기 화합물로부터 1종 또는 2종 이상 선택하여 이용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

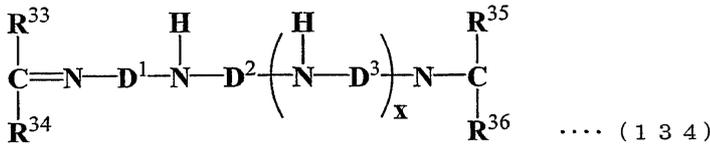
우레탄프리폴리머는, 분자 내에 적어도 1개의 이소시아네이트기를 갖는 우레탄프리폴리머이면 특별히 제한되지 않는다. 이러한 우레탄프리폴리머는, 분자 내에 적어도 1개의 히드록실기, 아미노기, 메르캅토기 또는 카르복실기를 갖는 화합물과 분자 내에 적어도 2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과의 반응에 의해 합성할 수 있다. 우레탄프리폴리머 중에, 원료인 이소시아네이트 화합물이 잔존해 있어도 된다.

에폭시 수지의 구체예로서는, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 노보락형 에폭시 수지, 아민을 글리시딜화한 에폭시 수지, 복소환을 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 수소화 비스페놀A형 에폭시 수지, 우레탄변성 에폭시 수지, 히단트린형 에폭시 수지, 말단 에폭시화된 폴리옥시알킬렌 등을 들 수 있으며, 이들로부터 1종 또는 2종 이상을 선택하여 이용할 수 있다.

에폭시 수지를 이용하는 경우, 케티민 및 알디민 등의 케티민 화합물 혹은 옥사졸리딘 화합물을 병용하면 보다 유효하다. 케티민 화합물은, 일반식:  $-N=C(X)(Y)$ 로 표시되는 기를 갖는 화합물(식 중, X는 수소 원자 또는 유기기, Y는 유기기이다.)이며, 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 하기의 (1) 및 (2)에 기재하는 화합물이 유효하게 사용된다.

(1)하기식(134)으로 표시되는 화합물 및 이 화합물의 유도체.

유도체는, 예를 들면, 식(134)의 화합물의 제2급 아미노기에 에폭시기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 화합물이다.



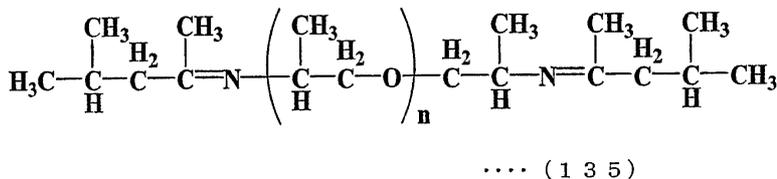
(식 중,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 의 각각은, 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 페닐기, 및 탄소수 1~6의 알킬기를 갖는 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 동일 또는 다른 기이고,  $D^1$ ,  $D^2$  및  $D^3$ 의 각각은, 탄소수 2~6의 동일 또는 다른 알킬렌기이며, x는 0 또는 1이다.)

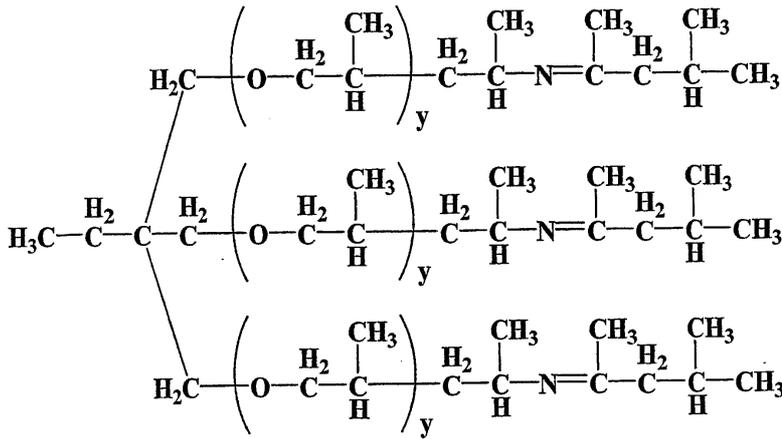
(2)분자 내에 적어도 1개의 제1급 아미노기를 갖는 아민 화합물과 카르보닐 화합물과를 반응시킴으로써 얻어지는 화합물. 아민 화합물을 케톤류로 블록함으로써 케티민화할 수 있고, 알데히드류로 블록함으로써 알디민화할 수 있다. (2)의 화합물은, 케티민화한 것, 알디민화한 것 모두를 포함한다.

상기 식(134)로 표시되는 화합물로서는, 2,5,8-트리아더-1,8-노나디엔, 2,10-디메틸-3,6,9-트리아더-2,9-운데카디엔, 2,10-디페닐-3,5,9-트리아더-2,9-운데카디엔, 3,11-디메틸-4,7,10-트리아더-3,10-트리데카디엔, 3,11-디에틸-4,7,10-트리아더-3,10-트리데카디엔, 2,4,12,14-테트라메틸-5,8,11-트리아더-4,11-펜타데카디엔, 2,4,20,22-테트라메틸-5,12,19-트리아더-4,19-트리에이코사디엔, 2,4,15,17-테트라메틸-5,8,11,14-테트라아더-4,14-옥타데카디엔 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 식(134)의 화합물의 제2급 아미노기에 반응시키는 에폭시기를 갖는 화합물로서는, 스티렌옥사이드, 부틸글리시딜에테르, 아릴글리시딜에테르, p-ter-부틸페닐글리시딜에테르, p-sec-부틸페닐글리시딜에테르, m,p-크레틸글리시딜에테르, p-글레틸글리시딜에테르, 비닐시클로hex산디옥사이드, 바사틱산글리시딜에스테르, 카르다놀변성글리시딜에테르, 다이머산글리시딜에스테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 레졸시노글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 특히, 스티렌옥사이드를 이용한 유도체가 바람직하다. (1)의 케티민 유도체로서, 상기 식 중의 2개의 이미노기의 한쪽만이 에폭시기를 갖는 화합물과 반응한 것을 이용해도 된다.

또한, 상기(1)의 화합물로서, 하기식(135) 또는 하기식(136)으로 표시되는 화합물도 사용가능하다. 또한, 하기식(135)에 있어서, n은 1~6의 수를 나타낸다. 또한, 하기식(136)에 있어서, x, y 및 z는 같거나 달라도 되며,  $x+y+z$ 는 약 5.3이다.





.... (136)

한편, 상기(2)의 화합물을 생성하기 위한 아민 화합물로서는, 일반적으로, 제1급 아미노기 당량이 약 2,000 이하, 바람직하게는 약 30~1,000의 범위 내이면 유리하고, 또한, 수평균분자량이 약 5,000 이하, 바람직하게는 약 60~3,000의 범위 내인 것이 바람직하다. 이러한 아민 화합물의 구체예로서, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사메렌디아민, 트리메틸헥사메렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 1,2-디아미노프로판, 이미노비스프로필아민, 메틸이미노비스프로필아민; 폴리(옥시프로필렌)디아민 등의 폴리옥실렌 골격을 갖는 폴리아민; 산테크로케미칼사제 제품(상품명: 제퍼민 EDR148)으로 대표되는 폴리에테르 골격의 디아민; 이소포론디아민, 1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 1-시클로hex실아미노-3-아미노프로판, 3-아미노메틸-3,3,5-트리메틸-시클로hex실아민; 미츠이카가쿠사제 제품(상품명: NBDA)으로 대표되는 노보네인 골격의 디아민; 미츠비시가스카가쿠사제 제품(상품명: MXDA) 등의 메타크실렌디아민으로 대표되는 크실리렌 골격의 디아민; 디아미노디페닐메탄, 페닐렌디아민; 폴리아미드의 분자 말단에 제1급 아미노기를 갖는 폴리아미드아민 등의 지방족 폴리아민, 방향족 폴리아민, 지환식 폴리아민 등을 들 수 있다.

상기 이외에도, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란 등의 규소 원자 함유 아민 화합물을 들 수 있다. 상기의 아민 화합물 중에서도 특히 분자 내에 제1급 아미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물이 바람직하다.

상기(2)의 화합물을 생성하는 카르보닐 화합물로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸t-부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 에틸프로필케톤, 에틸부틸케톤, 시클로hex산, 프로피오페논, 벤조페논 등의 케톤류; 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등의 알데히드류를 들 수 있다.

상기 아민 화합물과 상기 카르보닐 화합물과의 반응은, 주지의 방법으로 행할 수 있으며, 그때, 아민 화합물 중에 존재하는 실질적으로 모든 제1급 아민기가 카르보닐 화합물과 반응하는 양의 비 및 조건으로 반응시킨다. 양자의 반응은, 무용매 하, 또는 hex산, 시클로hex산, 톨루엔, 벤젠 등의 비극성 용매의 존재 하, 가열환류하여 생성하는 물을 공비에 의해 제거함으로써 달성된다. 또한, 반응(탈수반응)을 용이하게 진행시키기 위해서, 상기 카르보닐 화합물로서, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤과 같은 수용성에 약하면서 입체 장애가 적은 케톤류를 사용할 수도 있다.

상기 에폭시 수지 및 상기 케티민 화합물은, 경화성 수지(A) 100중량부당, 상기 에폭시 수지 1~200중량부 및 케티민 화합물 1~200중량부의 비율로 이용하는 것이 바람직하며, 특히, 경화성 수지(A) 100중량부당, 상기 에폭시 수지 1~100중량부 및 케티민 화합물 1~100중량부의 비율로 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 상기 경화성 수지(A)와 상기 에폭시 수지의 경화제와를 함유하는 혼합물(I), 및 상기 에폭시 수지와 경화 촉매(B)와를 함유하는 혼합물(II)에 의해 접착제를 구성할 수도 있다. 특히, 경화성 수지(A) 100중량부와 에폭시 수지의 경화제 0.01~80중량부로 이루어지는 혼합물(I)과, 상기 에폭시 수지 100중량부와 경화 촉매(B) 0.1~20중량부로 이루어지는 혼합물(II)에 의해 이 접착제를 구성하고, 혼합물(I)과 혼합물(II)의 혼합을, 혼합물(I) 15~80중량%:혼합물(II) 85~15중량%로 함으로써 매우 양호한 경화성 및 접착강도를 발휘한다.

상기 에폭시 수지의 경화제로서는, 에틸렌디아민, 1,3-프로판디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, m-크실리렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 이소포론디아민, 테트라에틸렌펜타민, 디프로필렌트리아민, 비스헥사메틸렌트리아민, 1,3,6-트리스아미노메틸헥산, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 폴리에테르디아민, 디에틸아미노프로필아민, 멘센디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, N-아미노에틸피페라진, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐설폰, 디아미노디페닐메탄 등, 및 이들의 변성물 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 변성 방법으로는, 예를 들면, 에폭시 화합물 부가, 에틸렌옥사이드 부가, 프로필렌옥사이드 부가, 아크릴로니트릴 부가, 페놀 또는 그 유도체와 포르말린과에 의한 만니히(Mannich) 부가, 티오요소 부가, 케톤 봉쇄 등을 들 수 있다.

상기의 에폭시 수지 경화제의 외에도, 페놀노보락, 폴리메르캡탄 화합물, 폴리설파이드, 케티민류, 제3급 아민류, 유기산 하이드라이드, 디시안디아미드 및 그 유도체, 아민이미드, 카르본산에스테르, 삼불화붕소-아민 복합체, 이미다졸류, 루이스산류, 산무수물류, 할로겐화 산무수물류, 방향족 디아조늄염, 디아릴요오드늄염, 트리아릴설포늄염, 트리아릴셀레늄염, 폴리아미드아민, 폴리페놀류, 알콜류, 아세틸아세트네이트 금속염, 포스핀류 등도 사용할 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 선택하여 이용할 수 있다.

이하, 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

<경화성 수지(A)의 제조>

(합성예 1)

분자 내에 트리메톡시실릴기 및 설피드 결합을 갖는 경화성 수지 B-1의 합성

양 말단이 아릴기인 폴리에테르(아사히덴카코교사 제품, 상품명:SDX-1690, 수평균분자량 3,000) 100g 및 1,5-디메르캡토-3-티아펜탄(마루젠케미칼사 제품, 상품명:DMDs) 10.3g을 반응용기에 넣고, 질소 분위기 하에서 90℃까지 승온했다. 온도를 유지하여, AIBN(2,2'-아조비스이소부티로니트릴) 0.5g 및 톨루엔 5g의 혼합용액을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 또한 동일 온도에서 2시간 반응시켜서, 분자 내에 메르캡토기를 갖는 화합물(PB-1)을 합성했다. 화합물(PB-1)을 포함하는 반응물을 85℃로 냉각한 후,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명:KBM5103, 신에츠카가쿠교사 제품) 15.6g을 첨가하여 동일 온도에서 3시간 반응시켜서, 분자 내에 트리메톡시실릴기를 갖는 실온에서 액상인 경화성 수지 B-1을 합성했다.

(합성예 2)

분자 내에 메틸디메톡시실릴기 및 설피드 결합을 갖는 경화성 수지 B-2의 합성

합성예 1에서 조제되는 화합물 PB-1을 함유하는 반응물을, 반응용기 중에서 85℃로 냉각한 후,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란(상품명:KBM5102, 신에츠카가쿠교사 제품) 14.6g을 첨가하고 동일 온도에서 3시간 반응시켜서, 분자 내에 메틸디메톡시실릴기를 갖는 실온에서 액상인 경화성 수지 B-2를 합성했다.

(합성예 3)

분자 내에 트리메톡시실릴기, 우레탄 결합 및 치환 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-3의 합성

반응용기에,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 179g 및 아크릴산2-에틸헥실 184g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 80℃에서 10시간 반응시킴으로써 반응물 SE-3을 얻었다.

다른 반응용기에, 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PML4010, 아사히가라스우레탄사 제품, 수평균분자량 10,000) 700g, 폴리옥시에틸렌 함유 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PR5007, 아사히덴카코교사 제품) 300g 및 이소포론디이소시아네이트(상품명:데스모줄 I, 스미카바이에루우레탄사 제품) 58.8g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90℃에서 8

시간 반응시킴으로써, 분자 내에 이소시아네이트기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지 PB-3을 얻었다. 그 후, 상기 반응물 SE-3을 119g 첨가하고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90℃에서 2시간 반응시킴으로써, 분자 내에 우레탄 결합, 치환 요소 결합 및 함규소 특성기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-3를 얻었다.

(합성예 4)

분자 내에 트리메톡시실릴기, 메틸디메톡시실릴기, 우레탄 결합 및 치환 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-4의 합성

반응용기에, γ-아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 35.9g, γ-아미노프로필메틸디메톡시실란(상품명:KBM902, 신에츠카가쿠교사 제품) 130.6g 및 아크릴산 n-부틸 114g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 80℃에서 10시간 반응시킴으로써 반응물 SE-4를 얻었다.

다른 반응용기에, 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PML4010, 아사히가라스우레탄사 제품, 수평균분자량 10,000) 700g, 폴리옥시에틸렌 함유 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PR5007, 아사히덴카코교사 제품) 300g 및 이소포론디이소시아네이트(상품명:데스모줄 I, 스미카바이에루우레탄사 제품) 52.3g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90℃에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 이소시아네이트기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지 PB-4를 얻었다. 그 후, 상기 반응물 SE-4를 82g 첨가하고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90℃에서 2시간 반응시킴으로써, 분자 내에 우레탄 결합, 치환 요소 결합 및 함규소 특성기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-4를 얻었다.

(실시에 1~4, 비교예 1)

얻어진 경화성 수지 1~4의 경화속도를 비교하기 위해서, 표 1에 나타내는 배합비율(중량부)로 경화성 수지 및 삼불화붕소모노에틸아민 착체를 믹서를 이용하여 30초간 신속하게 혼합하고, 혼합물을 23℃ 및 상대습도 50~60%의 분위기 중에서 방치하여, 표면에 경화 피막이 생겨 찌꺼기가 없어짐으로써, 손가락으로 만져도 혼합물이 부착하지 않을 때까지의 시간(스키닝(skining) 시간)을 측정했다. 표 중, 예를 들면, 2'30"이라고 하는 것은, 스키닝 시간이 2분 30초였다는 것을 나타낸다.

표 1의 결과로부터, 삼불화붕소모노에틸아민 착체를 이용한 경우, 분자 내에 트리메톡시실릴기를 함유하는 경화성 수지를 이용한 실시에 1~4에서는, 분자 내에 트리메톡시실릴기를 함유하지 않고 메틸디메톡시실릴기만인 경화성 수지를 이용한 비교예 1로부터, 경화가 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 즉, 삼불화붕소모노에틸아민 착체는, 트리메톡시실릴기에 대해서 매우 유효한 경화 촉매로서 작용한다.

또한, 실시에 3에 있어서, 삼불화붕소모노에틸아민 착체 3중량부 대신에 열잠재성 촉매(상품명:산에이드 SI-145L, 산신카가쿠교사 제품, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>계 방향족 설포늄염) 3중량부를 이용한 경우, 3시간 지나도 스키닝(skining)이 일어나지 않으므로, 삼불화붕소모노에틸아민 착체 특유의 효과로 간주한다.

**[표 1]**

	실시에				비교예
	1	2	3	4	1
경화성 수지 B-1	100	60			
경화성 수지 B-2		30			
경화성 수지 B-3			100		
경화성 수지 B-4		10		100	
S303					100
삼불화붕소모노에틸아민 착체	3	3	3	3	3
스키닝 시간	11' 00"	18' 00"	2' 30"	22' 00"	3시간 지나도 스키닝 일어나지 않음

S303:상품명, 카네가후치카가쿠교사 제품의 메틸디메톡시실릴기 함유 폴리옥시알킬렌

(실시예 5~25, 비교예 2~3)

표 2 또는 3의 배합비율(중량부)에 따라, 합성에 1에서 얻어진 경화성 수지 B-1 또는 합성에 3에서 얻어진 경화성 수지 B-3, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM603, 신에츠카가쿠교과사 제품) 및 경화 촉매를 믹서를 이용하여 30초간 신속하게 혼합하고, 혼합물의 스키닝 시간을 측정했다. 그 결과를, 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2 및 표 3의 결과로부터, 경화 촉매로서 할로겐화 금속 및 할로겐화붕소 화합물을 이용한 경우, 디알킬주석계 촉매를 이용하는 경우보다도, 분자 내에 트리메톡시실릴기를 갖는 경화성 수지의 경화가 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 16~26보다도 실시예 5~15의 쪽이 경화가 빠르기 때문에, 경화 촉매로서 상기 루이스산 화합물을 이용한 경우에, 분자 내에 우레탄기, 치환 요소 결합 및 제3급 아미노기를 갖는 경화성 수지 B-3의 쪽이, 우레탄 결합 등을 갖지 않고 설피드 결합을 갖는 경화성 수지 B1보다 경화가 빠르다. 또한, 경화 촉매로서, 상기 루이스산 및 착체의 중에서도 염화티탄 혹은 삼불화붕소 화합물을 이용했을 때에 매우 빠른 경화속도가 얻어진다는 것을 알 수 있다.

[표 2]

	실시예										비교예	
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	2
경화성 수지 B-3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KBM603*1	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3
염화주석 (SnCl <sub>4</sub> )	0.005											
염화알루미늄 (AlCl <sub>3</sub> )		0.005										
염화지르코늄 (ZrCl <sub>4</sub> )			3									
염화티탄 (TiCl <sub>4</sub> )				3								
삼불화붕소디에틸에테르 착체					3							
삼불화붕소모노에틸아민 착체	1.5	1.5				3	3	3	3	3	3	
스탄 No. 918*2								1				
SCAT-51*3									1			
네오스탄 U-700*4										1		
네오스탄 U-880*5											1	3
스키닝 시간	2'30"	4'00"	5'00"	0'30"	0'30"	2'30"	2'30"	2'15"	2'30"	2'00"	2'30"	8'00"

\*1 상품명 ; 신에츠카가쿠교과사 제품, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란

\*2 상품명 ; 신교유카카쿠교과사 제품, 디부틸주석계 화합물

\*3 상품명 ; 신교유카카쿠교과사 제품, 디옥틸주석계 화합물

\*4 상품명 ; 닛토 카세이사 제품, 폴리(디부틸스탄옥산)디실리케이트 화합물

\*5 상품명 ; 닛토 카세이사 제품, 디옥틸주석계 화합물

[표 3]

	실시에											비교예				
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26					
경화성 수지 B-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	3
KBM603*1	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3
염화주석 (SnCl <sub>4</sub> )	0.005															
염화알루미늄 (AlCl <sub>3</sub> )		0.005														
염화지르코늄 (ZrCl <sub>4</sub> )			3													
염화티탄 (TiCl <sub>4</sub> )				3												
삼불화붕소디에틸에테르 착체					3											
삼불화붕소모노에틸아민 착체	1.5	1.5				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
No. 918*2										1						
SCAT-51*3												1				
네오스탄 U-700*4													1			
네오스탄 U-830*5														1		
스키닝 시간	8'00"	13'00"	10'00"	2'30"	0'45"	12'00"	8'00"	10'00"	11'00"	9'00"	12'00"	12'00"	9'00"	12'00"	30'00"	3

\*1 상품명; 신에츠카가쿠교사 제품, N-β(아미노에틸) γ-아미노프로필트리에톡시실란

\*2 상품명; 산요유카카쿠교사 제품, 디부틸주석계 화합물

\*3 상품명; 산요유카카쿠교사 제품, 디옥틸주석계 화합물

\*4 상품명; 닛토 카세이사 제품, 폴리(디부틸스탄옥산)디실리케이트 화합물

\*5 상품명; 닛토 카세이사 제품, 디옥틸주석계 화합물

(실시에 27~31, 비교예 4, 5)

합성에 3에서 얻어진 경화성 수지 B-3을 100중량부, 및 디메틸실록산으로 소수(疎水) 처리한 실리카에어로겔(silica aerogel)(상품명:사이로포빅 200, 후지시리시아카카쿠사 제품) 10중량부를 플라네타리 믹서(planetary mixer)에 투입하고, 감압하에서 100℃로 가열하여 1시간 가열탈수하면서 혼련하고, 실온까지 냉각한 후, 말단 봉쇄 폴리에틸렌글리콜(상품명:하이소르브 MPM, 토호카가쿠교사 제품) 5중량부, γ-아미노프로필트리에톡시실란(상품명:KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 5중량부 및 표 4에 나타내는 경화 촉매를 표 4에 나타내는 배합비율(중량부)로 첨가하고, 감압하에서 30분간 혼련하여, 각각, 경화성 수지 조성물을 얻었다. 각 경화성 수지 조성물은, 신속하게 밀봉 뚜껑 용기에 충전하여 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치했다. 그 후, 용기로부터 꺼내어, 실시에 1과 동일하게 23℃, 상대습도 50%의 분위기 중에 방치하여 각 경화성 수지 조성물의 스키닝 시간을 측정했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4의 결과로부터, 경화성 수지 B-3을 함유하는 조성물의 경화 촉매로서 삼불화붕소계 화합물(구체적으로는 삼불화붕소와 아민 화합물과의 착체)을 이용하면, 디알킬주석계 화합물을 이용하는 것 보다 훨씬 경화가 빠르다. 특히, 경화 촉매의 양이 경화성 수지 B-3 100중량부에 대해서 0.1중량부 정도 이상에 있어서 각별한 경화성을 나타낸다. 또한, 삼불화붕소계 화합물과 주석 화합물을 병용한 경우에도 경화가 매우 빠르며, 삼불화붕소계 화합물이 유효하게 작용하는 것을 알 수 있다.

[표 4]

	실시에					비교예	
	27	28	29	30	31	4	5
경화성 수지 B-3	100	100	100	100	100	100	100
사이로포빅 200*6	10	10	10	10	10	10	10
하이소르브 MPM*7	5	5	5	5	5	5	5
KBM903*8	5	5	5	5	5	5	5
삼불화붕소피페리딘 착체		0.1	0.01				
삼불화붕소모노에틸아민 착체	1			0.1	0.01		
SCAT-51*9				1	1	3	
비스(디옥틸스탄옥산)디에틸실 리케이트							1
스키닝 시간	0' 45"	1' 45"	12' 00"	1' 15"	10' 00"	13' 00"	15' 30"

\*6 상품명;후지시리시카카가쿠사 제품, 디메틸실록산으로 소수화 처리한 실리카에어로겔

\*7 상품명;토호카가쿠코교사 제품, 말단 봉쇄 폴리에틸렌글리콜

\*8 상품명;신에츠카가쿠코교사 제품,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란

\*9 상품명;산쿄유키카가쿠코교사 제품, 디옥틸주석계 화합물

(합성예 5)

분자 내에 함유소 특성기 및 우레탄 결합을 갖는 경화성 수지 B-5의 합성

반응용기에, 폴리에테르폴리올(상품명:PML4010, 아사히가라스우레탄사 제품, 수평균분자량 10,000) 100g 및  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명:Y-5187, 닛폰유니카사 제품) 4.1g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90°C에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 우레탄 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-5를 얻었다.

(합성예 6)

분자 내에 함유소 특성기 및 티오우레탄 결합을 갖는 경화성 수지 B-6의 합성

반응용기에, 양 말단이 아릴기인 폴리에테르(상품명:SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균분자량 3,000) 100g 및 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명:DMDS, 마루젠케미칼사 제품) 11.3g을 넣고, 질소 분위기 하에서 90°C까지 승온시켜 온도를 유지했다. 이어서, AIBN 0.5g 및 톨루엔 5g의 혼합용액을 2시간에 걸쳐서 적하하고, 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 반응물 PB-6을 합성했다. 이 반응물 PB-6을 70°C로 냉각한 후,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명:Y-5187) 13.7g 및 트리에틸아민 0.15g을 첨가하고, 질소 분위기 중, 70°C에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 티오우레탄 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-6을 얻었다.

(합성예 7)

분자 내에 함유소 특성기 및 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-7의 합성

반응용기에, 양 말단이 제1급 아미노기인 폴리에테르폴리올(상품명:제파민D-4000, 산테크노재팬사 제품, 수평균분자량 4,000) 100g 및  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명:Y-5187, 닛폰유니카사 제품) 8.7g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 70°C에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 요소 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-7을 얻었다.

(합성예 8)

분자 내에 함유소 특성기 및 치환 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-8의 합성

반응용기에, 양 말단이 제1급 아미노기인 폴리에테르폴리올(상품명:제파민D-4000, 산테크노재팬사 제품, 수평균분자량 4,000) 100g 및 아크릴산부틸 4.9g을 넣고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 50°C에서 10시간 반응시킴으로써, 반응물 PB-8을 얻었다. 또한,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명:Y-5187, 닛폰유니카사 제품) 4.4g을 첨가하고, 질소 분위기 하에서 교반혼합하면서 90°C에서 10시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 치환 요소 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-8을 얻었다.

(합성예 9)

분자 내에 함유소 특성기 및 티오 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-9의 합성

반응용기 중에서, 3-(트리메톡시시릴)프로필아민 53.8g과 건조 테트라히드로프란(THF) 600ml를 혼합하고, 0°C까지 냉각했다. 이 용액에, 이황화탄소 34.2g을 적하하고, 실온 분위기 중에서, 0°C에서 5시간 교반했다. 그 후, 건조 THF 180ml에 디시클로헥실카르보다이미드 61.9g을 용해시킨 용액 및 트리에틸아민 3g을 첨가하고, 40°C에서 5시간 반응을 행했다. 얻어진 반응 혼합액으로부터 THF를 감압 증류제거하고, 그 잔유물을 n-헥산으로 추출했다. 추출액으로부터 n-헥산을 감압 증류제거하고, 잔유물을 감압 증류하여,  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필트리메톡시실란을 얻었다.

다른 반응용기에, 양 말단이 제1급 아미노기인 폴리에테르폴리올(상품명:제파민D-4000, 산테크노재팬사 제품, 수평균분자량 4,000) 1,000g 및 상기에서 얻어진  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필트리메톡시실란 110.7g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90°C에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 티오 요소 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-9를 얻었다.

(합성예 10)

분자 내에 함유소 특성기 및 치환 티오 요소 결합을 갖는 경화성 수지 B-10의 합성

반응용기에, 양 말단이 제1급 아미노기인 폴리에테르폴리올(상품명:제파민D-4000, 산테크노재팬사 제품, 수평균분자량 4,000) 1,00g 및 아크릴산메틸 3.7g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 50°C에서 10시간 반응시킴으로써, 반응물 PB-10을 얻었다. 또한, 합성예 5에서 얻어진  $\gamma$ -이소티오시아네이트프로필트리메톡시실란 5.5g을 첨가하고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90°C에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 티오 요소 결합을 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-10를 얻었다.

(합성예 11)

분자 내에 상기 함유소 특성기를 가지면서, 분자 내에 아미드 결합을 갖는 경화성 수지의 합성

반응용기에 톨루엔 500g을 투입했다. 메타크릴산메틸 100g, 아크릴산부틸 100g, 메타크릴산라우릴 30g, 아크릴아미드 20g, 아크릴산디아세톤아미드(상품명:다이아세톤아크릴아마이드, 교와핫코코교사 제품) 40g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명:KBM503, 신에츠카가쿠교사 제품) 20g,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명:KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품) 10g, 및 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴(dimethylvaleronitrile))(상품명:V-65, 와코순야쿠교사 제품) 3g을 혼합하여 모노머 용액을 조제했다. 이 모노머 용액을, 질소 분위기 중에서 100°C로 가열하면서 2시간에 걸쳐서 반응용기의 톨루엔에 적하하고, 1시간 더 반응시켰다. 또한, 상기 중합 개시제 1g을 톨루엔 20g에 용해시킨 중합 개시제 용액을 10분에 걸쳐서 적하하고, 4시간 더 반응시켰다. 그 후, 반응액으로부터 톨루엔을 감압 증류제거하여, 분자 내에 함유소 특성기 및 아미드 결합을 갖는 비닐 중합체인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-11을 얻었다.

(합성예 12)

분자 내에 함유소 특성기 및 히드록실기를 갖는 경화성 수지 B-12의 합성

반응용기에, 양 말단이 아릴기인 폴리에테르(상품명:SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균분자량 3,000) 100g 및 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명:DMS, 마루젠케미칼사 제품) 11.3g을 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온시켜 온도를 유지했다. 이어서, AIBN 0.5g 및 톨루엔 5g의 혼합용액을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 또한, 동일 온도에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-12를 합성했다. 반응물 PB-12를 70℃로 냉각한 후,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸트리메톡시실란(glycidoxypropyl methyltrimethoxysilane)(상품명:TSL8350, GE 토시바실리콘사 제품) 18.9g 및 트리에틸아민을 0.15g을 첨가하고, 질소 분위기 중, 70℃에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 히드록실기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-12를 얻었다.

(합성예 13)

분자 내에 함유소 특성기 및 제2급 아미노기를 갖는 경화성 수지 B-13의 합성

반응용기에, 양 말단이 제1급 아미노기인 폴리에테르폴리올(상품명:제파민D-4000, 산테크노재팬사 제품, 수평균분자량 4,000) 100g 및  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명:KBM5103, 신에츠카가쿠교사 제품) 11.7g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 50℃에서 10시간 반응시킴으로써, 분자 내에 함유소 특성기 및 제2급 아미노기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-13을 얻었다.

(합성예 14)

분자 내에 함유소 특성기 및 제3급 아미노기를 갖는 경화성 수지 B-14의 합성

반응용기에, 톨루엔 500g을 넣었다. 메타크릴산메틸 100g, 아크릴산부틸 100g, 메타크릴산라우릴 30g, 제3급 아미노기 함유 아크릴산에스테르 화합물(상품명:라이트에스테르 DM, 교에이샤카가쿠사 제품) 20g, 제3급 아미노기 함유 아크릴산에스테르 화합물(상품명:라이트에스테르 DE, 교에이샤카가쿠사 제품) 20g,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명:KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품) 10g, 및 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명:V-65, 와코준야쿠교사 제품) 3g을 혼합하여 모노머 용액을 조제했다. 이 모노머 용액을, 질소 분위기 중에서 100℃로 가열하면서 2시간에 걸쳐서 반응용기의 톨루엔에 적하하고, 1시간 더 반응시켰다. 또한, 상기 중합 개시제 1g을 톨루엔 20g에 용해시킨 용액을 10분에 걸쳐서 적하하고, 4시간 더 반응시켰다. 그 후, 반응물로부터 톨루엔을 감압 증류제거하여, 분자 내에 함유소 특성기 및 제3급 아미노기를 갖는 비닐 중합체인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-14를 얻었다.

(실시예 32~44, 비교예 6, 7)

표 5에 따라서, 합성예 5~14에서 얻어진 경화성 수지 B-5~B-14, 가수 분해성 실릴기를 갖는 폴리옥시알킬렌(상품명:사이릴 S303, 카네가후치카가쿠교사 제품), 및 가수 분해성 실릴기를 갖는 폴리옥시알킬렌과 가수 분해성 실릴기를 갖는 아크릴 중합체와의 혼합물(상품명:MA440, 카네가후치카가쿠교사 제품) 중 어느 하나를 플라네티리 믹서에 투입하고, 감압하에 100℃에서 1시간 가열탈수하면서 혼련하고, 실온까지 냉각한 후, 이소파라핀(상품명:셀졸 TK, 셀케미칼즈재팬사 제품) 5중량부 및  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 1중량부 및 표 5에 나타내는 경화 촉매를 표 5의 배합비율(중량부)로 첨가하고, 감압하에서 30분간 혼련하여, 각각 경화성 수지 조성물을 얻었다. 각 경화성 수지 조성물은 신속하게 밀봉 뚜껑 용기에 충전하여 밀봉하고 2주간 이상 방치했다. 그 후, 용기로부터 꺼내어, 실시예 1과 동일하게 23℃, 상대습도 50%의 분위기 중에 방치하고 각 경화성 수지 조성물의 스키닝 시간을 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5에 나타내는 바와 같이, 삼불화붕소모노에틸아민 착체의 사용에 따라 디알킬주석 화합물을 이용한 경우보다 경화속도가 매우 빠르게 되는 것은, 경화성 수지 B5~B14의 결과에서도 이해할 수 있으며, 분자 내에 함유소 특성기 및 극성 요소를 갖는 경화성 수지를 이용한 경우에 공통된다는 것을 알 수 있다.

[표 5]

	실시에											비교예			
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	6	7
경화성 수지B-5	100										50	50	50		
경화성 수지B-6		100													
경화성 수지B-7			100												
경화성 수지B-8				100											
경화성 수지B-9					100										
경화성 수지B-10						100									
경화성 수지B-11							100			50					
경화성 수지B-12								100							
경화성 수지B-13									100					100	
경화성 수지B-14										100					
사이클 S303*10												50			
MA440*11													50		
셀룰 TK*12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
KBM903*13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
삼불화붕소모노에틸 황체	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
네오스탐 U-700*14														0.1	0.1
스키닝 시간	1'30"	1'45"	2'00"	2'15"	2'30"	3'30"	4'30"	2'15"	2'30"	5'00"	1'45"	5'30"	6'30"	90'00	60'00

\* 10 상품명 ; 카네가후치카가쿠교교사 제품, 분자내에 상기 함유소 특성기를 갖는 폴리옥시알킬렌  
 \* 11 상품명 ; 카네가후치카가쿠교교사 제품, 가수 분해성 실릴기를 갖는 폴리옥시알킬렌과 가수 분해성 실릴기를 갖는 아크릴 중합체와의 혼합물  
 \* 12 상품명 ; 셀케미랄즈재팬, 이소파라핀  
 \* 13 상품명 ; 신에츠카가쿠교교사 제품, γ-아미노프로필트리에틸메틸실란  
 \* 14 상품명 ; 닛토카세이사 제품, 폴리(디부틸스탐옥산)디실리케이트 화합물

표 1~5의 결과로부터, 분자 내에 2관능성 또는 3관능성의 함유소 특성기(가수 분해성 실릴기 또는 실라놀(silanol)기)를 가지고, 또한 분자 내에 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오 요소 결합, 치환 요소 결합, 치환 티오 요소 결합, 아미드 결합, 히드록실기, 설피드 결합, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기로부터 선택되는 결합 또는 기를 갖는 경화성 수지(A)에, 경화 촉매로서 상기와 같은 루이스산 또는 그 착체(B)를 배합하며, 경화속도가 매우 빠른 경화성 수지 조성물을 조제할 수 있다는 것을 알 수 있다.

<극성 요소로서 우레탄 결합, 치환 요소 결합 또는 제3급 아미노기를 갖는 경화성 수지의 유효성>

(제2급 아미노기 함유 가수 분해성 알콕시실란 화합물의 합성)

표 6에 나타내는 각 화합물을, 표 6에 나타내는 각 비율(중량부)로 질소 분위기 중에서 혼합하고, 40℃에서 7일간 반응시켜서 제2급 아미노기(-NH-)를 갖는 가수 분해성 알콕시실란 화합물인 3종의 실릴화제(반응물 1-A, 반응물 1-B 및 반응물 1-C)를 합성했다.

[표 6]

	반응물 1-A	반응물 1-B	반응물 1-C
KBM903(*15)	179.3	179.3	
KBM603(*16)			222.4
말레인산디메틸	132.1		
아크릴산에틸		100.1	
아크릴산메틸			172.2

\*15 상품명, 신에츠카가쿠코교사 제품의  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란

\*16 상품명, 신에츠카가쿠코교사 제품의 N- $\beta$ (아미노에틸) $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란

(이소시아네이트기와 티오우레탄 결합과를 갖는 중합성 비닐모노머의 합성)

아릴메르캡탄 157.2g과, 토릴렌다이소시아네이트(tolylenediisocyanate)(스미카바이에르우레탄사 제품, 상품명 "스미줄 T-801") 174.2g과를 질소 분위기 중에서 혼합하고, 40°C에서 24시간 반응시켜서 이소시아네이트기와 티오우레탄 결합과를 갖는 중합성 비닐 중합물(반응물 2-A)을 합성했다.

(분자 내에 함귀소 특성과, 치환 요소 결합, 티오우레탄 결합, 우레탄 결합 또는 마이켈 부가반응 유래의 질소 원자단과를 갖는 중합성 비닐모노머의 합성)

질소 분위기 중에서, 표 7에 나타내는 각 화합물을, 표 7에 나타내는 각 비율(중량부)로 혼합하고, 50°C에서 7일간 반응시켜서 3종의 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머(반응물 3-A, 반응물 3-B, 반응물 3-C)를 합성했다. 반응물 3-A, 반응물 3-B, 반응물 3-C는, 모두 분자 내에 마이켈 부가반응 유래의 함귀소 원자단을 갖는 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머이다. 또한, 표 7에 나타내는 각 화합물을, 표 7에 나타내는 각 비율(중량부)로 질소 분위기 중에서 혼합하고, 40°C에서 24시간 반응시켜서 2종의 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머(반응물 3-D, 반응물 3-E)를 합성했다. 반응물 3-D는 분자 내에 우레탄 결합을 갖는 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머이며, 반응물 3-E는 분자 내에 티오우레탄 결합을 갖는 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머이다.

[표 7]

	반응물 3-A	반응물 3-B	반응물 3-C	반응물 3-D	반응물 3-E
네오펜틸글리콜디아크릴레이트	212.0				
라이트에스테르 G-201P(*17)		214.0			
라이트아크릴레이트 TMP-A(*18)			296.0		
m-TMI(*19)				201.3	
반응물 2-A					248.3
반응물 1-A	311.4				311.4
반응물 1-B		279.4			
반응물 1-C			394.5		
KBM903(*20)				179.3	

\*17 상품명, 료에이카가쿠사 제품의 2-히드록시-3-아크릴로일록시프로필메타크릴레이트

\*18 상품명, 쇼에이카가쿠사 제품의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트

\*19 상품명, 니혼사이테크인더스트리사 제품의 m-이소프로페닐 α,α디메틸벤질이소시아네이트

\*20 상품명, 신에츠카가쿠교사 제품의 γ-아미노프로필트리메톡시실란

(분자 내에 합류소 특성기와, 적어도 1개의 우레탄 결합, 치환 요소 결합 또는 제3급 아미노기와를 갖는 경화성 수지의 합성)

(합성예 15~18)

표 8에 나타내는 폴리올 화합물과 이소시아네이트 화합물을, 표 8에 나타내는 각 비율(중량부)로 질소 분위기 중에서 교반 혼합하면서 90℃에서 10시간 반응시켰다. 이어서, 얻어진 반응물과 표 8에 나타내는 시릴화제를, 표 8에 나타내는 각 비율(중량부)로 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90℃에서 1시간 반응시켜서, 4종의 액상인 경화성 수지(경화성 수지 B-15, 경화성 수지 B-16, 경화성 수지 B-17, 경화성 수지 B-18)를 합성했다.

**[표 8]**

합성예		15	16	17	18
경화성 수지		B-15	B-16	B-17	B-18
폴리올 화합물	PML-4010(*21)	100.00			
	P-28(*22)		100.00		
	NS-2400(*23)			100.00	
	PTMG2000(*24)				100.00
이소시아네이트 화합물	데스모졸 I (*25)		8.35	13.89	13.89
	스미졸 T-80 (*26)	3.47			
실리카화제	반응물 1-A	6.22			
	반응물 1-B		7.00		
	반응물 1-C			9.86	
	KBM573(*27)				6.39

\*21 상품명, 아사히가라스우레탄사 제품의 폴리프로필렌글리콜

\*22 상품명, 타케다야쿠힙코교사 제품의 폴리프로필렌글리콜

\*23 상품명, 아사히텐카코교사 제품의 폴리에스테르폴리올

\*24 상품명, 미츠비시카가쿠사 제품의 폴리테트라메틸렌글리콜

\*25 상품명, 스미카바이에르우레탄사 제품의 이소포론다이소시아네이트

\*26 상품명, 스미카바이에르우레탄사 제품의 토릴렌다이소시아네이트

\*27 상품명, 신에츠카가쿠교사 제품의 N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란

(합류소 특성기 함유 비닐 중합체의 합성)

(합성예 19~23)

n-부틸아크릴레이트와, 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머(반응물 3-A, 반응물 3-B, 반응물 3-C, 반응물 3-D 또는 반응물 3-E)와, 연쇄 이동제로서 라우릴메르캅탄과, 중합 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)과를 표 9에 나타내는 배합비율(중량부)로 배합한 액상의 모노머 혼합물을 조제하고, 질소 분위기 중에서, 100℃로 가열하면서, 반응용매인 표 9에 나타내는 시릴화우레탄 수지(반응물 4-A, 반응물 4-B, 반응물 4-C 또는 반응물 4-D)에 5시간에 걸쳐서 적하하고, 2시간 더 반응시켜서 함유소 특성기 함유 비닐 중합체를 생성함으로써, 함유소 특성기 함유 비닐 중합체와 액상의 경화성 수지 B-15~B-18과를 함유하는 5종의 혼합 수지액(경화성 수지 B-19, 경화성 수지 B-20, 경화성 수지 B-21, 경화성 수지 B-22, 경화성 수지 B-23)을 합성했다.

[표 9]

합성예		19	20	21	22	23
경화성 수지		B-19	B-20	B-21	B-22	B-23
반응용매 수지	경화성 수지 B-15	1000	1000			
	경화성 수지 B-16			1000		
	경화성 수지 B-17				1000	
	경화성 수지 B-18					1000
모노머 혼합용액	n-부틸아크릴레이트	480	495	480	400	400
	반응물 3-A	20				
	반응물 3-B		5			
	반응물 3-C			20		
	반응물 3-D				100	
	반응물 3-E					100
	라우릴메르캅탄	10	10	10	10	10
AIBN	5	5	5	5	5	

(실시예 45~53 및 비교예 8, 9)

표 10에 나타내는 배합비율(중량부)에 따라서, 경화성 수지 B-15~B-23을 플라네티리 믹서에 투입하고, 감압하에 100℃에서 1시간 가열탈수하면서 혼련하며, 실온까지 냉각한 후, 말단 봉쇄 폴리에틸렌글리콜(상품명:하이소르브 MTM, 토호 카가쿠코교사 제품) 2중량부에 용해한 표 10에 나타내는 경화 촉매를 첨가하고, 감압하에서 30분간 혼련하여 11종의 경화성 수지 조성물을 얻었다.

< 경화성 시험 >

실시예 45~53 및 비교예 8, 9의 각 경화 수지 조성물을 신속하게 밀봉 뚜껑 용기에 충전하여 밀봉하고, 23℃에 2주간 이상 방치한 후, 용기로부터 꺼내서 실시예 1과 동일하게 23℃, 상대습도 50%에서의 스키닝 시간을 측정했다. 결과를 표 10 및 표 11에 나타낸다.

표 10 및 표 11의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 극성 요소로서 우레탄 결합, 티오우레탄 결합 혹은 함질소 원자단을 갖는 경화성 수지를 이용한 실시예 45~53 및 비교예 8 및 9에 있어서도, 본 발명의 루이스산 착체를 경화 촉매로서 이용한 경화성 수지 조성물은, 유기주석 화합물을 이용한 경화성 수지 조성물에 비해, 스키닝 시간이 훨씬 짧다.

[표 10]

	실시예			
	45	46	47	48
경화성 수지 B-15	100.0			
경화성 수지 B-16		100.0		
경화성 수지 B-17			100.0	
경화성 수지 B-18				100.0

하이소르브 MTM(*28)	2.0	2.0	2.0	2.0
삼불화붕소피페리진 착체	0.1	0.1	0.1	
삼불화붕소모노에틸아민 착체				0.1
스키닝 시간	1' 30"	1' 10"	2' 10"	4' 10"

\*28 상품명:토호카가쿠교사 제품, 말단 봉쇄 폴리에틸렌글리콜

[표 11]

	실시에					비교예	
	49	50	51	52	53	8	9
경화성 수지 B-19	100.0					100.0	100.0
경화성 수지 B-20		100.0					
경화성 수지 B-21			100.0				
경화성 수지 B-22				100.0			
경화성 수지 B-23					100.0		
하이소르브 MTM	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
삼불화붕소피페리진 착체	0.1	0.1	0.1				
삼불화붕소모노에틸아민 착체				0.1	0.1		
네오스탄 U-220(*29)						2.0	
네오스탄 U-220(*30)							2.0
스키닝 시간	3' 20"	2' 50"	2' 20"	4' 20"	5' 00"	15' 30"	17' 10"

\*29 상품명, 닛토카세이사 제품, 디부틸주석염과 정규산에틸과의 반응 생성물

\*30 상품명, 닛토카세이사 제품의 디부틸주석디아세틸아세트네이트

(실시에 54 및 비교예 10)

경화성 수지 B-19와 충전제(디메틸실록산으로 소수화 처리한 후지시리시카카가쿠사 제품의 실리카에어로겔, 상품명:사이로포빅 200)를, 표 12에 나타내는 비율(중량부)로 플라네타리 믹서에 투입하고, 감압하에 100℃에서 1시간 가열탈수하면서 혼련하며, 실온까지 냉각한 후, 실란 커플링제(신에츠카가쿠교사 제품, 상품명:KBM-903) 2중량부, 및 이소과라핀(상품명:셀졸 TK, 셀케미칼즈재팬사 제품) 2중량부에 용해한 표 12의 경화 촉매를 표 12에 나타내는 비율(중량부)로 첨가하고, 감압하에서 30분간 혼련하여, 2종의 습기 경화형 접착제 조성물을 얻었다.

상기의 습기 경화형 접착제 조성물을, 각각 밀폐형의 충전장치를 이용하여 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 튜브로부터 꺼내어 23℃, 상대습도 50%에서의 스키닝 시간 및 접착강도를 측정했다. 또한, 스키닝 시간은, 보존 안정성을 시험하기 위해서 알루미늄 라미네이트 튜브를 50℃의 분위기 중에서 1개월 보존한 후에 대해서도 측정했다. 접착강도는 하기의 방법으로 측정했다. 결과를 표 12에 나타낸다.

< 접착강도 >

새우나무(Ostrya japonica)재(25mm×100mm)의 표면(25mm×25mm)에, 습기 경화형 접착제 조성물 0.2g을 균일하게 도포하고, 바로 새우나무재, 스텐레스판 또는 아크릴판(모두 25mm×25mm)으로 부착시켜, 23℃, 상대습도 50~60%로 7일간 건조시킨 후, JIS K6850에 준거하여, 인장 전단 접착강도(N/mm)를 측정했다.

[표 12]

		실시에 54	비교예 10
경화성 수지 B-19		100.0	100.0
사이로포빅 200		10.0	10.0
KBM-903		2.0	2.0
셀룰 TK		2.0	2.0
삼불화붕소모노에틸아민 착체		0.1	
네오스탄 U-220			2.0
스키닝 시간	실온 방치 후	1' 10"	10' 00"
	저장 안정성 시험 후	1' 05"	15' 00"
인장 전단 접착강도(N/mm <sup>2</sup> )	새우나무/새우나무	2.63	2.93
	새우나무/스텐레스	2.85	2.53
	새우나무/아크릴	2.34	2.43

표 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 삼불화붕소모노에틸아민 착체를 이용한 실시예 54의 습기 경화형 접착제 조성물은, 유기주석 화합물을 이용한 비교예 10의 습기 경화형 접착제 조성물에 비해, 스키닝 시간이 훨씬 짧다. 또한, 접착강도에 있어서는, 실시예 54의 습기 경화형 접착제 조성물은, 비교예 10과 동일한 충분한 접착강도를 발현한다는 것을 알 수 있다. 또한, 50℃에서 1개월 방치한 후에도 경화성 및 빠른 경화성을 유지하고 있다.

(합성예 24)

반응용기에, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM603, 신에츠카가쿠교사 제품) 222.4g 및 아크릴산메틸 172.2g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 80℃에서 10시간 반응시켜 반응물 SE-24를 얻었다.

다른 반응용기에, 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PML4010, 아사히가라스우레탄사 제품, 수평균분자량 10,000) 900g, 폴리옥시에틸렌 함유 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PR5007, 아사히텐카코교사 제품) 100g 및 이소포론디아소시아네이트(상품명:데스모줄 I, 스미카바이에루우레탄사 제품) 50g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90℃에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 이소시아네이트기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 경화성 수지 PB-24를 얻었다. 이것에, 반응물 SE-24 110g을 첨가하고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90℃에서 2시간 반응시켜, 분자 내에 우레탄 결합, 치환 요소 결합 및 함귀소 특성기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-24를 얻었다.

(합성예 25)

반응용기에, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란(상품명:KBM602, 신에츠카가쿠교사 제품) 206.4g 및 아크릴산메틸 172.2g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 80℃에서 10시간 반응시킴으로써, 반응물 SE-25를 얻었다.

다른 반응용기에, 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PML4010, 아사히가라스우레탄사 제품, 수평균분자량 10,000) 900g, 폴리옥시에틸렌 함유 폴리옥시프로필렌폴리올(상품명:PR5007, 아사히텐카코교사 제품) 100g 및 이소포론디아소시아네이트(상품명:데스모줄 I, 스미카바이에루우레탄사 제품) 50g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90℃에서 8시간 반응시킴으로써, 분자 내에 이소시아네이트기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 경화성 수지 PB-25를 얻었다. 그 후, 반응물 SE-25 104g을 첨가하고, 질소 분위기 중에서 교반혼합하면서 90℃에서 2시간 반응시킴으로써, 분자 내에 우레탄 결합, 치환 요소 결합 및 함귀소 특성기를 갖는 폴리옥시알킬렌 수지인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-25를 얻었다.

(제2급 아미노기를 갖는 가수 분해성 알콕시실란 화합물의 합성)

반응용기에 에틸아크릴레이트 100.1g 및 γ-아미노프로필메틸디메톡시실란(상품명:KBM 902, 신에츠카가쿠교사 제품) 163.3g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 23℃에서 7일간 반응시켜 반응물 4-A를 얻었다. 마찬가지로, 반응용기에 에틸아크릴레이트 200.2g 및 N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란(상품명:KBM603, 신에츠카가쿠교사 제품) 222.4g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 23℃에서 7일간 반응시켜 반응물 4-B를 얻었다.

(제2급 아미노기를 갖는 가수 분해성 실릴기 함유 중합성 비닐모노머의 합성)

반응용기에 에틸아크릴레이트 100.1g 및 아릴아민 57.1g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 50℃에서 7일간 반응시켜 반응물 5-A를 얻었다.

(이소시아네이트기와 치환 요소 결합, 티오우레탄 결합 또는 우레탄 결합을 갖는 화합물의 합성)

표 13에 나타내는 화합물 또는 합성에 2에서 얻어진 반응물 5-A, 및 토릴렌다이소시아네이트(상품명:스미줄 T-80, 스미카바이에르우레탄사 제품)를 표 13에 나타내는 비율(중량부)로 배합하여 질소 분위기 중에서 교반하면서 40℃에서 7일간 반응시켜 반응물 6-A, 반응물 6-B, 반응물 6-C 및 반응물 6-D를 얻었다.

[표 13]

	반응물 6-A	반응물 6-B	반응물 6-C	반응물 6-D
아릴알콜	58.1			
유게놀(eugenol)		164.2		
아릴메르캡탄			74.1	
반응물 5-A				157.2
스미줄 T-80	174.2	174.2	174.2	174.2

(이소시아네이트기와 치환 요소 결합, 티오우레탄 결합 혹은 우레탄 결합을 가지는 화합물의 합성)

표 14에 나타내는 화합물 및 반응물 4-A 또는 4-B를 표 14에 나타내는 비율(중량부)로 배합해서 질소 분위기 중에서 교반하면서 50℃에서 7일간 반응시켜 반응물 7-A, 반응물 7-B, 반응물 7-C, 반응물 7-D 및 반응물 7-E를 얻었다. 마찬가지로 해서, 표 14에 나타내는 화합물 및 반응물 4-A, 4-B, 반응물 6-A, 6-B, 6-C 또는 6-D를 표 14에 나타내는 비율(중량부)로 배합해서 질소 분위기 중에서 교반하면서 40℃에서 1일간 반응시켜, 반응물 7-E, 반응물 7-F, 반응물 7-G, 반응물 7-H, 반응물 7-I 및 반응물 7-J를 얻었다.

[표 14]

	반응물 7-A	반응물 7-B	반응물 7-C	반응물 7-D	반응물 7-E
네오펜틸글리콜디아크릴레이트	212.0				
1,6-헥산디올디아크릴레이트		220.3			
라이트에스테르 G-201P(*31)			214		
라이트아크릴레이트 TMP-A(*32)				296	
m-TM(*33)					201.3
반응물 4-A	263.4	263.4			263.4
반응물 4-B			422.6	845.2	
카렌즈 MOI(*34)	반응물 7-F	반응물 7-G	반응물 7-H	반응물 7-I	반응물 7-J
반응물 6-A	155.1				
반응물 6-B		232.3			
반응물 6-C			388.4		
반응물 6-D				248.3	
반응물 4-A		263.4			331.4
반응물 4-B			422.6	422.6	263.4
KBM903(*35)	221.4				

\*31 상품명, 코에이사카가쿠사 제품의 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트  
 \*32 상품명, 코에이사카가쿠사 제품의 트리메틸올프로판아크릴레이트  
 \*33 상품명, 닛폰사이테크인더스트리사 제품의 m-이소프로페닐- $\alpha,\alpha'$ -디메틸벤질이소시아네이트  
 \*34 상품명, 쇼와덴코사 제품의 2-이소시아네이트메타크릴레이트  
 \*35 상품명, 신에츠카가쿠교교사 제품,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란

(분자 내에 함유소 특성기와 히드록실기를 가지는 중합성 비닐 모노머의 합성)

반응용기에 알릴글리시딜에테르 114g, 메르캅토실란 화합물(상품명; KBM803, 신에츠카가쿠교) 196g 및 트리에틸아민 1g을 넣고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 50°C에서 7일간 반응시켜서 반응물 8-A를 얻었다.

(합성예 26~39)

합성예 24 또는 25에서 얻어진 경화성 수지 B-24 또는 B-25를 반응용매로 하고, 표 15 및 표 16에 나타나는 배합비율(중량부)로, 표 15 및 표 16에 나타나는 화합물, 반응물 7-A~7-J, 반응물 8-A, 라우릴메르캅탄 및 AIBN,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM503, 신에츠카가쿠교교사 제품)을 포함하는 혼합용액을 5시간 걸쳐서 반응용매에 적하하고, 100°C에서 2시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-26~B-39를 합성하였다.

[표 15]

		합성예						
		26	27	28	29	30	31	32
반응용매	경화성 수지 B-24	100	100	100	100	100	100	100
모노머 혼합액	n-부틸아크릴레이트	48	48	48	48	48	48	48
	반응물 7-A	2						
	반응물 7-B		2					
	반응물 7-C			2				
	반응물 7-D				2			
	반응물 7-E					2		
	반응물 7-F						2	
	반응물 7-G							2
	반응물 7-H							
	반응물 7-I							
	반응물 7-J							
	반응물 5-A							
	KBM503							
라우릴메르캅탄	1	1	1	1	1	1	1	
AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

[표 16]

		합성예						
		33	34	35	36	37	38	39
반응용매	경화성 수지 B-24	100	100	100	50	100	100	
	경화성 수지 B-25							100
모노머 혼합액	n-부틸아크릴레이트	48	48	48	40	48	48	48
	반응물 7-A							
	반응물 7-B							
	반응물 7-C							
	반응물 7-D				10			
	반응물 7-E							
	반응물 7-F							
	반응물 7-G							
	반응물 7-H	2						
	반응물 7-I		2					
	반응물 7-J			2				
	반응물 5-A						2	
	KBM503					2		2
라우릴메르캅탄	1	1	1	1	1	1	1	
AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

(실시예 55~70)

합성예 24~39에서 얻어진 경화성 수지 B-24~B-39의 각각 100g을, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가 쿠사 제품) 40g과 함께 플라네타리 믹서(planetary mixer)에 넣고, 감압하, 100℃에서 가열 탈수 혼련(混練)한 후, γ-아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 0.5g 및 BF<sub>3</sub>의 피페리딘 착체 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이들 경화성 수지 조성물을 밀진(密栓) 용기에 충전해서 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 용기에서 꺼내서, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스킨닝(skinning) 시간을 측정하였다. 결과를 표 17에 나타낸다.

또한, 피착재로서 스테인리스(SUS304 2B, 치수: 25mm×100mm)를 준비하고, 상기의 습기 경화형 접착제 조성물 0.2g을 균일하게 도포해서 부착하며, 23℃, 상대습도 50~60%에서 7일간 양생(養生)한 후, JIS K 6850에 준거해서, 인장 전단 접착강도(N/mm<sup>2</sup>)를 측정하였다.

(비교예 11 및 12)

경화성 수지 B-24 및 B-25의 각각 100g을, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가쿠사 제품) 40g과 함께 플라네타리 믹서에 넣고, 감압하, 100℃에서 가열 탈수 혼련한 후,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 0.5g, 디알킬주석 비스(트리에톡시실리케이트)(상품명: 네오스탄 U-303, 닛토카세이사 제품) 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이들 경화성 수지 조성물을 밀전 용기에 충전해서 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 용기에서 꺼내서, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스키닝 시간을 측정하였다. 결과를 표 17에 나타낸다.

또한, 피착재로서 스테인리스(SUS304 2B, 치수: 25mm×100mm)를 준비하고, 상기 경화성 수지 조성물 0.2g을 균일하게 도포해서 부착하며, 23℃, 상대습도 50~60%에서 7일간 양생한 후, JIS K 6850에 준거해서, 인장 전단 접착강도(N/mm<sup>2</sup>)를 측정하였다.

[표 17]

	경화성 수지	스키닝 시간 (분)	인장 전단 접착강도 (N/mm <sup>2</sup> )
실시예 55	B-24	2~3	2.51
실시예 56	B-25	20~30	2.29
실시예 57	B-26	3~5	2.45
실시예 58	B-27	3~5	2.33
실시예 59	B-28	3~5	2.37
실시예 60	B-29	3~5	2.31
실시예 61	B-30	2~4	2.40
실시예 62	B-31	2~4	2.42
실시예 63	B-32	2~4	2.39
실시예 64	B-33	2~4	2.31
실시예 65	B-34	2~4	2.33
실시예 66	B-35	2~4	2.44
실시예 67	B-36	2~4	2.52
실시예 68	B-37	10~15	2.34
실시예 69	B-38	8~13	2.49
실시예 70	B-39	40~60	2.56
비교예 11	B-24	25~35	2.49
비교예 12	B-25	120 이상	2.31

표 17에 있어서의 실시예 55, 56과 비교예 11, 12의 비교로부터, 함유소 특성이 및 극성요소를 가지는 경화성 수지 B-24, B-25에 대한 경화촉매로서 삼불화붕소피페리딘 착체를 사용하면, 디알킬주석계 화합물을 사용한 경우와 비교해서 매우 경화가 빠른 것을 알 수 있다. 삼불화붕소피페리딘 착체에 의한 경화속도의 향상은 함유소 특성이 2관능성(경화성 수지 B-25)이어도 3관능성(경화성 수지 B-24)이어도 보여지며, 실시예 55~36으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 극성요소로서 우레탄 결합, 치환 요소(尿素) 결합, 제2급 아미노기가 분자 내에 있으므로 특히 효과가 증대한다. 그 이유는 경화성 수지에 극성요소가 있으면, BF<sub>3</sub>의 피페리딘 착체가 극성요소의 근방으로 끌여 들여져서 작용하기 쉬워져, 경화속도가 빨라지는 것이라고 생각된다.

(실시예 71, 비교예 13)

경화성 수지 B-24를 100중량부 및 탄산칼슘(상품명: 하쿠엔카(白艶華:hakuenka) CCR, 시라이시코교사 제품) 50중량부를 감압하에 있어서 100℃에서 가열 탈수한 후, 실온까지 냉각하고, 에폭시 수지 경화제(상품명: 안카민(Ancamine) K-54, 에어프로덕트사 제품) 5중량부 및  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 3중량부, 삼불화붕소피페리딘 착체 0.1중량부(실시예 71) 또는 유기주석 화합물(상품명: 스탠 No.918) 1.5중량부(비교예 13)를 첨가하며, 감압하에서 30분간 혼련해서 A제를 조제하였다. 한편, 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: 에피코트828, 재팬에폭시레진사 제품) 50중량부 및 탄산칼슘(상품명: 하쿠엔카 CCR) 40중량부를 혼련해서 B제를 조제하였다. 상기 A

제 및 B제를, 밀폐형의 충전장치를 사용해서, 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, A제와 B제를 2:1의 비율(중량비)로 혼합해서 2종의 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이 경화성 수지 조성물의 스키닝 시간을 실시예 55~70과 동일하게 해서 측정하였다. 그들의 결과를 표 18에 나타낸다.

(실시예 72, 비교예 14)

경화성 수지 B-24를 100중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: 에피코트828, 재팬에폭시레진사 제품) 50중량부 및 탄산칼슘(상품명: 하쿠엔카 CCR, 시라이시코교사 제품) 40중량부를, 감압하에서 100℃에서 가열 탈수한 후, 실온까지 냉각하고, 케티민 화합물(상품명: 버사민 15N, 코그니스재팬사(Cognis Japan Ltd.) 제품) 15중량부,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM403, 신에즈카가쿠교사 제품) 3중량부, 삼불화붕소피페리딘 착체 0.1중량부(실시예 72) 또는 유기주석 화합물(상품명: 스탠 No.918) 1.5중량부(비교예 14)를 첨가해서 감압하에서 30분간 혼련하여, 2종의 경화성 수지 조성물 주제(主劑)를 얻었다. 경화성 수지 조성물을, 밀폐형의 충전장치를 사용해서 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 실시예 55~70과 동일하게 해서 스키닝 시간을 측정하였다. 결과를 표 18에 나타낸다.

(실시예 73, 비교예 15)

100중량부의 경화성 수지 B-31을, 감압하, 100℃에서 가열 탈수한 후, 실온까지 냉각하고, 에폭시 수지 경화제(상품명: 안카민 K-54) 5중량부, 삼불화붕소피페리딘 착체 0.1중량부(실시예 73) 또는 유기주석 화합물(상품명: 스탠 No.918) 1.5중량부(비교예 15)를 첨가해서 감압하에서 30분간 혼련하여, A제를 조제하였다. 상기 A제 및 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: 에피코트 828)를, 각각, 밀폐형의 충전장치를 사용해서 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 상기 A제와 비스페놀 A형 에폭시 수지를 2:1의 비율(중량비)로 혼합해서 2종의 경화성 수지 조성물을 얻었다. 경화성 수지 조성물의 스키닝 시간을 실시예 55~70과 동일하게 해서 측정하였다. 결과를 표 18에 나타낸다.

(실시예 74, 비교예 16)

경화성 수지 B-31을 100중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: 에피코트828) 50중량부 및 탄산칼슘(상품명: 하쿠엔카 CCR) 40중량부를 감압하에서 100℃에서 가열 탈수한 후, 실온까지 냉각하고, 케티민 화합물(상품명: 버사민 15N, 코그니스재팬사 제품) 15중량부,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM403, 신에즈카가쿠교사 제품) 3중량부, 삼불화붕소피페리딘 착체 0.1중량부(실시예 74) 또는 유기주석 화합물(상품명: 스탠 No.918) 1.5중량부(비교예 16)를 첨가해서 감압하에서 30분간 혼련하여, 2종의 경화성 수지 조성물을 얻었다. 각 경화성 수지 조성물을 밀폐형의 충전장치를 사용해서 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 실시예 55~70과 동일하게 해서 스키닝 시간을 측정하였다. 결과를 표 18에 나타낸다.

[표 18]

	실시예				비교예			
	71	72	73	74	13	14	15	16
스키닝 시간 (분)	10	12	11	13	13	15	13	15

표 18의 결과로부터 명백하듯이, 합성에 24에서 얻어진 경화성 수지 B-24를 사용해서 조제한 경화성 수지 조성물(실시예 71 및 72) 및 합성에 31에서 얻어진 경화성 수지 B-31을 사용해서 조제한 경화성 수지 조성물(실시예 73 및 74)의 스키닝 시간은 통상량의 유기주석 화합물(스탄 No.918)을 경화촉매로서 사용한 비교예 13~16에서 조제한 경화성 수지 조성물의 스키닝 시간과 비교해서 큰 차이가 없고, 보다 소량의 삼불화붕소피페리딘 착체로, 보다 다량의 유기주석 화합물과 동등한 경화촉매 작용을 발휘한다. 그 이유는 유기주석 화합물보다도 BF<sub>3</sub>의 피페리딘 착체 쪽이 수지의 분자 주쇄(主鎖)에 있는 극성요소의 근방에 위치함으로써 작용하기 쉬워져서, 경화성 수지의 경화속도가 빨라지는 것이라고 생각된다.

<분자 내에 함유소 특성이 및 히드록실기를 가지는 경화성 수지에 있어서의 유효성>

(합성예 40)

반응용기에, 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDs, 마루젠카가쿠사 제품) 100g,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: TSL8350, GE 토시바실리콘사 제품) 80g 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 1.0g을 넣고, 질소 분위기 중, 50℃에서 7일간 반응시킨 후, 감압하에서 미반응의 제성분(諸成分)을 증류 제거하여, 반응물 PB-40을 합성하였다.

반응용기에, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 100g과 반응물 PB-40을 25g 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온(昇溫)해서 온도를 유지하며, 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 1g 및 톨루엔 5g의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-40을 제조하였다.

(합성예 41)

반응용기에, 1,8-디메르캅토-3,6-디옥사옥탄(상품명: DMD0, 마루젠카가쿠사 제품) 100g,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: TSL8350, GE 토시바실리콘사 제품) 80g 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 1.0g을 넣고, 질소 분위기 중, 40℃에서 10일간 반응시킨 후, 감압하에서 미반응의 제성분을 증류 제거하여, 반응물 PB-41을 합성하였다.

반응용기에, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690) 100g 및 반응물 PB-41을 26g 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 5g 및 톨루엔 20g의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-41을 제조하였다.

(합성예 42)

반응용기에 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690) 100g 및 1,8-디메르캅토-3,6-디옥사옥탄(상품명: DMD0) 11g을 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 1g과 톨루엔 5g과의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 반응물 PB-42를 합성하였다.

상기 반응물 PB-42를 70℃로 냉각한 후,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸트리메톡시실란(상품명: TSL8350, GE 토시바실리콘사 제품) 18.9g 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 0.2g을 첨가하고, 질소 분위기 중, 70℃에서 10시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-42를 제조하였다.

(합성예 43)

반응용기에 폴리올레핀폴리올(상품명: 폴리텔 HA, 미즈비시카가쿠사 제품) 500g을 넣고, 이 폴리올레핀폴리올 1몰 중의 히드록실기의 수에 대하여 나트륨 원자가 1.05배 몰이 되도록 28중량% 나트륨메톡시드/메탄올 용액을 첨가하며, 120℃에서 30분간 교반하였다. 이어서, 감압하에서 탈(脫)메탄올 반응을 행한 후, 알릴클로라이드 36g을 첨가해서 1시간 반응시켰다. 감압하에서 미반응의 제성분을 증류 제거하고, 부생한 무기물 등을 제거, 정제해서 말단 알릴화 탄화수소 중합체 PB-43을 얻었다.

반응용기에, 말단 알릴화 탄화수소계 중합체 PB-43을 100g, 메르캅토실란 화합물(상품명: KBM803, 신에츠카가쿠코교)을 16g 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 1g 및 톨루엔 5g의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-43을 제조하였다.

(합성예 44)

반응용기에, 1,2-에탄디티올 100g,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: TSL8350, GE 토시바실리콘사 제품) 248g 및 트리에틸아민 1.0g을 넣고, 질소 분위기 중, 50℃에서 7일간 반응시킨 후, 100℃에서 미반응의 1,2-에탄디티올을 감압 증류 제거해서, 반응물 PB-44를 얻었다.

반응용기에, 양 말단이 알릴기의 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690) 100g 및 반응물 PB-44를 14g 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온하여, 온도를 유지하며, AIBN 1g과 톨루엔 5g과의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-44를 제조하였다.

(실시예 75~89)

합성에 40~44에서 얻어진 경화성 수지 B-40~B-44의 각각 100g을, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가쿠사 제품) 40g과 함께 플라네티리 믹서에 넣고, 감압하, 100℃에서 혼련해서 가열 탈수한 후,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 0.5g,  $BF_3$ 의 피페리딘 착체 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이들 경화성 수지 조성물을 밀전 용기에 충전해서 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 용기에서 꺼내서, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스키닝 시간을 측정하였다. 결과를 표 19에 나타낸다.

(비교예 16)

경화성 수지 B-40을 100g, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가쿠사 제품) 40g과 함께 플라네티리 믹서에 넣고, 감압하, 100℃에서 혼련해서 가열 탈수한 후,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 0.5g, 디알킬주석 비스(트리에톡시실리케이트)(상품명: 네오스탄 U-303, 닛토카세이사 제품) 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이 경화성 수지 조성물을 충전한 밀전 용기를 밀봉해서 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 용기에서 꺼내서, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스키닝 시간을 측정하였다. 결과를 표 19에 나타낸다.

[표 19]

	경화성 수지	스키닝 시간 (분)
실시예 75	B-40	2~4
실시예 76	B-41	2~4
실시예 77	B-42	3~5
실시예 78	B-43	4~6
실시예 79	B-44	2~4
비교예 16	B-40	25~35

표 19로부터 명백하듯이, 각 실시예에서 얻어진 경화성 수지 조성물의 경화성 수지에는 히드록실기가 있으며,  $BF_3$ 의 피페리딘 착체가 이 극성기의 근방으로 끌여 당겨지기 때문에, 통상 사용되는 주석계 촉매와 비교해서 대폭으로 경화속도가 빨라진 것이라고 생각된다.

<분자 내에 함유소 특성이, 및 설피드 결합 또는 티오우레탄 결합을 가지는 경화성 수지의 유효성>

(합성예 45)

질소 분위기 중에서, 반응용기에 이소포론다이소시아네이트(IPDI) 222g을 투입하고, 교반하면서, N-에틸-아미노이소부틸트리메톡시실란(상품명: A-link15, 닛폰유니카사(Nippon Unicar Company Limited) 제품) 222g을 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-45-A를 얻었다.

다른 반응용기에, 1,5-디메르캅토-3-티아젠탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 77g을 투입하고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하였다. 그 후, 교반하면서, 상술에서 얻은 반응물 PB-45-A를 222g 적하하고, 90℃에서 10시간 반응시켜서, 반응물 PB-45-B를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히텐카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 200g 및 PB-45-B를 68g 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온하였다. 이 안에, 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 2g과 톨루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-45를 제조하였다.

## (합성예 46)

질소 분위기 중, 에틸아크릴레이트 98g 및  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 179g을 반응용기 중에서 혼합하면서 23°C에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-46-A를 합성하였다.

질소 분위기 중, 다른 반응용기에, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트(toluene diisocyanate; TDI) 80g을 투입하고, 교반하면서, 상술에서 얻은 반응물 PB-46-A를 138g 적하하였다. 적하 종료 후, 80°C에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-46-B를 얻었다.

또한, 질소 분위기 중에서, 다른 반응용기에, 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 77g을 투입하고, 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, 교반하면서, 상술에서 얻은 반응물 PB-46-B를 110g 적하하고, 90°C에서 10시간 반응시켜서, 반응물 PB-46-C를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 200g 및 상술에서 얻은 반응물 PB-46-C를 55g 넣고, 질소 분위기 중, 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 톨루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-46을 제조하였다.

## (합성예 47)

질소 분위기 중, 에틸아크릴레이트 200.0g 및 N- $\beta$ (아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM603, 신에츠카가쿠교사 제품) 220.0g을 반응용기 중에서 혼합하면서 23°C에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-47-A를 합성하였다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중, TDI를 80.0g 투입하고, 교반하면서, 상술에서 얻은 반응물 PB-47-A를 210.0g 적하하였다. 적하 종료 후, 80°C에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-47-B를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 77g을 투입하고, 질소 분위기 중에서 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, 교반하면서, 상술에서 얻은 반응물 PB-47-B를 290.0g 적하하고, 90°C에서 10시간 반응시켜서, 반응물 PB-47-C를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에, 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 200g 및 상술의 반응물 PB-47-C를 77.0g 넣고, 질소 분위기 중에서 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 톨루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-47을 제조하였다.

## (합성예 48)

반응용기에, 말레인산디메틸 72.0g, 페닐말레이미드 86.5g, 및  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 179g을 넣고, 질소 분위기 중에서 혼합하면서 23°C에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-48-A를 합성하였다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서 TDI를 87g 투입하고, 교반하면서 상술의 반응물 PB-48-A를 169g 적하하였다. 적하 종료 후, 80°C에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-48-B를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 36g을 투입하고, 질소 분위기 중, 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, 교반하면서, 상술의 반응물 PB-48-B를 128g 적하하고 90°C에서 10시간 반응시켜서, 반응물 PB-48-C를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 200g 및 상술의 반응물 PB-48-C를 68g 넣고, 질소 분위기 중, 90°C까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 톨루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-48을 제조하였다.

## (합성예 49)

반응용기에,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM5103, 신에츠카가쿠교사 제품) 117g, 및  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM903, 신에츠카가쿠교사 제품) 89.5g을 넣고, 질소 분위기 중에서 혼합하면서 23℃에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-49-A를 합성하였다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서 TDI를 87g 투입하고, 교반하면서 상술의 반응물 PB-49-A를 207g 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 2시간 반응시켜서 반응물 PB-49-B를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 36g을 투입하고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, 교반하면서 상술의 반응물 PB-49-B를 137g 적하하고 90℃에서 10시간 반응시켜서, 반응물 PB-49-C를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에 폴리옥시알킬렌(상품명: SDX-1690, 아사히덴카코교사 제품, 수평균 분자량 3,000) 200g 및 상술의 반응물 PB-49-C를 85g 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-49를 제조하였다.

## (합성예 50)

반응용기에, 질소 분위기 중에서, 2-아미노에탄티올 77g을 투입하고, 교반하면서 메틸아크릴레이트 86g 적하하였다. 적하 종료 후, 40℃에서 48시간 반응시켰다. 또한, 그 안에  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명: Y-5187, 닛폰유니카 제품) 203g을 첨가하고 질소 분위기 중에서 혼합하면서 23℃에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-50을 합성하였다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g 및 상술의 반응물 PB-50을 25g 넣고, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-50을 제조하였다.

## (합성예 51)

질소 분위기 중에서, 반응용기에 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 154g을 투입하고, 교반하면서  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란(상품명: Y-5187, 닛폰유니카 제품) 100g을 적하해서 혼합하였다. 또한, 50℃에서 10일간 반응시킨 후, 120℃에서 미반응의 DMDS를 감압 증류 제거해서 반응물 PB-51을 얻었다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g 및 상술의 반응물 PB-51을 25g 넣고 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-51을 제조하였다.

## (합성예 52)

반응용기에 질소 분위기하, 알릴아민을 57g 투입하고, 교반하고 있는 가운데 메틸아크릴레이트를 86g 적하하였다. 적하 종료 후, 40℃에서 48시간 반응시켜서 반응물 PB-52-A를 얻었다.

다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서 IPDI를 111g 투입하고, 교반하면서 N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란(상품명: KBM573, 신에츠카가쿠교사 제품) 128g을 적하하였다. 적하 종료 후, 50℃에서 10일간 반응시켜서 반응물 PB-52-B를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서, 상술의 반응물 PB-52-A를 238g 넣고, 상술의 반응물 PB-52-B를 72g 적하 혼합하였다. 또한, 50℃에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-52-C를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에, 질소 분위기 중에서, 상술의 반응물 PB-52-C 62g 및 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 15g을 넣어 혼합하고, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하여, 반응물 PB-52-D를 얻었다.

또한, 다른 반응용기에, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g 및 상술의 반응물 PB-52-D를 55g 넣고, 질소 분위기 중, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-52를 제조하였다.

(합성예 53)

질소 분위기하, 반응용기에 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000)을 400g 및  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명: KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품 상품명) 21g을 넣고, 90℃까지 승온한 후, AIBN 2g과 툴루엔 10g의 혼합용액을 2시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-53을 제조하였다.

(합성예 54)

질소 분위기 중에서, 반응용기에 알릴글리시딜에테르 114g 및 N-에틸-아미노이소부틸트리메톡시실란(상품명: A-link15, 닛폰유니카사 제품) 221g 투입하고, 50℃에서 14일간 반응해서 반응물 PB-54-A를 얻었다.

상술의 반응물 PB-54-A의 160g을 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 154g과 교반 혼합하고, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하한 후, 미반응의 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄을 감압 증류 제거해서 반응물 PB-54-B를 얻었다.

양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g을 상술의 반응물 PB-54-B의 32g과 함께 반응용기에 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 실온에서 액상인 경화성 수지 B-54를 제조하였다.

(합성예 55)

질소 분위기 중에서, 반응용기에, 알릴글리시딜에테르 114g,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명: KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품 상품명) 196g 및 에폭시 수지 경화제(상품명: 안카민 K54, 에어프로덕트사 제품) 1g을 투입하고, 50℃에서 7일간 반응시켜서 반응물 PB-55-A를 얻었다.

다른 반응용기에, 양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g 및 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 24g을 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서 반응물 PB-55-B를 얻었다.

상기 반응물 PB-55-A의 22g과, 상기 반응물 PB-55-B의 300g을 교반 혼합하고, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하고, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서, 실온에서 액상인 경화성 수지 B-55를 제조하였다.

(합성예 56)

질소 분위기 중에서, 반응용기에 알릴아민 57g을 투입하고, 교반하면서, 메틸아크릴레이트 86g을 적하하였다. 적하 종료 후, 40℃에서 48시간 반응시켜서 반응물 PB-56-A를 얻었다.

질소 분위기 중에서, 상기 반응물 PB-56-A의 72g을 용기에 투입하고, 교반하면서,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM403, 신에츠카가쿠교사 제품) 118g을 적하하였다. 적하 종료 후, 50℃에서 10일간 반응시켜서 반응물 PB-56-B를 얻었다.

질소 분위기 중에서, 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄(상품명: DMDS, 마루젠카가쿠사 제품) 154g 및 상기 반응물 PB-56-B의 180g을 반응용기 중에서 교반 혼합하고, 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 툴루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하한 후, 미반응의 1,5-디메르캅토-3-티아펜탄을 감압 증류 제거해서 반응물 PB-56-C를 얻었다.

양 말단이 알릴기인 폴리옥시알킬렌(수평균 분자량 8,000) 300g 및 상기 반응물 PB-56-C의 35g을 반응용기에 넣고, 질소 분위기 중에서 90℃까지 승온해서 온도를 유지하며, AIBN 2g과 톨루엔 10g과의 혼합용액을 3시간 걸쳐서 적하하였다. 또한, 동일 온도에서 1시간 반응시켜서, 실온에서 액상인 경화성 수지 B-56을 제조하였다.

(합성예 57)

아크릴산부틸 100g, 메타크릴산라우릴 10g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM503, 신에츠카가쿠교사 제품) 30g, 중합개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명: V-65, 와코준야쿠교사 제품) 1.5g을 혼합해서 모노머 용액을 조제하였다. 이 모노머 용액을, 질소 분위기 중에서 100℃로 가열하면서, 1시간 걸쳐서 반응용기 중의 톨루엔 100g에 적하하고, 1시간 더 반응시켰다. 또한, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명: V-65) 0.5g을 톨루엔 20g에 용해시킨 중합개시제 용액을 10분 걸쳐서 적하하고, 4시간 더 반응시켰다. 그 후, 톨루엔을 감압 증류 제거하여, 실온에서 액상인 경화성 수지 B-57을 얻었다.

(실시예 80~92)

합성예 45~57에서 얻어진 경화성 수지 B-45~B-57의 각각 100g을, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가쿠사 제품) 40g, 디메틸실록산으로 소수 처리한 실리카 에어로겔(상품명: R-812, 닛폰아에로질사 제품) 0.03g과 함께 플라네타리 믹서에 넣고, 감압하, 100℃에서 혼련해서 가열 탈수한 후, 알릴글리시딜에테르 114g,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명: KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품 상품명) 0.5g 및 삼불화붕소피페리딘 착체 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이들 경화성 수지 조성물을 신속히 밀전 용기에 충전해서 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스키닝 시간을 측정하여, 그들의 결과를 표 20에 나타내었다.

(비교예 17)

합성예 47에서 얻어진 경화성 수지 B-47의 100g을, 메타크릴산 수지 분체(상품명: MR-10G, 소켄카가쿠사 제품) 40g, 디메틸실록산으로 소수 처리한 실리카 에어로겔(상품명: R-812, 닛폰아에로질사 제품) 0.03g과 함께 플라네타리 믹서에 넣고, 감압하에서 100℃에서 혼련해서 가열 탈수한 후,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란(상품명: KBM803, 신에츠카가쿠교사 제품 상품명) 0.5g 및 디알킬주석 비스(트리에톡시실리케이트)(상품명: 네오스탄 U-303, 닛토카세이사 제품) 0.2g을 첨가하고, 혼련해서 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이들 경화성 수지 조성물을 신속히 밀전 용기에 충전해서 밀봉하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 온도 23℃, 상대습도 50~60%에서 경화시키고, 스키닝 시간을 측정하였다. 그들의 결과를 표 20에 나타낸다.

[표 20]

	경화성 수지	스키닝 시간 (분)
실시예 80	B-45	2~3
실시예 81	B-46	2~3
실시예 82	B-47	2~3
실시예 83	B-48	2~3
실시예 84	B-49	2~3
실시예 85	B-50	1~2
실시예 86	B-51	1~2
실시예 87	B-52	2~3
실시예 88	B-53	3~5
실시예 89	B-54	2~3
실시예 90	B-55	3~5
실시예 91	B-56	2~3
실시예 92	B-57	20~25
비교예 17	B-47	120 이상

표 20에 기재한 결과로부터 명백하듯이, 실시예 80~91의 수지 조성물은 스키닝 시간이 짧다. 또한, 비교예 17에 있어서 경화가 극단적으로 느린 것은 디알킬주석 화합물이 메르캅토실란의 티올기에 의해 실활(失活)했기 때문이라고 고찰된다. 요컨대, 경화촉매로서 삼불화붕소계 화합물을 사용하면, 경화 지연을 수반하지 않고 메르캅토실란 화합물을 접착성 부여제로서 사용할 수 있다. 메르캅토실란 화합물은 접착성 부여 효과가 큰(특히 금속에 대해서) 것이 알려져 있으나, 유기주석 화합물을 사용하면 경화 지연을 수반하기 때문에 현실에는 사용할 수 없는 것을 고려하면, 삼불화붕소 화합물을 경화촉매로서 사용하는 것은 산업상 매우 유용한 것이다. 본 발명에 따르면, 메르캅토실란 화합물을 접착성 부여제로서 사용할 수 있으며, 여러 가지 금속에 대해서 밀착성이 매우 양호한 경화성 수지 조성물을 조제하는 것이 가능하다.

(합성예 57)

반응용기에, 메틸디메톡시실릴기를 가지는 폴리옥시알킬렌(상품명: S203, 카네가후치카가쿠교사 제품) 100g 및 툴루엔 40g을 넣었다. 한편, 아크릴산부틸 30g, 메타크릴산라우릴 30g,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM503, 신에츠카가쿠교사 제품) 10g 및 중합개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명: V-65, 와코순야쿠교사 제품) 1g을 혼합해서 모노머 용액을 조제하였다. 이 모노머 용액을, 질소 분위기 중에서 100℃로 가열하고, 상술의 반응용기 중에 1시간 걸쳐서 적하하며, 1시간 더 반응시켰다. 그 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명: V-65) 0.5g을 툴루엔 20g에 용해시킨 중합개시제 용액을 10분 걸쳐서 적하하고, 4시간 더 반응시켰다. 그 후, 툴루엔을 감압 증류 제거하여, 경화성 폴리옥시알킬렌 중합체와 경화성 비닐 중합체의 혼합물인 실온에서 액상인 경화성 수지 B-58을 얻었다.

(실시예 93~97 및 비교예 18)

경화성 수지 B-24 또는 경화성 수지 B-58을 플라네티리 믹서에 투입하고, 감압하에서 100℃에서 1시간 혼련해서 가열 탈수하며, 실온까지 냉각한 후, 표 21에 나타내는 원료를 표 21에 나타내는 비율(중량부)로 첨가하고, 감압하에서 30분간 혼련해서, 6종의 습기 경화형 접착제 조성물을 얻었다. 각 접착제 조성물의 23℃에 있어서의 점도를, B형 점도계를 사용해서 측정하였다. 결과를 표 21에 나타낸다.

상기의 습기 경화형 접착제 조성물을, 밀폐형의 충전장치를 사용해서 용량 250ml의 알루미늄 라미네이트 튜브에 충전하고, 23℃에서 2주간 이상 방치한 후, 스키닝 시간 및 접착 강도를 측정하였다. 접착 강도는 하기의 방법에 의해 측정하였다. 결과를 표 21에 나타낸다.

<접착강도>

연장판(25mm×100mm)의 표면(25mm×25mm)에, 습기 경화형 접착제 조성물 0.2g을 균일하게 도포하고, 도포면에 즉시 아크릴판(25mm×25mm)을 붙이며, 23℃, 상대습도 50~60%에서 7일간 양생한 후, JIS K 6850에 준거해서, 인장 전단 접착강도(N/mm)를 측정하였다.

표 21에 기재한 결과로부터 명백하듯이, 경화촉매로서 삼불화붕소 모노에틸아민 착체를 사용함으로써, 스키닝 시간이 현격하게 빠른 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 18에서는, 메르캅토실란 화합물에 의해 유기주석 촉매가 실활해서 경화속도가 떨어져서, 23℃ 상대습도 50~60% 7일간의 조건에서는 충분한 경화상태까지 도달하지 않았다고 추찰된다.

### 산업상 이용 가능성

합금소 특성기를 가지는 경화성 수지가 상온에 있어서 분위기 중의 습분(濕分)에 의해 매우 빨리 경화하고, 이것을 사용해서 상온에서 경화시키는 속경화성(速硬化性)의 접착제, 실링재, 도료, 코팅제, 필러(filler), 주형재(注型材), 피복재 등이 제공되어, 접합, 밀봉 등의 작업에 있어서의 효율 향상에 공헌할 수 있다. 또한, 가수분해성을 가지는 기(基)를 포함한 플라스틱의 접합, 밀봉에 사용한 경우에 플라스틱이 열화(劣化)할 우려가 해소되어, 우수한 접착성을 발휘하고, 중금속의 사용에 의한 위험성, 유해성 등의 문제가 경감되므로, 이것을 습기 경화형 접착제에 적용함으로써, 속경화성이고 다종 다양한 용도에 사용할 수 있는 신규의 무용제형 접착제가 제공된다. 여러 가지 금속에 대한 접착성의 향상도 가능해지며, 속경화성 및 접착성이 우수한 제품이 제공된다.

[표 21]

	실시에					비교예
	93	94	95	96	97	
경화성 수지 B-24	100					18
경화성 수지 B-58		100		100		100
ES-GX3440ST*36					100	
n-온데칸		20				
액트플로우 300*37	30					
KC-89S*38			30	30	30	30
KBM603*39	5	5	5	5	5	5
KBM803*40	5	5	5	5	5	5
네오스탄 U-830*41	2	2	2		2	2
네오스탄 U-600*42				2		
삼불화붕소노에틸아민 착체	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
점착강도 (N/mm <sup>2</sup> )	9,000	12,000	6,500	6,500	5,000	6,500
스키닝 시간	10~15분	15~20분	10~15분	10~15분	20~25분	2시간, 지난드 스키닝이 일어나지 않음
연강판/아크릴	5.92	4.57	5.99	5.76	4.01	2.24

\*36 상플럼, 아사히가라스사 제품의 트리알콕시실릴기를 갖는 폴리옥시알킬렌  
 \*37 상플럼, 쇼켄카쿠사 제품의 양콕시실릴기를 함유하는 아크릴올리코머  
 \*38 상플럼, 신에츠카가쿠고교사 제품의 양콕시실릴기를 함유하는 셀리코올리코머  
 \*39 상플럼, 신에츠카가쿠고교사 제품의 N-B(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란  
 \*40 상플럼, 신에츠카가쿠고교사 제품의 γ-메르캅토프로필트리메톡시실란  
 \*41 상플럼, 닛토카제이사 제품의 디옥틸추석 디네오데카노에이드

(57) 청구의 범위

청구항 1.

식: -SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>(식 중, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>은 가수분해성 기(基)이며, 동일해도 달라도 좋음)로 나타나는 함(含)규소 특성기를 분자 내에 가지는 경화성 수지와, 할로젠화 금속 및 할로젠화 붕소로 이루어지는 군(群)에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체(錯體)를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 경화성 수지의 일부 또는 전부가 분자 내에 또한, 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소(尿素) 결합, 티오요소 결합, 치환 요소 결합, 치환 티오요소 결합, 아미드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 극성요소(極性要素)를 가지는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 경화성 수지는 수평균 분자량은 500~50,000이고, 점도(23℃)가 50~600,000mPa·s인, 상온에 있어서 액상(液狀)인 수지인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 함유소 특성기의  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ 은 각각 할로젠기, 하이드라이드기(hydride group), 알콕실기, 아실옥시기, 케톡시메이트기(ketoximate group), 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 메르캅토기 및 알케닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 가수분해성 기인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 또한, 분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와 아미노기를 가지는 아미노실란 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 할로젠화 금속은 염화티탄(IV), 염화주석(IV), 염화지르코늄(IV), 염화알루미늄(III), 염화철, 염화아연, 염화구리, 염화안티몬, 염화갈륨, 염화인듐, 취화티탄, 취화주석(tin bromide), 취화지르코늄(zirconium bromide), 취화알루미늄(aluminum bromide), 취화철, 취화아연(zinc bromide) 및 취화구리(copper bromide)로 이루어지는 군에서 선택되고, 상기 할로젠화 붕소는 삼불화붕소(boron trifluoride), 삼염화붕소(boron trichloride), 삼취화붕소(boron tribromide) 및 삼오요드화붕소(boron triiodide)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 루이스산은 삼불화붕소인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 8.

제1항에 있어서, 또한, 분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와 메르캅토기를 가지는 메르캅토실란 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

### 청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 경화성 수지 100중량부당, 상기 루이스산 또는 루이스산의 착체를 0.001중량부~10중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 10.**

제1항에 있어서, 또한, 유기주석 화합물을, 상기 경화성 수지 100중량부당 0.01중량부~10중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 11.**

제10항에 있어서, 상기 유기주석 화합물이 디옥틸주석 화합물인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 12.**

제1항에 있어서, 접착제, 실란트(sealant), 도료, 코팅제, 필러(filler), 주형재(注型材) 및 피복재 중의 어느 하나로서 사용되는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 13.**

식:  $-SiR^1X^1X^2$ (식 중,  $X^1, X^2$ 는 가수분해성 기이며, 동일해도 달라도 좋고,  $R^1$ 은 탄소수 1~20개의 치환 혹은 비치환의 유기기를 나타냄)로 나타나는 합규소 특성기와, 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오요소 결합, 치환 요소 결합, 치환 티오요소 결합, 아마이드 결합, 설피드 결합, 히드록실기, 제2급 아미노기 및 제3급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 극성요소를 분자 내에 가지는 경화성 수지와; 할로젠화 금속 및 할로젠화 붕소로 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 14.**

제13항에 있어서, 상기 합규소 특성기의  $X^1, X^2$ 는 각각 할로젠기, 하이드라이드기, 알콕실기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미노기, 아마이드기, 아미노옥시기, 메르캅토기 및 알케닐옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 가수분해성 기이고, 상기 할로젠화 금속은 염화티탄(IV), 염화주석(IV), 염화지르코늄(IV), 염화알루미늄(III), 염화철, 염화아연, 염화구리, 염화안티몬, 염화갈륨, 염화인듐, 취화티탄, 취화주석, 취화지르코늄, 취화알루미늄, 취화철, 취화아연 및 취화구리로 이루어지는 군에서 선택되며, 상기 할로젠화 붕소는 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼취화붕소 및 삼오요드화 붕소로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 15.**

제13항에 있어서, 또한, 분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와 아미노기를 가지는 아미노실란 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 16.**

제13항에 있어서, 상기 루이스산은 삼불화붕소인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 17.**

제13항에 있어서, 또한, 분자 내에 가수분해성 실릴기 또는 실라놀기와 메르캅토기를 가지는 메르캅토실란 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 18.**

식:  $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ (식 중,  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ 은 가수분해성 기이며, 동일해도 달라도 좋음)로 나타나는 함유소 특성기를 분자 내에 가지는 경화성 수지와, 할로겐화 금속 및 할로겐화 붕소로 이루어지는 군에서 선택되는 루이스산 또는 상기 루이스산의 착체를 가지는 것을 특징으로 하는 상온 경화성 접착제.

**청구항 19.**

제18항에 있어서, 사용시에 혼합되는 2제(劑)로 이루어지며, 상기 경화성 수지와, 상기 루이스산 또는 루이스산의 착체가 별체(別體)로서 상기 2제의 각각에 배치되는 것을 특징으로 하는 상온 경화성 접착제.