



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년07월05일  
(11) 등록번호 10-2272625  
(24) 등록일자 2021년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 3/00 (2018.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C08L 101/10 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08K 3/00 (2018.01)  
C08K 5/0025 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7006127  
(22) 출원일자(국제) 2014년08월22일  
심사청구일자 2019년06월27일  
(85) 번역문제출일자 2016년03월08일  
(65) 공개번호 10-2016-0051778  
(43) 공개일자 2016년05월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/072020  
(87) 국제공개번호 WO 2015/033801  
국제공개일자 2015년03월12일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-182243 2013년09월03일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2011208073 A\*  
JP2006032248 A\*  
US20120128551 A1  
JP평성11228868 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도아고세이가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1고  
(72) 발명자  
이시자키 켄이치  
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8반치 도아고세이가부시키가이샤 나이  
안도 유지  
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8반치 도아고세이가부시키가이샤 나이  
(74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물**

**(57) 요약**

뛰어난 경화성을 발현함과 아울러, 저장 안정성이 양호한 경화성 수지 조성물을 제공한다. (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체와, (b) 산 촉매와, (c) 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 오늄염을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



[식 중, C<sup>+</sup>는 오늄 양이온이다. A<sup>-</sup>는 황산 수소 음이온, 아황산 수소 음이온, R<sup>1</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 나타내어지는 술포산 음이온(R<sup>1</sup>은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 비닐기, 아릴기, 퍼플루오로아릴기, 아랄킬기, 또는 할로겐 원자임), (R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>로 나타내어지는 비스(치환 술포닐)이미드 음이온(R<sup>2</sup>는 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 아릴기임), 테트라플루오붕소 음이온, 또는 헥사플루오로인산 음이온이다.]

(52) CPC특허분류  
*C08L 101/10* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체와, (b) 산 촉매와, (c) 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 오염염을 함유하고,

상기 (b) 산 촉매는 25℃에 있어서의 pKa가 4 이하이고,

상기 (b) 산 촉매의 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에, 0.002~2질량부인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



[식 중, C<sup>+</sup>는 오염 양이온이다. A<sup>-</sup>는 황산 수소 음이온, 아황산 수소 음이온, R<sup>1</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 나타내어지는 술폰산 음이온(R<sup>1</sup>은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 비닐기, 아릴기, 퍼플루오로아릴기, 아랄킬기, 또는 할로겐 원자임), (R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>로 나타내어지는 비스(치환 술폰닐)이미드 음이온(R<sup>2</sup>는 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 아릴기임), 테트라플루오로붕소 음이온, 또는 헥사플루오로인산 음이온이다.]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 주쇄 골격은 옥시알킬렌계 중합체, 비닐계 중합체, 폴리에스테르계 중합체, 폴리우레탄계 중합체, 및 폴리카보네이트계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 경화성 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 수평균 분자량은 500~50000인 경화성 수지 조성물.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (b) 산 촉매는 술폰산, 염산, 질산, 인산, 인산 모노에스테르, 인산 디에스테르, 아인산, 아인산 에스테르, 차아인산, 할로겐화 알킬카르복실산, 및 할로겐화 아릴카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산인 경화성 수지 조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (c) 오염염의 양이온은 제 4급 암모늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 및 제 3급 술포늄 양이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 오염 양이온인 경화성 수지 조성물.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (c) 오염염의 음이온은 황산 수소 음이온, 퍼플루오로알킬술폰산 음이온, 및 비스(퍼플루오로알칸술폰닐) 이미드 음이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 음이온인 경화성 수지 조성물.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (c) 오염염의 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에, 0.005~10질량부인 경화성 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 포함하는 경화성 수지 조성물이며, 뛰어난 경화성과 저장 안정성을 양립하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 포함하는 경화성 수지 조성물은 공기 중이나 피착체 상의 수분 등에 의해 가수분해와 축합 반응이 진행되어, 고무상의 경화물이 얻어진다. 이 경화물은 비교적 저온에서도 유연성을 갖기 때문에, 도료, 접착제, 실링제 등에 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 상기 반응을 신속하게 진행시키기 위해서는 통상 경화 촉매가 사용된다. 경화 촉매에 요구되는 성능으로서는, 습기를 차단한 밀봉 하에서는 경화성 수지 조성물이 겔화나 점도 상승을 일으키지 않고 안정적으로 존재하는 것이 필요하다. 한편, 피착체에 도포했을 때에는 경화성 수지 조성물이 신속하게 반응해서 경화될 필요가 있다. 종래 공지의 경화 촉매로서는 디부틸주석비스(아세틸아세토네이트)나 디부틸주석디라우레이트 등의 유기 주석계 촉매가 널리 사용되고 있지만, 최근 이들 유기 주석 화합물은 그 독성이 지적되고 있어 다양한 경화 촉매가 검토되어 왔다. 예를 들면, 유기 주석 화합물 이외의 금속 촉매(특허문헌 1, 2), 산 촉매(특허문헌 3, 4), 아민계 촉매(특허문헌 5), 및 3불화 붕소계 촉매(특허문헌 6)가 제안되어 있다. 또한, 일액형 경화성 수지 조성물로서의 저장 안정성을 향상시키기 위해서, 아민으로 블록된 산 촉매(특허문헌 7, 8)도 제안되어 있다. 또한, 아미딘과 술폰닐기를 갖는 화합물을 조합시킨 것(특허문헌 9), 및 불화물과 프로톤산을 조합시킨 것(특허문헌 10)도 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평 9-12860호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2003-206410호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 소 59-33351호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 평 4-202478호 공보
- (특허문헌 0005) 국제공개 WO 2004/22618호
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 2005-54174호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공개 평 5-117519호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허공개 평 5-345879호 공보
- (특허문헌 0009) 국제공개 2008/78654호
- (특허문헌 0010) 국제공개 2008/62866호

**발명의 내용**

- [0005] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 2에 개시되는 경화성 조성물은 경화성이 불충분하다. 또한, 상기 특허문헌 3 및 4에 개시되는 경화 촉매는 상온에 있어서의 촉매 활성이 높기 때문에, 경화성 조성물의 저장 안정성이 나쁘다고 하는 문제가 있다. 특허문헌 5에 개시되는 경화성 조성물은 경화성이 불충분하고, 경화물의 접착성도 나쁘다. 또한, 특허문헌 6에 개시되는 금속 염화물은 가수분해에 의해 염산이나 불산이 발생하기 때문에 부식의 원인이 된다. 또한, 특허문헌 7 및 8에 개시되는 경화 촉매는 가열하지 않으면 기능하지 않는다고 하는 문제가 있다. 특허문헌 9에 개시되는 경화 촉매는 실질적으로 다량의 술폰닐기를 갖는 화합물을 사용하기 때문에, 이것들이 경화물로부터 블리드 아웃될 우려가 있다. 또한, 특허문헌 10에는 불화물의 일종으로서 이미다졸류 불화수소염이 기재되어 있고 프로톤산의 일종으로서 인산 및 술폰산이 기재되어 있지만, 경화성 조성물의 저장 안정성에 대해서는 불분명하다.
- [0006] 본 발명은 상기 종래의 상황을 감안하여 이루어진 것으로서, 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 포함하는 경화성 수지 조성물로서, 뛰어난 경화성을 발현함과 아울러 저장 안정성이 양호한 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체, 산 촉매, 및 특정 오염염을 함유하는 경화성 수지 조성물이 뛰어난 경화성과 저장 안정성을 아울러 갖는 것을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0008] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0009] 1. (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체와, (b) 산 촉매와, (c) 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 오염염을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.
- [0010]  $C^+A^-$  (1)
- [0011] [식 중,  $C^+$ 는 오염 양이온이다.  $A^-$ 는 황산 수소 음이온, 아황산 수소 음이온,  $R^1SO_3^-$ 로 나타내어지는 술폰산 음이온( $R^1$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 비닐기, 아릴기, 퍼플루오로아릴기, 아랄킬기, 또는 할로젠 원자임),  $(R^2SO_2)_2N^-$ 로 나타내어지는 비스(치환 술폰닐)이미드 음이온( $R^2$ 는 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 아릴기임), 테트라플루오로붕소 음이온, 또는 헥사플루오로인산 음이온이다.]
- [0012] 2. 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 주쇄 골격이 옥시알킬렌계 중합체, 비닐계 중합체, 폴리에스테르계 중합체, 폴리우레탄계 중합체, 및 폴리카보네이트계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 상기 1에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0013] 3. 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 수평균 분자량이 500~50000인 상기 1 또는 2에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0014] 4. 상기 (b) 산 촉매는 25℃에 있어서의 pKa가 4 이하의 산인 상기 1~3 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0015] 5. 상기 (b) 산 촉매가 술폰산, 염산, 질산, 인산, 인산 모노에스테르, 인산 디에스테르, 아인산, 아인산 에스테르, 차아인산, 할로겐화 알킬카르복실산, 및 할로겐화 아릴카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산인 상기 1~4 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0016] 6. 상기 (b) 산 촉매의 함유량이 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에, 0.002~2질량부인 상기 1~5 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0017] 7. 상기 (c) 오염염의 양이온이 제 4급 암모늄 양이온, 이미다졸류 양이온, 피리디늄 양이온, 및 제 3급 술폰늄 양이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 오염 양이온인 상기 1~6 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.
- [0018] 8. 상기 (c) 오염염의 음이온이 황산 수소 음이온, 퍼플루오로알킬술폰산 음이온, 및 비스(퍼플루오로알칸술폰닐)이미드 음이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 음이온인 상기 1~7 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0019] 9. 상기 (c) 오염염의 함유량이 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에, 0.005~10질량부인 상기 1~8 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0020] (발명의 효과)

[0021] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체, 산 촉매, 및 일반식(1)으로 나타내어지는 오염염을 함유한다. 그 때문에, 뛰어난 경화성을 발현함과 아울러 저장 안정성도 양호하다.

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

**발명의 효과**

**도면의 간단한 설명**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체, (b) 산 촉매, 및 (c) 일반식(1)으로 나타내어지는 오염염을 함유하는 경화성 수지 조성물이다.
- [0024] 상기 「(a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체」는 경화성 수지 조성물의 주성분이며, 경화물의 특성을 결정하는 것이다. 이 중합체의 주쇄 골격은 옥시알킬렌계 중합체, 비닐계 중합체, 폴리에스테르계 중합체, 폴리우레탄계 중합체, 및 폴리카보네이트계 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 것이 바람직하다. 이들 중에서도 경화물의 유연성 및 내구성의 점에서 옥시알킬렌계 중합체 및 비닐계 중합체인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 중합체는 직쇄상 중합체 및 분기상 중합체 중 어느 것이라도 좋다. 또한, 이것들을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0025] 상기 옥시 알킬렌계 중합체는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 반복단위를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0026]  $-O-R^{10}-$  (2)
- [0027] (식 중,  $R^{10}$ 은 2가의 탄화수소기이다.)
- [0028] 상기 일반식(2)에 있어서의  $R^{10}$ 으로서의  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH(C_2H_5)-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$  등을 들 수 있다. 이들 중,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ 가 바람직하다. 또한, 상기 옥시 알킬렌계 중합체는 상기 반복단위를 1종 단독으로 포함해도 좋고, 2종 이상의 조합으로 포함해도 좋다.
- [0029] 상기 옥시 알킬렌계 중합체의 제조 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, KOH와 같은 알칼리 촉매에 의한 제조 방법, 전이금속 화합물-포르피린 착체 촉매에 의한 제조 방법, 복합 금속 시안화물 착체 촉매에 의한 제조 방법, 포스파젠을 사용한 제조 방법 등을 들 수 있다. 이들 중, 복합 금속 시안화물 촉매에 의한 제조 방법은 고분자량이고 또한 분자량 분포가 좁은 중합체를 얻는데에 적합하고, 이 중합체를 사용하면 경화성 수지 조성물의 점도 및 경화물의 파단 신장의 밸런스가 뛰어나기 때문에 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 비닐계 중합체는 라디칼 중합성을 갖는 비닐계 단량체를 중합한 것이면 특별히 한정되지 않는다. 비닐계 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 tert-부틸, (메타)아크릴산 n-펜틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 n-헵틸,

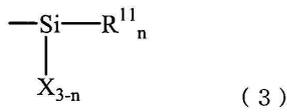
(메타)아크릴산 n-옥틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 노닐, (메타)아크릴산 데실, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 페닐, (메타)아크릴산 톨루일, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 2-메톡시에틸, (메타)아크릴산 3-메톡시프로필, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필, (메타)아크릴산 스테아릴, (메타)아크릴산의 에틸렌옥사이드 부가물, (메타)아크릴산 트리플루오로메틸메틸, (메타)아크릴산 2-트리플루오로메틸에틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로에틸에틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로에틸-2-퍼플루오로부틸에틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로에틸, (메타)아크릴산 퍼플루오로메틸, (메타)아크릴산 디퍼플루오로메틸메틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로메틸-2-퍼플루오로에틸메틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로헥실에틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로데실에틸, (메타)아크릴산 2-퍼플루오로헥사데실에틸 등의 (메타)아크릴산계 단량체; 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, 클로로스티렌, 스티렌술폰산 및 그 염 등의 스티렌계 단량체; 퍼플루오로에틸렌, 퍼플루오로프로필렌, 불화 비닐리덴 등의 불소 함유 비닐 단량체; 무수 말레산, 말레산, 말레산의 모노알킬에스테르 및 디알킬에스테르; 푸마르산, 푸마르산의 모노알킬에스테르 및 디알킬에스테르; 말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 프로필말레이미드, 부틸말레이미드, 헥실말레이미드, 옥틸말레이미드, 도데실말레이미드, 스테아릴말레이미드, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드계 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 비닐계 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드기 함유 비닐계 단량체; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 피탈산 비닐, 벤조산 비닐, 계피산 비닐 등의 비닐에스테르류; 에틸렌, 프로필렌 등의 알켄류; 부타디엔, 이소프렌 등의 공역 디엔류; 염화비닐, 염화비닐리덴, 염화알릴, 알릴알코올 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 공중합시켜도 상관없다. 또한, 상기 표현 형식으로 예를 들면 (메타)아크릴산이란, 아크릴산 또는 메타크릴산을 나타낸다.

[0031] 가수분해성 실릴기를 갖는 비닐계 중합체의 제조 방법은 공지의 방법을 사용할 수 있고, 예를 들면 일본 특허공개 소 59-122541호, 일본 특허공개 소 60-31556호, 일본 특허공개 소 63-112642호, 일본 특허공개 평 6-172631호의 각 공보에 개시되어 있다.

[0032] 또한, 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체로서 알콕시실릴기를 갖는 그래프트 공중합체도 사용할 수 있다. 이와 같은 공중합체는, 예를 들면 국제공개 WO 2007/023669호에 개시되어 있다.

[0033] 또한, 본 발명에 사용되는 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체에는 분자 내에 극성 요소 부분이 함유되어도 좋다. 여기에서, 극성 요소 부분이란 우레탄 결합, 티오우레탄 결합, 요소 결합, 티오 요소 결합, 치환 요소 결합, 치환 티오 요소 결합, 아미드 결합, 및 술폰 결합 등을 가리킨다. 이와 같은 분자 내에 극성 요소 부분이 함유되는 경화성 수지의 제조 방법은 일본 특허공개 2000-169544호 공보 등에 개시되어 있다.

[0034] 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체에 포함되는 가수분해성 실릴기는 규소 원자와, 이 규소 원자에 결합된 히드록시기 및/또는 가수분해성 관능기를 갖고, 가수분해에 의해 실록산 결합을 형성함과 아울러 가교 구조를 형성할 수 있는 기이다. 가수분해성 실릴기로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기가 바람직하다.



[0035]

[0036] [식 중, R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 탄화수소기이며, X는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 수소 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 케톡시메토기, 아미드기, 산 아미드기, 메르캅토기, 알케닐옥시기 및 아미노옥시기에서 선택되는 반응성기이며, n은 0, 1 또는 2이다.]

[0037] 상기 일반식(3)에 있어서, R<sup>11</sup>은 바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기이다. n=2일 때, 복수의 R<sup>11</sup>은 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 또한, n=0 또는 1일 때, 복수의 X는 서로 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 상기 일반식(3)에 있어서의 X는 바람직하게는 알콕시기이다.

[0038] 상기 (a) 성분의 중합체가 가수분해성 실릴기를 포함하면, 가수분해 촉합에 의해 Si-O-Si 결합이 형성되어 뛰어난 강도를 갖는 막 등의 경화물을 형성할 수 있다. 상기 일반식(3)에 있어서의 X가 알콕시기일 때의 가수분해성 실릴기는 알콕시실릴기이며, 예를 들면 트리메톡시실릴기, 메틸디메톡시실릴기, 디메틸메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기, 메틸디에톡시실릴기, 메틸비스(2-메톡시에톡시)실릴기 등을 들 수 있다. 이들 중, 경화 속도와 유연성의 밸런스로부터 트리메톡시실릴기 및 메틸디메톡시실릴기가 특히 바람직하다.

[0039] 상기 (a) 성분의 1분자 중에 포함되는 가수분해성 실릴기의 수의 평균값은 접착성 및 경화물의 유연성의 관점에서 바람직하게는 1~4개, 보다 바람직하게는 1.5~3개이다. 가수분해성 실릴기의 수가 1개 미만이면 경화성 수지 조성물의 경화가 불충분해질 경우가 있고, 4개를 초과하면 경화물이 지나치게 단단해질 경우가 있다.

[0040] 또한, (a) 성분에 포함되는 가수분해성 실릴기의 위치는 특별히 한정되지 않고, 중합체의 측쇄 및/또는 말단으로 할 수 있다.

[0041] 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 수평균 분자량은 500~50000인 것이 바람직하고, 1000~40000인 것이 보다 바람직하며, 3000~35000인 것이 더욱 바람직하다. 상기 수평균 분자량이 500~50000이면, 경화물의 유연성이 양호하여 뛰어난 내구성을 발현하는 경화성 수지 조성물로 할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서의 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하 「GPC」로 약기함)로 측정된 값이다. GPC 측정시에는 테트라히드로푸란을 이동상으로 하여 폴리스티렌 겔 컬럼을 사용하고, 분자량의 값은 폴리스티렌 환산값으로 구했다.

[0043] 상기 「(b) 산 측매」는 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체의 경화 측매이다. 산 측매로서는, 25℃에 있어서의 pKa가 4 이하의 산인 것이 바람직하다. 상기 pKa는 3 이하인 것이 보다 바람직하다. pKa가 4 이하의 산이면, 실용에 적합한 속도로 경화성 수지 조성물이 경화된다. 이 산 측매의 구체예로서는, 술폰산, 염산, 질산, 인산, 인산 모노에스테르, 인산 디에스테르, 아인산, 아인산 에스테르, 차아인산 등을 들 수 있다. 또한, 트리플루오로아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 및 트리클로로아세트산 등의 할로겐화 알킬카르복실산, 및 펜타플루오로벤조산, 및 2,4,6-트리플루오로메틸벤조산 등의 할로겐화 아릴카르복실산도 사용할 수 있다. 이들 중에서도 경화성의 점에서 술폰산, 인산, 인산 모노에스테르, 및 인산 디에스테르가 바람직하다.

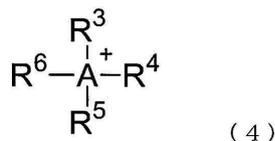
[0044] 경화성 수지 조성물에 있어서의 산 측매의 함유량은 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에, 0.002~2질량부인 것이 바람직하다. 산 측매의 함유량은 0.0025~1.5질량부인 것이 바람직하고, 0.003~1질량부인 것이 보다 바람직하다. 산 측매의 함유량이 0.002~2질량부이면 뛰어난 경화성이 얻어지고, 또한 경화성 수지 조성물의 저장 안정성에 큰 악영향을 주지 않는다.

[0045] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 「(c) 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 오늄염」을 함유한다. 이 오늄염과 상기 산 측매를 병용함으로써, 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 포함하는 경화성 수지 조성물의 경화성과 저장 안정성을 양립할 수 있다. 이것은 산과 오늄염이 프로톤을 통한 수소 결합에 의해 복합체를 형성하고 있기 때문에 산 강도가 저감하여 단순히 혼합된 상태에서는 경화 측매로서 기능하지 않지만, 기재에 도포됨으로써 기재 표면의 이온이나 수분과 작용하여 산이 방출되어 경화 측매로서 유효하게 기능하기 때문으로 생각된다.



[0047] [식 중,  $C^+$ 는 오늄 양이온이다.  $A^-$ 는 황산 수소 음이온, 아황산 수소 음이온,  $R^1SO_3^-$ 로 나타내어지는 술폰산 음이온( $R^1$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 비닐기, 아릴기, 퍼플루오로아릴기, 아랄킬기, 또는 할로겐 원자임),  $(R^2SO_2)_2N^-$ 로 나타내어지는 비스(치환 술폰닐)이미드 음이온( $R^2$ 는 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 아릴기임), 테트라플루오로붕소 음이온, 또는 헥사플루오로인산 음이온이다.]

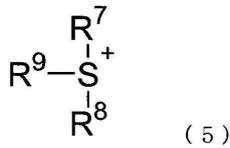
[0048] 상기 오늄염의 양이온으로서, 예를 들면 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 오늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온 및 일반식(5)으로 나타내어지는 오늄 양이온을 들 수 있다.



[0049]

[0050] [식 중,  $R^3-R^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기 또는 알키닐기이다; 또는  $R^3-R^6$  중 일부 또는 전부가 A로 나타내어지는 원자와 하나가 되어 비치환 또는 치환의 3~10원환(여기에서, 그 환은 O, S 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋음)을 형성하고, 그 환의 형성에 관여하지 않는  $R^3-R^6$ 은 상기에서 정의한 바와 같다; 그리고, A는 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. 또

한, 상기 치환의 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 알콕시기 및 알카노일기를 들 수 있다. 또한, R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup> 중 일부가 환을 형성할 경우, 통상 R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup> 중 2 또는 3개가 환을 형성한다. R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup> 중 2개가 환을 형성하는 식(4) 화합물의 구체예로서는 피페리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피롤리디늄 양이온 등을 들 수 있다.]



[0051]

[0052]

[식 중, R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 비치환 및 또는 치환의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기 또는 알킬닐기이다; 또는, R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup> 중 일부 또는 전부가 황 원자와 하나가 되어 비치환 또는 치환의 3~10원환(여기에서, 그 환은 O, S 등의 헤테로 원자를 함유하고 있어도 좋음)을 형성하고, 그 환의 형성에 관여하지 않는 R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>는 상기에서 정의한 바와 같다. 또한, 상기 치환의 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 알콕시기 및 알카노일기를 들 수 있다.]

[0053]

상기 일반식(4)으로 나타내어지는 오늄 양이온의 대표예로서는 제 4급 암모늄 양이온, 제 4급 포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0054]

제 4급 암모늄 양이온의 구체예로서는 테트라메틸암모늄, 에틸트리메틸암모늄, 디에틸디메틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라-n-부틸암모늄, 트리메틸-n-프로필암모늄, 트리메틸이소프로필암모늄, n-부틸트리메틸암모늄, 이소부틸트리메틸암모늄, t-부틸트리메틸암모늄, n-헥실트리메틸암모늄, 디메틸디-n-프로필암모늄, 디메틸디이소프로필암모늄, 디메틸-n-프로필이소프로필암모늄, 메틸트리-n-프로필암모늄, 메틸트리아이소프로필암모늄, 메틸디-n-프로필이소프로필암모늄, 메틸-n-프로필디이소프로필암모늄, 트리에틸-n-프로필암모늄, 트리에틸이소프로필암모늄, n-부틸트리에틸암모늄, 트리에틸이소부틸암모늄, t-부틸트리에틸암모늄, 디-n-부틸디메틸암모늄, 디이소부틸디메틸암모늄, 디-t-부틸디메틸암모늄, n-부틸에틸디메틸암모늄, 이소부틸에틸디메틸암모늄, t-부틸에틸디메틸암모늄, n-부틸이소부틸디메틸암모늄, n-부틸-t-부틸디메틸암모늄, t-부틸이소부틸디메틸암모늄, 디에틸디-n-프로필암모늄, 디에틸디이소프로필암모늄, 디에틸-n-프로필이소프로필암모늄, 에틸트리-n-프로필암모늄, 에틸트리아이소프로필암모늄, 에틸이소프로필디-n-프로필암모늄, 에틸디이소프로필-n-프로필암모늄, 디에틸메틸-n-프로필암모늄, 에틸디메틸-n-프로필암모늄, 에틸메틸디-n-프로필암모늄, 디에틸이소프로필메틸암모늄, 에틸이소프로필디메틸암모늄, 에틸디이소프로필메틸암모늄, 에틸메틸-n-프로필이소프로필암모늄, 테트라-n-프로필암모늄, 테트라이소프로필암모늄, 트리아이소프로필-n-프로필암모늄, 디이소프로필디-n-프로필암모늄, 이소프로필트리-n-프로필암모늄, 부틸트리메틸암모늄, 트리메틸펜틸암모늄, 헥실트리메틸암모늄, 헵틸트리메틸암모늄, 트리메틸옥틸암모늄, 트리메틸노닐암모늄, 데실트리메틸암모늄, 트리메틸운데실암모늄, 도데실트리메틸암모늄, 디데실디메틸암모늄, 디라우릴디메틸암모늄, 디메틸스티릴암모늄, 디메틸디옥타데실암모늄, 디메틸디옥틸암모늄, 디메틸디팔미틸암모늄, 에틸헥사데실디메틸암모늄, 헥실디메틸옥틸암모늄, 도데실(페로세닐메틸)디메틸암모늄, N-메틸호마트로피늄 등의 테트라알킬암모늄 양이온; 벤질트리메틸암모늄, 벤질트리부틸암모늄, 벤질도데실디메틸암모늄 등의 방향족 알킬기 치환 암모늄 양이온; 트리메틸페닐암모늄, 테트라페닐암모늄 등의 방향족 치환 암모늄 양이온; 피롤리디늄(예를 들면, 1,1-디메틸피롤리디늄, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄, 1,1-디에틸피롤리디늄, 1,1-테트라메틸펜피롤리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄), 피페리디늄(예를 들면, 1,1-디메틸피페리디늄, 1-에틸-1-메틸피페리디늄, 1,1-디에틸피페리디늄, 1-부틸-1-메틸피페리디늄), 모르폴리늄(예를 들면, 1,1-디메틸모르폴리늄, 1-에틸-1-메틸모르폴리늄, 1,1-디에틸모르폴리늄) 등의 지방족 환상 암모늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0055]

또한, 제 4급 포스포늄 양이온의 구체예로서는 테트라메틸포스포늄, 트리에틸메틸포스포늄, 테트라에틸포스포늄 등의 양이온을 들 수 있다.

[0056]

이미다졸륨 양이온의 구체예로서는, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸이미다졸륨, 1,2-디에틸-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-n-프로필이미다졸륨, 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-n-부틸-2,3-메틸이미다졸륨, 1,2,4-트리메틸-3-n-프로필이미다졸륨, 1,2,3,4-테트라메틸이미다졸륨, 1,2,3,4,5-펜타메틸이미다졸륨, 2-에틸-1,3-디메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸-2-n-프로필이미다졸륨,

1,3-디메틸-2-n-펜틸이미다졸륨, 2-n-헵틸-1,3-디메틸이미다졸륨, 1,3,4-트리메틸이미다졸륨, 2-에틸-1,3,4-트리메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸벤조이미다졸륨, 3-메틸-1-페닐이미다졸륨, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨, 2,3-디메틸-1-페닐이미다졸륨, 1-벤질-2,3-디메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸-2-페닐이미다졸륨, 2-벤질-1,3-디메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸-2-n-운데실이미다졸륨, 1,3-디메틸-2-n-헵타데실이미다졸륨 등의 양이온을 들 수 있다.

[0057] 피리디늄 양이온으로서는 1-메틸피리디늄, 1-에틸피리디늄, 1-n-프로필피리디늄, 1-이소프로필피리디늄, 1-n-부틸피리디늄, 1-n-부틸-3-메틸피리디늄 등의 양이온을 들 수 있다.

[0058] 상기 일반식(5)으로 나타내어지는 제 3급 술포늄 양이온의 구체예로서는, 트리메틸술포늄, 트리에틸술포늄, 트리프로필술포늄, 트리페닐술포늄 등의 양이온을 들 수 있다.

[0059] 상기 오늄 양이온 중에서도 경화 촉진능과 경화성 수치 조성물의 저장 안정성의 밸런스의 점에서 제 4급 암모늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온 또는 제 3급 술포늄 양이온이 바람직하고, 제 4급 암모늄 양이온, 이미다졸륨 양이온 또는 피리디늄 양이온이 더욱 바람직하다.

[0060] 이어서, 상기 오늄염의 음이온은 황산 수소 음이온, 아황산 수소 음이온,  $R^1SO_3^-$ 로 나타내어지는 술포산 음이온 ( $R^1$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 비닐기, 아릴기, 퍼플루오로아릴기, 아랄킬기, 또는 할로젠 원자임),  $(R^2SO_2)_2N^-$ 로 나타내어지는 비스(치환 술포닐)이미드 음이온( $R^2$ 는 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 아릴기임), 테트라플루오로붕소 음이온, 또는 헥사플루오로인산 음이온이다.  $R^1$  및  $R^2$ 의 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하다.

[0061] 상기  $R^1SO_3^-$ 로 나타내어지는 술포산 음이온의 구체예로서는, 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산, 헥산술포산, 헵탄술포산, 옥탄술포산, 도데칸술포산, 비닐술포산, 벤젠술포산, p-톨루엔술포산, 도데실벤젠술포산, 10-캄페롤술포산, 펜타플루오로벤젠술포산, 불화술포산, 염화술포산, 브롬화술포산 등의 음이온을 들 수 있다. 또한, 퍼플루오로알킬술포산 음이온으로서는 트리플루오로메탄술포산 음이온, 퍼플루오로옥탄술포산 음이온 등을 들 수 있다. 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 대응하는 오늄염의 가수분해성 실험기를 갖는 중합체에 대한 용해성의 점에서 1~10이며, 1~8인 것이 바람직하다.

[0062] 또한, 상기  $(R^2SO_2)_2N^-$ 로 나타내어지는 비스(치환 술포닐)이미드 음이온의 구체예로서는 비스(메탄술포닐)이미드 음이온, 비스(에탄술포닐)이미드 음이온, 비스(프로판술포닐)이미드 음이온, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온, 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 음이온, 비스(헵타플루오로프로판술포닐)이미드 음이온, 비스(노나플루오로부탄술포닐)이미드 음이온 등을 들 수 있다.

[0063] 이들 음이온 중에서도 뛰어난 경화성을 발현하고, 경화성 수치 조성물의 저장 안정성도 양호하기 때문에 황산 수소 음이온, 퍼플루오로알킬술포산 음이온, 및 비스(퍼플루오로알칸술포닐)이미드 음이온이 바람직하고, 퍼플루오로알킬술포산 음이온 및 비스(퍼플루오로알칸술포닐)이미드 음이온이 더욱 바람직하다.

[0064] 본 발명에 사용되는 오늄염은 상기 양이온과 음이온의 조합이면 특별하게 한정되지 않는다. 오늄염의 구체예로서는 테트라에틸암모늄황산 수소염, 테트라-n-부틸암모늄황산 수소염, 메틸트리-n-옥틸암모늄황산 수소염, 아밀트리에틸암모늄황산 수소염, 시클로헥실트리메틸암모늄황산 수소염, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨황산 수소염, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨황산 수소염, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨황산 수소염, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨황산 수소염, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨황산 수소염, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨황산 수소염, 2-에틸-1,3-디메틸이미다졸륨황산 수소염, 1,3-디메틸-2-n-프로필이미다졸륨황산 수소염, 1,3-디메틸-2-n-펜틸이미다졸륨황산 수소염, 2-n-헵틸-1,3-디메틸이미다졸륨황산 수소염, 1-에틸-1-메틸피페리디늄황산 수소염, 1-부틸-1-메틸피페리디늄황산 수소염, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄황산 수소염, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄황산 수소염, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄황산 수소염, 1-에틸피리디늄황산 수소염, 1-에틸-3-메틸피리디늄황산 수소염, 1-부틸-3-메틸피리디늄황산 수소염, 1-에틸-4-메틸피리디늄황산 수소염, 1-부틸피리디늄황산 수소염, 1-부틸-4-메틸피리디늄황산 수소염, 테트라메틸포스포늄황산 수소염, 트리에틸메틸포스포늄황산 수소염, 테트라에틸포스포늄황산 수소염, 테트라-n-부틸암모늄메탄술포네이트, 메틸트리-n-옥틸암모늄메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨메탄술포네이트, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨메탄술포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨메탄술포네이트, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨메탄술포네이트, 1-에틸-1-메틸피페리디늄메탄술포네이트, 1-부틸-1-메틸피페리디늄메탄술포네이트, 1-에틸

-1-메틸피롤리디늄메탄술포네이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄메탄술포네이트, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄메탄술포네이트, 1-에틸피롤리디늄메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸피롤리디늄메탄술포네이트, 1-부틸-3-메틸피롤리디늄메탄술포네이트, 테트라에틸포스포늄메탄술포네이트, 테트라에틸포스포늄메탄술포네이트, 테트라-n-부틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, 메틸트리-n-옥틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨 p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸-1-메틸피페리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-1-메틸피페리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-에틸-3-메틸피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-3-메틸피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 테트라에틸포스포늄 p-톨루엔술포네이트, 테트라에틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 테트라-n-부틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 메틸트리-n-부틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 메틸트리-n-옥틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 아밀트리에틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 시클로헥실트리메틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 벤질트리부틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 벤질도데실디메틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 디데실디메틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 디라우틸디메틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸옥틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 도데실(페로세닐메틸)디메틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 2-에틸-1,3-디메틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1,3-디메틸-2-n-프로필이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1,3-디메틸-2-n-헵틸이미다졸륨트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-1-메틸피페리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-1-메틸피페리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-3-메틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-4-메틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-부틸-4-메틸피리디늄트리플루오로메탄술포네이트, 테트라메틸포스포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리에틸메틸포스포늄트리플루오로메탄술포네이트, 테트라에틸포스포늄트리플루오로메탄술포네이트, 테트라에틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 테트라-n-부틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 메틸트리-n-옥틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸피리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸피리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸피리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 트리에틸술포늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 테트라부틸암모늄헥사플루오로인산, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨헥사플루오로인산 등을 들 수 있다.

[0065] 본 발명의 오염염은 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, Hiroyuki Ohno 등의 J.Am.Chem.Soc., 2005, 27, 2398-2399, 또는 Peter Wasserscheid 등의 Green Chemistry, 2002, 4, 134-138에 기재된 바와 같이, 대응하는 오염할라이드로부터 제조할 수 있다.

[0066] 경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 (c) 오염염의 함유량은 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체를 100질량부라고 했을 경우에 0.005~10질량부인 것이 바람직하고, 0.01~9질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.02~8질량부인 것이 더욱 바람직하다. 오염염의 함유량이 0.005~10질량부이면, 경화성과 저장 안정성이 뛰어난 경화성 수지 조성물로 할 수 있다.

[0067] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 (a)~(c) 성분 이외에 목적, 용도 등에 따라 충전제, 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 소포제, 활제, 내후 안정제, 광 안정제, 열 안정제, 착색제(안료, 염료 등), 형광증백제, 밀착성 부여제, 흐름 방지제, 도전성 부여제, 대전 방지제, 발수제, 발유제, 방부제, 탈수제 등의 첨가제나, 유기 용제 등을 더 함유한 것으로 할 수 있다.

- [0068] 본 발명의 경화성 조성물은 경화 촉매로서, (b) 산 촉매와 (c) 특정 구조의 오늄염을 사용하지만, 필요에 따라 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도로 다른 경화 촉매를 첨가할 수도 있다. (b) 산 촉매와 (c) 특정 구조의 오늄염 이외의 경화 촉매로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 카르복실산 주석, 카르복실산 납, 카르복실산 비스무트, 카르복실산 칼륨, 카르복실산 칼슘, 카르복실산 마그, 카르복실산 티탄, 카르복실산 지르코늄, 카르복실산 하프늄, 카르복실산 바나듐, 카르복실산 망간, 카르복실산 철, 카르복실산 코발트, 카르복실산 니켈, 카르복실산 세륨 등의 카르복실산 금속염; 테트라부틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 티탄테트라키스(아세틸아세토네이트), 비스(아세틸아세토네이트)디소프로폭시티탄, 디소프로폭시티탄비스(에틸아세토아세테이트) 등의 티탄 화합물; 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석말리에이트, 디부틸주석프탈레이트, 디부틸주석디옥타노에이트, 디부틸주석비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석비스(메틸말리에이트), 디부틸주석비스(에틸말리에이트), 디부틸주석비스(부틸말리에이트), 디부틸주석비스(옥틸말리에이트), 디부틸주석비스(트리데실말리에이트), 디부틸주석비스(벤질말리에이트), 디부틸주석디아세테이트, 디옥틸주석비스(에틸말리에이트), 디옥틸주석비스(옥틸말리에이트), 디부틸주석디메톡사이드, 디부틸주석비스(노닐페녹사이드), 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석비스(아세틸아세토네이트), 디부틸주석비스(에틸아세토아세토네이트) 등의 유기 주석 화합물; 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 디소프로폭시알루미늄에틸아세토아세테이트 등의 알루미늄 화합물류; 지르코늄테트라키스(아세틸아세토네이트) 등의 지르코늄 화합물류; 테트라부톡시하프늄 등의 각종 금속 알콕시드류; 등을 들 수 있다.
- [0069] (b) 산 촉매와 (c) 특정 구조의 오늄염 이외의 상기 경화 촉매를 병용시킴으로써 촉매 활성이 높아져서 심부 경화성, 박층 경화성, 접착성 등의 개선이 기대된다. 그러나, 유기 주석 화합물을 병용해서 사용하는 경우에는 유기 주석의 배합량의 증가에 따라 경화성 조성물의 독성이 높아지는 경향이 있기 때문에, 유기 주석 화합물의 첨가량은 가능한 한 적은 것이 바람직하다. 다른 경화 촉매의 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체 100질량부에 대하여 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 0.1~5질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 상기 충전제로서는 경질탄산 칼슘, 교질탄산 칼슘, 중질탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 탄산 아연, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 카본블랙, 클레이, 탭크, 흄드 실리카, 소성 실리카, 침강 실리카, 분쇄 실리카, 용융 실리카, 카울린, 규조토, 제올라이트, 산화티탄, 생석회, 산화철, 산화아연, 산화바륨, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 황산 알루미늄, 유리 섬유, 탄소 섬유, 유리 벌룬, 시라스 벌룬, 사란 벌룬, 페놀 벌룬 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 상기 충전제로서는 탄산 칼슘이 바람직하고, 중질탄산 칼슘 및 경질탄산 칼슘을 병용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0071] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 충전제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 20~300질량부, 보다 바람직하게는 50~200질량부이다. 상기 충전제를 경질탄산 칼슘 및 중질탄산 칼슘의 조합으로 할 경우에는 경질탄산 칼슘/중질탄산 칼슘=90/10~50/50(질량비)인 것이 바람직하다. 충전제의 함유량이 상기 범위에 있으면, 기계적 성질이 뛰어나다.
- [0072] 상기 가소제로서는 프탈산 에스테르, 트리멜리트산 에스테르, 피로멜리트산 에스테르, 지방족 1염기산 에스테르, 지방족 2염기산 에스테르, 인산 에스테르, 다가 알코올의 에스테르, 에폭시계 가소제, 고분자형 가소제, 염소화파라핀 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0073] 상기 프탈산 에스테르로서는 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸, 프탈산 디프로필, 프탈산 디소프로필, 프탈산 디부틸, 프탈산 디이소부틸, 프탈산 디아밀, 프탈산 디-n-헥실, 프탈산 디시클로헥실, 프탈산 디헥틸, 프탈산 디-n-옥틸, 프탈산 디노닐, 프탈산 디이소노닐, 프탈산 디이소데실, 프탈산 디운데실, 프탈산 디트리데실, 프탈산 디페닐, 프탈산 디(2-에틸헥실), 프탈산 디(2-부톡시에틸), 프탈산 벤질 2-에틸헥실, 프탈산 벤질 n-부틸, 프탈산 벤질이소노닐, 이소프탈산 디메틸 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 트리멜리트산 에스테르로서는 트리멜리트산 트리부틸, 트리멜리트산 트리헥실, 트리멜리트산 트리-n-옥틸, 트리멜리트산 트리-2-에틸헥실, 트리멜리트산 트리아이소데실 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 피로멜리트산 에스테르로서는, 피로멜리트산 테트라부틸, 피로멜리트산 테트라헥실, 피로멜리트산 테트라-n-옥틸, 피로멜리트산 테트라-2-에틸헥실, 피로멜리트산 테트라데실 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 지방족 1염기산 에스테르로서는, 올레산 부틸, 올레산 메틸, 옥탄 산 메틸, 옥탄산 부틸, 도데칸산 메틸, 도데칸산 부틸, 팔미트산 메틸, 팔미트산 부틸, 스테아르산 메틸, 스테아르산 부틸, 리놀산 메틸, 리놀산 부틸, 이소스테아르산 메틸, 이소스테아르산 부틸, 메틸아세틸리시놀레이트, 부틸아세틸리시놀레이트 등을 들 수 있다.

- [0077] 상기 지방족 2염기산 에스테르로서는, 아디프산 디메틸, 아디프산 디에틸, 아디프산 디-n-프로필, 아디프산 디이소프로필, 아디프산 디이소부틸, 아디프산 디-n-옥틸, 아디프산 디(2-에틸헥실), 아디프산 디이소노닐, 아디프산 디이소데실, 아디프산 디(2-부톡시에틸), 아디프산 디(부틸디글리콜), 아디프산 헵틸노닐, 아젤라인산 디메틸, 아젤라인산 디-n-옥틸, 아젤라인산 디(2-에틸헥실), 숙신산 디에틸, 세바스산 디메틸, 세바스산 디에틸, 세바스산 디부틸, 세바스산 디-n-옥틸, 세바스산 디(2-에틸헥실), 푸마르산 디부틸, 푸마르산 디(2-에틸헥실), 말레산 디메틸, 말레산 디에틸, 말레산 디-n-부틸, 말레산 디(2-에틸헥실) 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 인산 에스테르로서는, 인산 트리메틸, 인산 트리에틸, 인산 트리부틸, 인산 트리-n-아밀, 인산 트리페닐, 인산 트리-o-크레실, 인산 트리크실레닐, 인산 디페닐 2-에틸헥실, 인산 디페닐크레틸, 인산 트리스(2-부톡시에틸), 인산 트리스(2-에틸헥실) 등을 들 수 있다.
- [0079] 상기 다가 알코올의 에스테르로서는, 디에틸렌글리콜디아세틸레이트, 디에틸렌글리콜디벤조에이트, 글리세롤모노올레이트, 글리세롤트리부틸레이트, 글리세롤트리아세테이트, 글리세릴-트리(아세틸리시놀레이트), 트리에틸렌글리콜디아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0080] 상기 에폭시계 가소제로서는, 에폭시화 식물유계 가소제, 에폭시화 지방산 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시화 식물유계 가소제로서는 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유 등을 들 수 있다. 에폭시화 지방산 알킬에스테르로서는, 에폭시스테아르산 메틸, 에폭시스테아르산 부틸, 에폭시스테아르산 2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 그 외에, 에폭시화 폴리부타디엔, 트리스(에폭시프로필)이소시아누레이트, 3-(2-크세녹시)-1,2-에폭시프로판, 비스페놀A 디글리시딜에테르, 비닐디시클로헥센디아에폭사이드, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판과 에피클로로히드린의 중축합물 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 고분자형 가소제로서는 액상 폴리우레탄 수지, 디카르복실산과 글리콜로부터 얻어진 폴리에스테르계 가소제; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리아킬렌글리콜의 에테르화물 또는 에스테르화물; 수크로오스 등의 당류 다가알코올에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가 중합한 후, 에테르화 또는 에스테르화해서 얻어진 당류계 폴리에테르 등의 폴리에테르계 가소제; 폴리- $\alpha$ -메틸스티렌 등의 폴리스티렌계 가소제, ; 가수분해성 실릴기를 갖지 않는 폴리(메타)아크릴레이트계 가소제 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 가소제 중, 중량 평균 분자량이 1000~7000이고, 또한 유리전이온도가  $-10^{\circ}\text{C}$  이하인 폴리(메타)아크릴레이트계 가소제가 경화물의 내후성 등의 내구성을 유지하는 점에서 특히 바람직하다. 폴리(메타)아크릴레이트계 가소제로서는, 도아고세이사 제의 「ARUFON UP1000」, 「ARUFON UP1010」, 「ARUFON UP1020」, 「ARUFON UP1060」, 「ARUFON UP1080」, 「ARUFON UP1110」, 「ARUFON UH2000」, 「ARUFON UH2130」 등(이상, 상품명. 「ARUFON」은 도아고세이가부시키가이샤의 등록상표임)을 들 수 있다.
- [0083] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 가소제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 0~100질량부, 보다 바람직하게는 0~70질량부, 더 바람직하게는 5~50질량부이다.
- [0084] 상기 밀착성 부여제로서는,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등의 메르캅토기 함유 실란류;  $\beta$ -카르복시에틸트리에톡시실란,  $\beta$ -카르복시에틸페닐비스(2-메톡시에톡시)실란 등의 카르복시실란류; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아크로일옥시프로필메틸트리에톡시실란 등의 비닐형 불포화기 함유 실란류;  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란 등의 할로겐 함유 실란류 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0085] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 밀착성 부여제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01~20질량부, 보다 바람직하게는 0.1~10질량부이다.
- [0086] 상기 탈수제는 경화성 수지 조성물을 보존하고 있는 동안에 수분을 제거하여 저장 안정성을 유지하기 위해서 사용하는 것이며, 예를 들면 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 디메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 탈수제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 (a) 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01~20질량부, 보다 바람직하게는 0.1~10질량부이다.

- [0088] 상기 유기 용제로서는 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 아세트산 에스테르, 알코올 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 모든 성분을 배합한 후, 그 조성물을 밀봉 보존하고, 기재에 도포할 때에 개봉해서 사용한다. 이와 같이 사용함으로써, 1성분형의 경화성 수지 조성물로 할 수 있다.
- [0090] 실시예
- [0091] 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기에 있어서 부 및 %는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0092] 1. 평가 방법
- [0093] (1) 경화성
- [0094] 경화성 수지 조성물을 두께 5mm의 형틀에 충전하고, 표면을 평활하게 정리했다. 23℃, 60% RH 하에서 정치 후, 상기 조성물을 손가락으로 눌러서 고무 형상으로 될 때까지의 시간을 경화 시간으로 했다.
- [0095] (2) 점도
- [0096] 도우기산교사 제 E형 점도계 「RE550형」을 이용하여, 25℃에 있어서의 경화성 수지 조성물의 점도를 측정했다.
- [0097] (3) 저장 안정성
- [0098] 경화성 수지 조성물 2g을 알루미늄 튜브 용기에 밀봉하고, 50℃에서 7일 후의 점도를 상기 방법으로 측정했다. 이 점도를 초기 점도와 비교했다.
- [0099] 2. 오염염의 합성
- [0100] (1) 합성에 1(메틸트리-n-옥틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트)
- [0101] 50ml 가지형 플라스크에 메틸트리-n-옥틸암모늄클로라이드(시약) 4.041g(10.00mmol), 음이온 교환 수지(올가노사 제, 상품명 「엠버 라이트 IRA900A OH AG」, 강염기형) 13.2g(20mg당량), 톨루엔 25ml를 투입하고, 실온 하에서 48시간 교반했다. 이온 교환 수지를 여과 후, 빙냉 하에서 트리플루오로메탄술포산 1.501g(10.00mmol)을 적하했다. 병용을 분리하고, 실온 하에서 12시간 더 교반을 계속했다. 이것을 이온 교환수 25ml로 3회 세정하고, 무수 황산 나트륨 상에서 더 건조 후, 감압 하에서 농축했다. 얻어진 잔사를 메탄올 25ml에 용해하고, 불용물을 여과했다. 감압 하에서 용매를 증류 제거하여 담황색 반고체 5.022g(오염염 A)을 얻었다.
- [0102] (2) 합성에 2
- [0103] 메틸트리-n-옥틸암모늄클로라이드 대신에 1-부틸-3-메틸피리듐브로마이드 2.302g(10.00mmol)을 사용한 것 이외에는, 합성에 1에 준해서 합성하여 담황색 액체 3.184g(오염염 B)를 얻었다.
- [0104] (3) 합성에 3(1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨황산 수소염)
- [0105] 50ml 가지형 플라스크에 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨클로라이드 1.887g(10.00mmol), 음이온 교환 수지 엠버 라이트 IRA900A OH AG(올가노사 제 강염기형) 13.2g(20mg당량), 이온 교환수 25ml를 투입하고, 실온 하 48시간 교반했다. 이온 교환 수지를 여과 후, 빙냉 하 49% 황산 수용액 2.002g(10.00mmol)을 적하했다. 병용을 분리하고, 실온 하에서 12시간 더 교반을 계속했다. 톨루엔 25ml로 세정, 이온 교환 수지로 정제 후, 감압 하에서 농축했다. 얻어진 잔사를 메탄올 25ml에 용해하고, 불용물을 여과했다. 감압 하에서 용매를 증류 제거하여 담황색 오일 2.203g(오염염 C)을 얻었다.
- [0106] 3. 경화성 수지 조성물의 제조
- [0107] 실시예 1
- [0108] 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체로서 사이틸 SAT200(카네카사 제, 상품명)에 메탄술포산(키시다가가쿠사 제 시약) 220ppm, 및 메틸트리-n-옥틸암모늄트리플루오로메탄술포네이트 2.53g(합성에 1에서 합성한 오염염 A)를 배합하고, 실온(15~30℃)에서 10분간 교반 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조했다. 결과는 표 1과 같다.
- [0109] 또한, 표 1 및 3의 산 촉매 또는 촉매 중, 메탄술포산(pKa: -0.6), 트리플루오로아세트산(pKa: 3.07) 및 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센(염기 촉매)은 키시다가가쿠사 제 시약을 사용하고, 10-캄페술포산(pKa: 1.2) 및 인산 디부틸(pKa: 1.72)은 도쿄카세이코교사 제 시약을 사용했다. 또한, 오염염 중 합성한 것 이외에는 도쿄카세이코교사 제 시약을 사용했다.

표 1

실시예	(a) 중합체		(b) 산 촉매		(c) 온습염			점도 (mPa·s)		
	종류	첨유량 (질량부)	종류	첨유량 (질량부)	종류	첨유량 (질량부)	경화 시간	초기	50°C, 7일 후	
1	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	2.53	1시간	37,900	39,400
2	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	5.06	1시간	30,800	31,500
3	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	7.59	1시간	17,200	18,700
4	SAT200	100	메탄술폰산	0.012	1-부틸-3-에틸피리디늄 트리플루오로메탄술폰레이트	B	1.51	1시간	22,100	26,900
5	SAT200	100	메탄술폰산	0.006	1-부틸-3-디에틸 이미다졸륨황산 수소염	C	0.07	3시간	23,300	27,800
6	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	1-에틸-3-에틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술폰)레이트	시약	3.87	1시간	12,500	13,000
7	SAT200	100	메탄술폰산	0.004	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	0.06	6시간	19,800	20,600
8	SAT200	100	메탄술폰산	0.012	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	0.42	1시간	27,500	28,800
9	SAT200	100	10-캠퍼술폰산	0.08	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	2.53	12시간	17,300	17,600
10	SAT200	100	인산 디부틸	0.34	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	0.42	6시간	42,100	53,600
11	SAT200	100	인산 디부틸	0.34	1-에틸-3-에틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술폰)레이트	시약	0.65	6시간	43,600	51,400
12	SAT200	100	인산 디부틸	0.34	1-에틸-3-에틸이미다졸륨 트리플루오로메탄술폰레이트	시약	0.32	6시간	45,500	59,300
13	SAT200	100	트리플루오로아세트산	0.08	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	2.53	24시간	16,800	18,200
14	SAX220-SC	100	메탄술폰산	0.008	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	2.53	1시간	60,300	65,400
15	MA440	30	메탄술폰산	0.008	메틸트리-n-옥틸알코올 트리플루오로메탄술폰레이트	A	2.53	1시간	57,400	67,600
	SAT200	70								

[0110]

[0111]

[0112]

실시예 2~15 및 비교예 1~7

경화성 수지 조성물에 배합하는 가수분해성 실릴기를 갖는 중합체(카네카사 제 사이릴 시리즈, 표 2), 산 촉매 및 온습염을 표 1 및 3과 같이 대신한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 경화성 수지 조성물을 제조했다. 결과는 표 1 및 3에 나타내는 바와 같다.

표 2

사이럴 시리즈	주쇄 골격	중량 분자량 KDa
SAT200	폴리프로필렌골리몰	12700
SAX200-SC	폴리프로필렌골리몰	25900
MA440	아크릴	10100

[0113]

표 3

비교예	중합제		측매 A		측매 B		경화 시간	점도 (mPa·s)		
	중류	첨유량 (질량부)	중류	첨유량 (질량부)	중류	첨유량 (질량부)		초기	50°C, 7일 후	
1	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	메틸트리-n-옥틸암모늄클로라이드	Aldrich사 계 시약	3.96	4일간	33,500	겔화
2	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	연화암모늄	키시다카 계 시약	0.62	3시간	25,800	641,000
3	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	탄산 암모늄	키시다카 계 시약	0.82	3시간	23,900	126,000
4	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	N,N-디메틸도데실아민	도쿄케미칼 계 시약	0.05	7일 이상	21,600	42,300
5	SAT200	100	1,8-디아자비시클로 [5.4.0]-7-온데센	0.034	메틸트리-n-옥틸암모늄 트리클로로메탄술포네이트	A	5.07	7일 이상	22,900	겔화
6	SAT200	100	메탄술폰산	0.022	-	-	-	1시간	96,800	361,000
7	SAT200	100	인산 디부틸	0.34	-	-	-	24시간	39,900	98,500

[0114]

[0115] <산업상의 이용 가능성>

[0116] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 탄성 접착제 또는 실링제로서 자동차, 전기, 건재 분야를 비롯하여 옥내외의 내열성, 내한성, 내후성 및 내충격성 등의 내구성이 요구되는 용도에 바람직하게 사용된다.