



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0008530
 (43) 공개일자 2013년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/10 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7021537
 (22) 출원일자(국제) 2011년01월18일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년08월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/000217
 (87) 국제공개번호 WO 2011/089878
 국제공개일자 2011년07월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-009092 2010년01월19일 일본(JP)
 JP-P-2011-001341 2011년01월06일 일본(JP)

(71) 출원인
카네카 코포레이션
 일본국 오사카 오사카시 기타구 나카노시마 3쥬메 2-4
 (72) 발명자
오카모토 토시히코
 일본 6768688 효고 타카사고시 타카사고쥬 미야마 에쥬 1-8 카네카 코포레이션 나이
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물**

(57) 요약

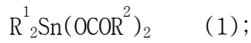
본 발명의 목적은 실용적 경화성을 갖으며, 복원성 및 경화성이 뛰어나고 내수 접착성이 뛰어난 경화성 조성물을 제공하는 것이다. 경화성 조성물은 100 중량부의 반응성 규소기-함유 유기 고분자(A); 0.1 내지 10 중량부의 디알킬주석 디실리케이트 화합물 (B); 및 아미노시란 커플링제(C)를 포함하며, 디알킬주석 디실리케이트 화합물 (B)은 높은 부피의 알킬기(bulky alkyl group) 및 탄소수 1 또는 2의 알콕시기를 가지는 실리케이트 부부를 갖는 주석 화합물이며, 아미노시란 커플링제(C)은 디알콕시시릴 또는 모노알콕시시릴기를 포함하는 아미노시란 커플링제(C2)를 1 중량부 이하 및 트리아콕시시릴기를 포함하는 아미노시란 커플링제(C1)을 1 내지 10 중량부 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

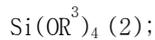
규소 원자에 결합한 수산기 또는 가수분해성기(hydrolyzable group)를 포함하며 실록산 결합을 형성함으로써 가 교할 수 있는 적어도 하나의 규소 함유기(silyl group)를 포함하는 유기 고분자(A)의 100 중량부, 실라놀 축합 촉매(B)(silanol condensation catalyst)의 0.1 내지 10 중량부 및 1급 아미노기를 포함하는 시란 커플링제(C)(silane coupling agent)를 포함하는 경화성 조성물(curable composition)에 있어서,

상기 실라놀 축합 촉매(B)는 일반식(1),



(상기 식에서 2개의 R¹는 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 일가 탄화수소기(monovalent hydrocarbon group)이며, 2개의 R²는 각각 탄소 원자수 1 내지 17의 일가 탄화수소기이다)

에 의하여 나타내지는 디알킬주석 디카르복시레이트(dialkyltin dicarboxylate) 및 일반식(2),



(상기 식에서 4개의 R³는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다)

에 의하여 나타내지는 테트라알콕시시란(tetraalkoxysilane) 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 반응 생성물이며,

상기 1급 아미노기를 가지는 시란 커플링제(C)는 -NH₂기 및 일반식(3),



(상기 식에서 3-b개의 R⁴는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 탄화수소기이며, b개의 R⁵는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이고, b는 1, 2 또는 3이다.)

에 의해서 나타내지는 군을 포함하는 아미노 시란 커플링제이며,

일반식(3)의 b가 3인 아미노 시란 커플링제(C1)의 사용량이 1 내지 10 중량부이며, 일반식(3)의 b가 1 또는 2인 아미노 시란 커플링제(C2)의 사용량이 1 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실라놀 축합 촉매(B)가 일반식(4),



(상기 식에서 2개의 R¹는 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 일가 탄화수소기이며, 6개의 R³는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다.)

에 의해서 나타내지는 디알킬주석 디실리케이트(dialkyltin disilicate) 화합물인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서,

상기 유기 고분자(A)의 주쇄골격은 폴리옥시 알킬렌계(polyoxyalkylene) 고분자 및/또는 폴리(메타)아크릴산 에스테르계(poly (meth)acrylate ester) 고분자인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 4

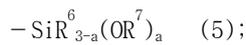
제 3항에 있어서,

상기 유기 고분자(A)의 주쇄골격은 폴리옥시 프로필렌계(polyoxypropylene) 집합체인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 고분자(A)의 규소 함유기(silyl group)는 일반식(5),



(상기 식에서 3-a개의 R⁶는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 알킬기, 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 원자수 7 내지 20의 아릴킬기(aralkyl group) 또는 R'는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 혹은 비치환 탄화수소기인 (R')₃SiO-에 의해서 나타내는 트리유기실록시기이며, a개의 R⁷는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이고 a는 1, 2 또는 3 이다.)

에 의해서 나타내지는 군인 것을 특징으로 경화성 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실라놀 축합 촉매(B)는 일반식(1)에 의하여 나타내지는 디알킬주석 디카르복실레이트의 1 몰 및 일반식(2)에 의하여 나타내지는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물의 2 내지 6 몰을 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 반응 생성물; 또는,

반응 생성물과 일반식(2)에 의해서 나타내지는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 혼합물;인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 7

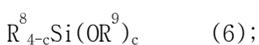
제 5항 또는 제 6항에 있어서,

상기 (A) 성분의 R7과 (C) 성분의 R5가 동일한 군인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(6),



(하기 식에서 4-c개의 R⁸은 각각 아미노기 이외의 치환기를 가지는 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 탄화수소기

또는 무치환 탄화수소기이다. c 개의 R^9 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다. c 는 1, 2, 3 또는 4이다.)

에 의하여 나타내지는 규소 화합물(D)을 추가적으로 포함하며,

상기 일반식(6)의 c 가 3 또는 4인 규소 화합물(D1)의 함유량이 1 내지 10 중량부이며, 일반식(6)의 c 가 1 또는 2인 규소 화합물(D2)의 함유량이 1 중량부 미만;인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 (A) 성분의 R^7 , (C) 성분의 R^5 및 (D) 성분의 R^9 는 동일한 군인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 10

제 1항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 조성물은 일액형의 경화성 조성물(one-pack curable composition)인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 1항 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서,

아교질 탄산칼슘(colloidal calcium carbonate)을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 (A) 성분의 각각의 100 중량부에 대하여 1 내지 300 중량부 양의 상기 아교질 탄산칼슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 13

제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 중량부에 대하여 180 중량부 이하의 중질 탄산칼슘(heavy calcium carbonate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 규소 원자에 결합한 수산기(hydroxyl group) 또는 가수분해성기(hydrolyzable group)를 포함하며 실록산 결합을 형성하는 것으로써 가교할 수 있는 규소 함유기(이하, "반응성 규소기"(reactive silyl group))를 포함하는 유기 고분자를 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 분자 중에 적어도 1개의 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자는 실온에서도 습분 등에 의해 반응성 규소기의 가수분해 반응 등을 수반하는 실록산 결합의 형성에 의해 가교되어 고무성 경화물을 얻을 수 있는 성질을 갖는 것이 알려져 있다.
- [0003] 이러한 반응성 규소기를 가지는 고분자 중에서, 주쇄골격(main chain skeleton)이 폴리옥시 알킬렌계 고분자 또는 폴리 아크릴산 에스테르계 고분자인 유기 고분자는 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2에 개시되고 있으며, 이미 상업적으로 생산되어 실링제(sealing materials), 접착제(adhesives) 및 피복제(coating materials) 등의 용도에 널리 사용되고 있다.
- [0004] 이러한 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자를 포함하는 경화성 조성물은 실라놀 축합 촉매(silanol condensation catalyst)를 사용해 경화시키며, 일액형 경화성 조성물(one-pack curable composition)의 경우, 디부틸주석 비스(아세틸아세토네이트)(bis(acetylacetonate))등의 탄소-주석 결합을 가지는 유기주석계 촉매가 널리 사용되고 있다. 그러나, 종래의 유기주석계 촉매를 사용하면 경화성 조성물의 복원성 및 낮은 크리프 저항성(low creep resistance)의 문제가 있다.
- [0005] 특허 문헌 3에서는 유기주석계의 경화 촉매로써 특정의 구조를 가지는 유기주석 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 사용하는 내수 접착성 향상 기술이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 특개소 52-73998호 공보
(특허문헌 0002) 특허 문헌 2 : 특개평 11-130931호 공보(미국 6552118)
(특허문헌 0003) 특허 문헌 3 : 특개평 7-11155호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 특허 문헌 3에 기재된 유기주석 화합물을 사용함에도 낮은 복원성을 갖으며, 따라서 복원의 향상이 희망 된다.
- [0008] 특허 문헌 3에 기재된 유기주석 화합물을 사용한 경화성 조성물은 또한, 그 구조에 따라서 내수 접착성이 충분하지 않을 수 있다는 문제가 있다.
- [0009] 본 발명은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자를 주성분으로 하는 경화성 조성물이며, 유기주석 화합물을 사용하여 실용적 경화성을 가지면서 양호한 복원성과 경화성뿐만이 아니라 바람직한 내수 접착성을 가지는 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자는 우선 종래의 유기주석 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 경화해 획득되는 경화물의 복원성이 낮은 원인을 고찰하였다. 상기 기술된 대로, 경화성 조성물은 고분자 말단의 반응성 규소기 간에서의 실록산 결합의 형성에 의해 가교되어 고무성 경화물을 얻지만, 가교점에 존재하는 실록산 결합의 절단은 촉매로서의 유기주석 화합물의 기능에 의해 가속화된다고 예상되었다. 이러한 가설에 근거해 연구된바, 종래 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자의 실라놀 축합 촉매로써 일반적으로 사용되고 있는 디부틸주석 종류의 화합물보다, 입체적으로 부피 높은 알킬기를 가지는 디알킬주석계 화합물을 사용함으로써 경화물 내의 실록산 결합의 절단이 억제되며, 따라서 양호한 복원성을 가지는 경화성 조성물을 얻을 수 있는 것을 찾아냈다.
- [0011] 종래 디알킬주석 화합물은 탄소-주석 결합(carbon-tin atom)을 통하여 주석 원자와 직접 결합하는 2개의 알킬기 이외에, 알콕시거나 아실옥시기(acyloxy group) 등과 같이, 탄소-산소-주석 결합(carbon-oxygen-tin bond)을 통하여 주석 원자와 결합하는 두개의 군을 포함한다. 구체적으로는, 화합물들은 디알킬주석 디알콕시드(dialkyltin dialkoxides), 디알킬주석 디카르복실레이트(dialkyltin dicarboxylates) 및 디알킬주석 비스아세틸아세토네이트(dialkyltin bisacetylacetonates) 등을 포함한다. 본 발명자들은 이러한 디알킬주석 화합물이 포함하는 산소 원자를 통해 주석 원자와 결합하는 두 군을 규소-산소-주석 결합을 통해 주석 원자와 결합하는 실록시기와 대체하는 것은 보다 양호한 복원성을 가지는 경화성 조성물을 얻을 수 있는 것을 찾아냈지만 원인은 분명치 않다. 이러한 실록시기를 포함하는 디알킬주석 화합물은, 예를 들어 디알킬주석 디카르복실레이트와 테트라알콕시시란(tetraalkoxysilane) 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 반응에 의해 얻을 수 있는 디알킬주석 디실리케이트 화합물이다. 상기 언급되었듯이, 부피 높은 알킬기 및 실록시기를 가지는 디알킬주석 디실리케이트 화합물은 종래 알려진 유기주석 화합물 중에서도 특별히 뛰어난 복원성을 나타내는 경화물을 생산하는 것을 알 수 있었다.
- [0012] 나아가, 디알킬주석 디실리케이트 화합물의 실리케이트 부분으로써 탄소수 1 또는 2의 알콕시기를 가지는 실리케이트 부분을 사용하지 않는 이상, 내수 접착성이 불충분한 것을 찾아냈다.
- [0013] 또한, 디알킬주석 디실리케이트 화합물에서의 양호한 경화성은 아미노시란 커플링제(amine silane coupling agent)와의 병용에 의해 달성할 수 있는 것을 찾아냈다. 특히, 1급의 아미노기를 가지는 아미노시란 커플링제와의 병용에 의해 보다 높은 복원율을 달성할 수 있는 것을 찾아냈다. 아미노시란 커플링제로는 여러가지 구조를 가지는 화합물이 시판되고 있지만, 트리알콕시 시릴기를 가지는 아미노시란 커플링제와 디알킬주석 디실리케이트 화합물을 조합했을 경우에서만 상기 양호한 복원성을 달성할 수 있는 것을 찾아냈다. 디알콕시시릴기(dialkoxysilyl group) 또는 모노알콕시시릴기(monoalkoxysilyl group)를 가지는 아미노시란 커플링제를 특정량 이상 첨가하면 복원성이 크게 저하된다.
- [0014] 따라서, 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 연구한 바, 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자를 포함하는 경화성 조성물의 실라놀 축합 촉매로써 부피 높은 알킬기를 가지는 한편 탄소수 1 또는 2의 알콕시기를 가지는 실리케이트 부분을 가지는 디알킬주석 디실리케이트 화합물에 1급 아미노기를 가지는 트리알콕시형 시란 커플링제를 조합함으로써, 실용성이 높은 경화성과 양호한 복원성을 겸비하며 양호한 내수 접착성의 경화성 조성물을 얻을 수 있는 것을 찾아내어 본 발명을 완성시켰다.
- [0015] 즉, 본 발명은,
- [0016] 규소 원자에 결합한 수산기 또는 가수분해성기(hydrolyzable group)를 포함하며 실록산 결합을 형성함으로써 가교할 수 있는 적어도 하나의 규소 함유기(silyl group)를 포함하는 유기 고분자(A)의 100 중량부, 실라놀 축합 촉매(B)(silanol condensation catalyst)의 0.1 내지 10 중량부 및 1급 아미노기를 포함하는 시란 커플링제(C)(silane coupling agent)를 포함하는 경화성 조성물(curable composition)에 있어서,
- [0017] 상기 실라놀 축합 촉매(B)는 일반식(1),

- [0018] $R^1_2Sn(OCOR^2)_2$ (1);
- [0019] (상기 식에서 2개의 R^1 는 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 일가 탄화수소기(monovalent hydrocarbon group)이며, 2개의 R^2 는 각각 탄소 원자수 1 내지 17의 일가 탄화수소기이다)
- [0020] 에 의하여 나타내지는 디알킬주석 디카르복시레이트(dialkyltin dicarboxylate) 및 일반식(2),
- [0021] $Si(OR^3)_4$ (2);
- [0022] (상기 식에서 4개의 R^3 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다)
- [0023] 에 의하여 나타내지는 테트라알콕시시란(tetraalkoxysilane) 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 반응 생성물이며,
- [0024] 상기 1급 아미노기를 가지는 시란 커플링제(C)는 $-NH_2$ 기 및 일반식(3),
- [0025] $-SiR^4_{3-b}(OR^5)_b$ (3);
- [0026] (상기 식에서 $3-b$ 개의 R^4 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 탄화수소기이며, b 개의 R^5 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이고, b 는 1, 2 또는 3이다.)
- [0027] 에 의해서 나타내지는 군을 포함하는 아미노 시란 커플링제이며, 일반식(3)의 b 가 3인 아미노 시란 커플링제(C1)의 사용량이 1 내지 10 중량부이며, 일반식(3)의 b 가 1 또는 2인 아미노 시란 커플링제(C2)의 사용량이 1 중량부 이하인 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0028] 실라놀 축합 촉매(B)는 바람직하게는 일반식(4),
- [0029] $R^1_2Sn \{OSi(OR^3)\}_2$ (4);
- [0030] (상기 식에서 2개의 R^1 는 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 일가 탄화수소기이며, 6개의 R^3 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다.)
- [0031] 에 의해서 나타내지는 디알킬주석 디실리케이트(dialkyltin disilicate) 화합물인 경화성 조성물이다.
- [0032] 유기 고분자(A)의 주쇄골격은 폴리옥시 알킬렌계(polyoxyalkylene) 고분자 및/또는 폴리(메타)아크릴산 에스테르계(poly(meth)acrylate ester) 고분자 것이 바람직하다.
- [0033] 유기 고분자(A)의 주쇄골격은 폴리옥시 프로필렌계(polyoxypropylene) 고분자인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 유기 고분자(A)의 규소 함유기(silyl group)는 일반식(5),
- [0035] $-SiR^6_{3-a}(OR^7)_a$ (5);
- [0036] (상기 식에서 $3-a$ 개의 R^6 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 알킬기, 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 원자수 7 내지 20의 아랄킬기(aralkyl group) 또는 R' 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환 탄화수소기인 (R') , $_3SiO-$ 에 의해서 나타내는 트리유기실록시기이며, a 개의 R^7 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이고 a 는 1, 2 또는 3 이다.)
- [0037] 에 의해서 나타내지는 군인 것이 바람직하다.
- [0038] 실라놀 축합 촉매(B)는 일반식(1)에 의하여 나타내지는 디알킬주석 디카르복시레이트의 1 몰 및 일반식(2)에 의하여 나타내지는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물의 2 내지 6 몰을 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 반응 생성물; 또는,
- [0039] 반응 생성물과 일반식(2)에 의해서 나타내지는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 혼합물인 것이 바람직하다.

- [0040] 상기 (A) 성분의 R⁷과 (C) 성분의 R⁵가 동일한 군인 것이 바람직하다.
- [0041] 바람직하게, 경화성 조성물은 일반식(6),
- [0042] $R_{4-c}^8Si(OR^9)_c$ (6);
- [0043] (하기 식에서 4-c개의 R⁸은 각각 아미노기 이외의 치환기를 가지는 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 탄화수소기 또는 무치환 탄화수소기이다. c개의 R⁹는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다. c는 1, 2, 3 또는 4이다.)
- [0044] 에 의하여 나타내지는 규소 화합물(D)을 추가적으로 포함하며,
- [0045] 상기 일반식(6)의 c가 3 또는 4인 규소 화합물(D1)의 함유량이 1 내지 10 중량부이며, 일반식(6)의 c가 1 또는 2인 규소 화합물(D2)의 함유량이 1 중량부 미만이다.
- [0046] (A) 성분의 R⁷, (C) 성분의 R⁵ 및 (D) 성분의 R⁹는 동일한 군인 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 경화성 조성물은 일액형의 경화성 조성물(one-pack curable composition)이다.
- [0048] 경화성 조성물은 추가적으로 아교질 탄산칼슘(colloidal calcium carbonate)을 추가적으로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0049] 경화성 조성물은 (A) 성분의 각각의 100 중량부에 대하여 1 내지 300 중량부 양의 상기 아교질 탄산칼슘을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0050] 경화성 조성물은 (A) 성분 100 중량부에 대하여 180 중량부 이하의 중질 탄산칼슘(heavy calcium carbonate)을 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0051] 본 발명의 경화성 조성물은 실용적 경화성을 가지며, 경화물의 복원성이 뛰어나고 보관 후의 경화성이 뛰어나다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 하기, 본 발명은 자세히 설명될 것이다.
- [0053] 본 발명에 사용하는 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자의 주쇄골격은 특히 제한은 없으며, 다양한 주쇄골격이 사용될 수 있다.
- [0054] 구체적으로는, 폴리옥시 에틸렌, 폴리옥시 프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 폴리옥시테트라메틸렌, 폴리옥시 에틸렌-폴리옥시 프로필렌 공중합체 및 폴리옥시 프로필렌-폴리옥시 부틸렌 공중합체 등의 폴리옥시 알킬렌계 고분자; 에틸렌-프로필렌계 공중합체, 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌과 이소프렌 또는 유사 모노머 등의 공중합체, 폴리클로로프렌, 폴리 이소프렌, 이소프렌 또는 부타디엔과 아크릴로니트릴 및/또는 스티렌 등과의 공중합체, 폴리부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 아크릴로니트릴 및 스티렌등과의 공중합체, 이러한 폴리올레핀(polyolefin)계 고분자를 수소화하여 유도되는 수소화 폴리올레핀(polyolefin)계 고분자 등의 탄화수소계 고분자; 아디프 산(adipic acid) 등의 2 염기산과 글리콜과의 축합, 및 락톤계(lactones)의 개환 중합(ring-opening polymerization)으로 얻을 수 있는 폴리에스테르계 고분자; 에틸(메타)아크릴레이트 및 부틸(메타)아크릴레이트 등의 모노머를 라디칼 중합(radical polymerization)에 의해 획득되는 (메타)아크릴산 에스테르계 고분자; (메타)아크릴산 에스테르((meth)acrylate ester)계 모노머, 초산비닐, 아크릴로니트릴, 스티렌등의 모노

머를 라디칼 중합하여 획득되는 비닐계 고분자; 이러한 유기 고분자 내의 비닐 모노머를 중합하여 획득할 수 있는 그라프트 고분자(graft polymers); 폴리 설펜이이드계 고분자; ε-카프로락탐의 개환 중합에 의한 나일론 6, 헥사메틸렌디아민과 아디프 산의 중축합 반응에 의해 생성된 나일론 6·6, 헥사메틸렌디아민과 세바스 산(sebacic acid)의 중축합반응에 의한 나일론 6/10, ε-아미노운데칸산(aminoundecanoic acid)의 중축합반응에 의한 나일론 11, ε-아미노라우로락탐의 개환 중합에 의한 나일론 12, 상기 나일론 중 이액 이상의 성분을 가지는 공중합 나일론 등의 폴리아미드계 고분자; 예를 들어 비스페놀 A 및 염화 카르보닐의 중축합 반응에 의해 생산되는 폴리카보네이트(polycarbonate)계 고분자; 및 디알릴 프탈레이트(diallyl phthalate)계 고분자 등이 예시된다. 폴리이소부틸렌, 수소화 폴리 이소프렌, 및 수소화 폴리 부타디엔 등의 포화 탄화 수소계 고분자; 폴리옥시 알킬렌계 고분자; 및 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자는 비교적 유리 전이 온도(glass transition temperature)가 낮으며, 경화된 생성물의 내한성이 뛰어나기 때문에 바람직하다.

[0055] (A) 성분인 유기 고분자의 유리 전이 온도는 특히 한정은 없지만, 바람직하게는 20℃ 이하, 더욱 바람직하게는 0℃ 이하, 특히 바람직하게는 -20℃이다. 20℃ 이상의 유리 전이 온도는 동계 또는 한랭지에서의 점도가 높아져 작업성이 나빠지는 경우가 있으며, 또한 경화물의 유연성이 저하되어 연성(elongation)이 저하되는 경우가 있다. 전기 유리 전이 온도는 DSC 측정에 의한 값을 나타낸다.

[0056] 폴리옥시 알킬렌계 고분자 및 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자는 투습성이 높고, 일액형 조성물로써 사용되었을 경우 심부 경화성이 뛰어나며, 접착성이 뛰어나기 때문에 특히 바람직하며, 폴리옥시 알킬렌계 고분자가 가장 바람직하다.

[0057] 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자 내의 반응성 규소기는 규소 원자에 결합한 수산기 또는 가수분해성기를 포함하며, 실라놀 축합 촉매에 의해 가속되는 반응을 통해 가교화될 실록산 결합을 형성할 수 있다.

[0058] 반응성 규소기는 일반식(7),

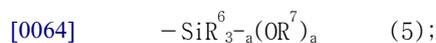


[0060] (상기 식에서 3-a개의 R⁶는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 알킬기, 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 원자수 7 내지 20의 아랄킬기 또는 (R')₃SiO-(R'는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환 탄화수소기이다)에 의하여 나타나는 트리오르가노실록시기; a개의 X는 각각 수산기 또는 가수분해성기; 및 a는 1, 2 또는 3이다)

[0061] 에 의해서 나타내어지는 균일 수 있다.

[0062] 가수분해성기는 특히 한정되지 않으며 종래 알려진 가수분해성기일 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 수소 원자, 할로젠 원자, 알콕시기, 아실옥시기(acyloxy group), 케톡시메이트기, 아미노기, 아미드기(amido group), 산아미드기, 아미노 옥시기, 메르캅토기 및 알케닐옥시기 등을 포함한다. 이들 중에는 수소 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미노기, 아미드기, 아미노 옥시기, 메르캅토기 및 알케닐 옥시기가 바람직하고며, 가수분해성이 온화해 취급하기 쉬운 관점에서 알콕시기가 특히 바람직하다.

[0063] 즉, 하기 일반식(5),



[0065] (상기 식에서 3-a개의 R⁶는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 알킬기, 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기, 탄소 원자수 7 내지 20의 아랄킬기 또는 (R')₃SiO-(R'는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환의 탄화수

소기)에 의해 나타내지는 트리오르가노실록시; a개의 R⁷는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기; 및 a는 1, 2 또는 3 이다.)

[0066] 에 의해서 나타내지는 군은 가수분해성이 온화하며 작업성이 쉬운 면에서 바람직하다.

[0067] 1 내지 3개의 가수분해성기 또는 수산기는 1개의 규소 원자에 결합할 수 있으며, 경화성에 대한 면에서는 2개 또는 3개가 바람직하다. 가수분해성기나 수산기가 규소 원자에 2개 이상 결합하는 경우, 이들 군들은 동일 또는 각기 다를 수 있다. 규소 원자 상에 3개의 수산기 또는 가수분해성기를 가지는 반응성 규소기는 활성이 높고 양호한 경화성을 얻을 수 있다는 면에서 바람직하며, 복원성, 내구성, 크리프 내성이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있다. 즉, 일반식(7) 및 일반식(5)의 a의 값은 경화성 및 복원성 면에서 2 또는 3이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3이다. 한편, 규소 원자상에 2개의 수산기 또는 가수분해성기를 포함하는 반응성 규소기는 저장 안정성이 뛰어난 면에서 바람직하며, 고연성 및 고강도를 얻을 수 있다. 즉, 일반식(7) 및 일반식(5)의 a의 값은 저장 안정성 및 경화물 특성의 면에서 2가 바람직하다.

[0068] 상기 일반식(7) 및 일반식(5) 내의 R⁶의 구체적인 예로서는, 예를 들어 메틸기; 에틸기 등의 알킬기; 시클로 헥실기 등의 시클로 알킬기; 페닐기 등의 아릴기; 벤질기 등의 아릴알킬기; 및 R'가 메틸기 및 페닐기 등인 (R')₃SiO-에 의해 나타나는 트리오르가노실록시기 등을 포함한다. 이중, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0069] 반응성 규소기의 구체적인 예로서는 트리메톡시 시릴기, 트리에톡시 시릴기, 트리아소프로폭시시릴기, 디메톡시 메틸 시릴기, 디에톡시메틸시릴기 및 디소프로폭시메틸시릴기 등을 포함한다. 활성이 높고 양호한 경화성을 획득할 수 있기 때문에, 트리메톡시 시릴기, 트리에톡시 시릴기, 디메톡시 메틸 시릴기가 더욱 바람직하며, 트리메톡시 시릴기가 특히 바람직하다. 또한, 저장 안정성의 면에서 디메톡시 메틸 시릴기가 특히 바람직하다. 추가적으로, 트리에톡시 시릴기 및 디에톡시메틸시릴기는 반응성 규소기의 가수분해 반응에 수반되어 생성되는 알코올로써 에탄올을 생산하며, 이는 높은 안전성을 뜻하기 때문에 특히 바람직하다.

[0070] 반응성 규소기는 종래 알려진 방법에 의해 도입될 수 있다. 이의 몇몇의 실시예들은 하기 열거되었다.

[0071] (i) 분자 중에 수산기 등의 작용기를 가지는 유기 고분자는 본 작용기에 대해서 반응성을 나타내는 활성기 및 불포화기를 가지는 유기 화합물과 반응하여, 불포화기를 포함하는 유기 고분자를 제공한다. 대안적으로, 불포화기-함유 에폭시 화합물과의 공중합에 의해 불포화기-함유 유기 고분자를 제공한다. 그 후, 획득된 반응 생성물은 반응성 규소기를 포함하는 히드로시란(hydrosilane)과 반응시켜 히드로시릴화(hydrosilylation)한다.

[0072] (ii) 방법 (i)과 동일한 방법으로 획득된 불포화기를 포함하는 유기 고분자는 메르캡토기 및 반응성 규소기를 포함하는 화합물을 반응시킬 수 있다.

[0073] (iii) 분자 중에 수산기, 에폭시기 또는 이소시아네이트기 등의 작용기를 포함하는 유기 고분자는 본 작용기에 대해서 반응성을 나타내는 작용기 및 반응성 규소기를 포함하는 화합물과 반응할 수 있다.

[0074] 수산기-말단 고분자가 이소시아네이트기 및 반응성 규소기를 가지는 화합물과 반응할 수 있는 방법 (i) 또는 (iii)은 비교적 짧은 반응 시간에 높은 전화율을 얻을 수 있기 때문에 이러한 방법들 중 바람직하다. 방법 (i)에 의해 획득되는 유기 고분자가 특히 바람직하며, 이는 방법 (i)로 얻을 수 있는 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자는 (iii) 방법으로 얻을 수 있는 유기 고분자보다 점도가 낮으며, 따라서 더 나은 작업성을 갖으며, 또한 방법 (ii)에 의해 획득되는 유기 고분자는 메르캡토시란에 의해 약취가 강하기 때문이다.

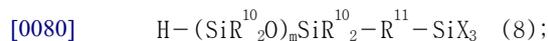
[0075] 방법 (i)에서 사용되는 히드로시란 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어 트리클로로시란, 메틸디클로로시란, 디메틸클로로시란, 페닐디클로로시란과 같은 할로겐화 시란류; 트리메톡시시란, 트리에톡시시란, 메틸디에톡시시란, 메틸디메톡시시란, 페닐디메톡시시란, 1- [2-(트리메톡시시릴)에틸] -1,1,3,3-테트라메틸디실록산과 같은 알콕시시란류; 메틸디아세톡시시란 및 페닐디아세톡시시란과 같은 아실옥시시란; 비스(디메틸케톡시메이트)메틸시란 및 비스(시클로헥실케톡시메이트)메틸시란과 같은 케톡시메이트시란류등을 포함하지만, 이것들로 한정되지 않는다. 특히 알콕시시란은 이에서 제공될 경화물이 양호하게 가수분해되며 다루기 쉽기 때문에 가장 바람직하다. 알콕시시란류 중 메틸디메톡시시란은 입수하기 쉽고, 유기 고분자를 포함하는 획득되는 경화성 조성물의 경화성, 저장 안정성, 연성 특성, 인장 강도가 높기 때문에 특히 바람직하다. 또한, 트리메톡시시란은 얻을 수 있는 경화성 조성물의 경화성 및 복원성의 면에서 특히 바람직하다.

[0076] 합성법 (ii)는, 예를 들어 메르캡토기 및 반응성 규소기를 가지는 화합물을 라디칼 개시제(radical initiator) 및/또는 라디칼 발생원(radical generation source) 존재 하에서의 라디칼 부가 반응에 의해 유기 고분자의 불포화-결합 부위에 도입하는 방법 등을 포함하지만, 이로써 한정되지 않는다. 메르캡토기 및 반응성 규소기를 포함하는 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어 γ -메르캡토프로필트리메톡시시란, γ -메르캡토프로필메틸디메톡시시란, γ -메르캡토프로필트리에톡시시란, γ -메르캡토프로필메틸디에톡시시란, 메르캡토메틸트리메톡시시란 및 메르캡토메틸트리에톡시시란 등을 포함할 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0077] 수산기-말단 고분자가 이소시아네이트기 및 반응성 규소기를 가지는 화합물과 반응되는 합성법 (iii)은, 예를 들어 특개평 3-47825호 공보에 나타나는 방법 동일 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 이소시아네이트기 및 반응성 규소기를 포함하는 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어 γ -이소시아네이트프로필트리메톡시시란(γ -isocyanatopropyltrimethoxysilane), γ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시시란(γ -isocyanatopropylmethyldimethoxysilane), γ -이소시아네이트프로필트리에톡시시란(γ -isocyanatopropyltriethoxysilane), γ -이소시아네이트프로필메틸디에톡시시란(γ -isocyanatopropylmethyldiethoxysilane), 이소시아네이트메틸트리메톡시시란(isocyanatomethyltrimethoxysilane), 이소시아네이트메틸트리에톡시시란(isocyanatomethyltriethoxysilane), 이소시아네이트메틸디메톡시메틸시란(isocyanatomethyldimethoxymethylsilane) 및 이소시아네이트메톡시디에톡시메틸시란(isocyanatomethoxyethoxymethylsilane) 등을 포함하지만, 이로써 한정되지 않는다.

[0078] 트리메톡시시란과 같이 하나의 규소 원자에 3개의 가수분해성기가 결합되는 시란 화합물의 경우 불균화 반응(disproportionation)이 수행될 수 있다. 불균화 반응이 수행되면서, 디메톡시시란 및 테트라히드로시란과 같은 상당히 위험한 화합물이 생성될 수 있다. 그러나 γ -메르캡토프로필트리메톡시시란 또는 γ -이소시아네이트프로필트리메톡시시란에서 이러한 불균화 반응은 수행되지 않는다. 즉, 규소 함유기로써 트리메톡시시릴기와 같이 3개의 가수분해성기가 하나의 규소 원자에 결합하고 있는 군을 사용하는 경우, (ii) 또는 (iii)의 합성법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0079] 한편, 일반식(8),



[0081] (상기 식에서 X는 상기와 같다. $(2 \times m + 2)$ 개의 R^{10} 는 각각 탄화수소기 또는 $-OSi(R'')_3$ (R'' 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환의 탄화수소기)에 의해 나타내는 트리오르가노실록시기며, 입수성 및 가격면에서 탄소 원자수 1 또는 20의 탄화수소기가 바람직하며, 탄소 원자수 1 내지 8의 탄화수소기가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 4의 탄화수소기가 특히 바람직하다. R^{11} 은 이가 유기기(divalent organic group)이며, 입수성 및 가격의 면에서 탄소 원자수 1 내지 12의 이가 탄화수소기(divalent hydrocarbon)가 바람직하고, 탄소 원자수 2 내지 8의 이가 탄화수소기가 더욱 바람직하며, 탄소 원자수 2의 이가 탄화수소기가 특히 바람직하다. 또한 m

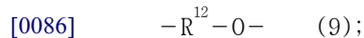
은 0 내지 19의 정수이며, 입수성 및 가격면에서 1이 바람직하다)

[0082] 에 의해서 나타내지는 시란 화합물은 불균화 반응이 수행되지 않는다. 따라서, 합성법 (i)에 의해 3개의 가수분해성기가 1개의 규소 원자에 결합되는 균을 도입하는 경우, 일반식(8)에 의해서 나타내지는 시란 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 일반식(8)에 의해서 나타내지는 시란 화합물의 구체적인 예로서는, 1- [2-(트리메톡시시릴)에틸] -1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1-[2-(trimethoxysilyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane), 1- [2-(트리메톡시시릴)프로필] -1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1-[2-(trimethoxysilyl)propyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane) 및 1- [2-(트리메톡시시릴)헥실] -1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1-[2-(trimethoxysilyl)hexyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)을 포함한다.

[0083] 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자는 직쇄 또는 분기 구조(linear or branched structure)를 가질 수 있으며, 이의 수평균 분자량은 GPC에 있어서의 폴리스티렌 환산(polystyrene equivalent basis)에 대해 약 500 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 50,000, 특히 바람직하게는 3,000 내지 30,000이다. 수평균 분자량이 500 미만일 시, 제공될 경화물의 연성 특성이 저하될 경향이 있으며, 100,000을 넘을 시, 제공될 경화물은 고점도이며 작업성이 저하될 경향이 있다.

[0084] 고강도, 고연성, 저탄성률을 갖는 고무성 경화물을 제공하기 위해, 유기 고분자는 고분자 분자당 평균적으로 적어도 1개, 바람직하게는 1.1 내지 5개, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 4개 및 더더욱 바람직하게는 1.5 내지 3개의 반응성 규소기를 포함하는 것이 바람직하다. 분자당 포함되는 반응성 규소기의 수가 평균적으로 1개 미만일 시, 경화성이 불충분할 수 있으며, 양호한 고무 탄성 성질을 제공하기 어렵다. 반응성 규소기는 유기 고분자 분자사슬의 주쇄 말단 또는 측쇄 말단 또는 양쪽 모두에 있을 수 있다. 특히, 반응성 규소기가 분자사슬의 주쇄 말단에 있을 시, 최종적으로 형성되는 경화물에 포함되는 유기 고분자 성분의 유효 망상쇄장(effective network size)이 길어지기 때문에, 고강도, 고연성 및 저탄성률을 나타내는 고무상 경화물을 얻을 수 있기 쉬워진다.

[0085] 폴리옥시 알킬렌계 고분자는 본질적으로 일반식(9),



[0087] (상기 식에서 R^{12} 는 탄소 원자수 1 내지 14의 직쇄상 또는 분기 알킬렌기)

[0088] 에 의하여 나타내는 반복 단위를 가지는 고분자며, 일반식(9)의 R^{12} 는 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 14, 더욱 바람직하게는 2 내지 4의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이다. 일반식(9)에 의해서 나타나는 반복 단위의 구체적인 예로서는, $-CH_2O-$, $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH(CH_3)O-$, $-CH_2CH(C_2H_5)O-$, $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 및 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 을 포함한다. 폴리옥시 알킬렌계 고분자의 주쇄골격은 한 종류의 반복 단위 또는 둘 이상의 종류의 반복 단위를 가질 수 있다. 특히 밀봉재 등에 사용될 경우, 50 중량% 이상의 프로필렌 옥시드의 반복 단위를 가지는 프로필렌 옥시드 고분자를 주로 포함하는 고분자를 포함하는 것은 무정형이며 비교적 저점도를 갖기 때문에 바람직하다.

[0089] 폴리옥시 알킬렌계 고분자의 합성법으로써는, 예를 들면 KOH와 같은 알칼리 촉매에 의한 중합법, 특개소 61-215623호에 개시된 유기 알루미늄 화합물과 포르피린을 반응시켜 얻을 수 있는 복합체(complex)와 같은 전이 금속 화합물-포르피린 복합체 촉매(complex catalyst)에 의한 중합법, 특소공 46-27250호, 특소공 59-15336호, 미국 특허 3278457호, 미국 특허 3278458호, 미국 특허 3278459호, 미국 특허 3427256호, 미국 특허 3427334호 및 미국 특허 3427335호 등에 개시된 복합 금속 시안 복합체 촉매(double metal cyanide complex catalyst)에 의한 중합법, 특개평 10-273512호에 개시된 폴리포스파젠(polyphosphazene) 염을 포함하는 촉매를 사용하는 중합법, 특개평 11-060722호에 개시된 포스파젠 화합물을 포함하는 촉매를 사용하는 중합법 등이 있지만, 특히 한정되지 않는다.

[0090] 반응성 규소기를 포함하는 폴리옥시 알킬렌계 고분자의 제조 방법은 특소공 45-36319호, 동46-12154호, 특개

소 50-156599호, 동54-6096호, 동55-13767호, 동55-13468호, 동57-164123호, 특공평 3-2450호, 미국 특허 3632557, 미국 특허 4345053, 미국 특허 4366307 및 미국 특허 4960844 등의 각 공보에 개시된 것을 포함하며, 특개소 61-197631호, 동61-215622호, 동61-215623호, 동61-218632호, 특개평 3-72527호, 특개평 3-47825호 및 특개평 8-231707호의 각 공보에 제안된 수평균 분자량 6,000 이상, Mw/Mn가 1.6 이하의 높은 분자량과 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리옥시 알킬렌계 고분자를 포함하지만, 특히 이로써 제한되지 않는다.

[0091] 상기의 반응성 규소기를 포함하는 폴리옥시 알킬렌계 고분자는 단독으로 또는 2종 이상 병용될 수 있다.

[0092] 상기 포화 탄화 수소계 고분자는 방향환 이외의 탄소-탄소 불포화 결합을 실질적으로 포함하지 않는 고분자이며, 그 골격을 이루는 고분자는 (1)에틸렌, 프로필렌, 1-부틸렌 또는 이소부틸렌 등과 같은 탄소 원자 수 2 내지 6의 올레핀계 화합물을 주모노머(main monomer)로써 중합; 또는 (2)부타디엔 또는 이소프렌 등과 같은 디엔(diene)계 화합물을 단독 중합, 또는 상기 디엔 화합물들을 올레핀계 화합물을 공중합 시킨 후, 결과 생성물을 수소화하여 획득할 수 있다. 이소부틸렌계 고분자 및 수소화 폴리부타디엔계 고분자는 말단에 작용기를 도입하기 쉽고, 분자량을 제어하기 쉬우며, 또한 말단 작용기의 수를 증가시키므로 바람직하고, 이소부틸렌계 고분자가 특히 바람직하다.

[0093] 주쇄골격이 포화 탄화 수소계 고분자인 유기 고분자들은 내열성, 내후성, 내구성, 및, 습기 차단성이 뛰어난 특징을 갖는다.

[0094] 이소부틸렌계 고분자는 모든 모노머 단위는 이소부틸렌 단위일 수 있으며, 또는 대안적으로, 기타 모노머와의 공중합체일 수 있다. 고무 특성의 면에서, 이소부틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 50 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상 포함하고, 90 내지 99 중량%를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0095] 포화 탄화 수소계 고분자의 합성법으로써는 종래 각종 중합 방법이 보고되고 있지만, 특히 최근에 소위 리빙 중합(living polymerization)의 다양한 방법들이 많이 개발되고 있다. 포화 탄화 수소계 고분자, 특히 이소부틸렌계 고분자의 경우, Kennedy 등에 의해 찾아내진 이니퍼 중합(inifer polymerization)(J. P. Kennedy et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997년, 15권, 2843 페이지)를 사용하는 것으로 용이하게 생산하는 것을 가능하게 한다. 본 방법은 1.5 이하의 분자량 분산에서 약 500 내지 100,000의 분자량을 생산하는 것을 가능하게 하며, 분자 말단 내로 다양한 작용기를 도입할 수 있다.

[0096] 반응성 규소기를 가지는 포화 탄화 수소계 고분자의 제조법으로는, 예를 들어 특공평 4-69659호, 특공평 7-108928호, 특개소 63-254149호, 특개소 64-22904호, 특개평 1-197509호, 특허 공보 제 2539445호, 특허 공보 제 2873395호 및 특개평 7-53882호의 각 명세서 등에 기재되어 있지만, 이로써 특히 한정되지 않는다.

[0097] 반응성 규소기를 가지는 포화 탄화 수소계 고분자는 각각 단독 또는 2종 이상 병용할 수 있다.

[0098] (메트)아크릴산 에스테르((meth)acrylate ester)계 고분자의 주쇄사슬을 구성하는(메트)아크릴산 에스테르계 모노머로서는 특히 한정되지 않고, 각종의 것을 사용될 수 있다. 예시한다면, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 이소프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 이소부틸, (메트)아크릴산 테르트-부틸, (메트)아크릴산 n-펜틸, (메트)아크릴산 n-헥실, (메트)아크릴산 시클로 헥실, (메트)아크릴산 n-헵틸, (메트)아크릴산 n-옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 디실, (메트)아크릴산 도데실(dodecyl (meth)acrylate), (메트)아크릴산 페닐, (메타)아크릴산 톨루일, (메트)아크릴산 벤질, (메트)아크릴산 2-메톡시 에틸, (메트)아크릴산 3-메톡

시 부틸, (메트)아크릴산 2-히드록시 에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시 프로필, (메트)아크릴산 스테아릴, (메타) 아크릴산 글리시딜, (메트)아크릴산 2-아미노 에틸, γ -(메타크릴로일옥시프로필) 트리메톡시시란 (methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane), γ -(메타크릴로일옥시프로필) 디메톡시메틸시란 (methacryloyloxypropyl)demethoxymethylsilane), 메타크릴로일옥시메틸트리메톡시시란 (methacryloyloxymethyltrimethoxysilane), 메타크릴로일옥시메틸디메톡시메틸시란 (methacryloyloxymethyltriethoxysilane), 메타크릴로일옥시메틸디메톡시메틸시란 (methacryloyloxymethyldimethoxymethylsilane), 메타크릴로일옥시메틸디에톡시메틸시란 (methacryloyloxymethyldiethoxymethylsilane), (메트)아크릴산-에틸렌옥사이드 부가물, (메트)아크릴산 트리플루오로메틸에틸, (메트)아크릴산 2-플루오로메틸에틸, (메트)아크릴산 2-퍼플루오에틸 에틸(2-perfluoroethyl (meth)acrylate), (메트)아크릴산 2-퍼플루오에틸-2-퍼플루오부틸 에틸, (메트)아크릴산 퍼플루오에틸, (메트)아크릴산 트리플루오메틸, (메트)아크릴산 비스(트리플루오메틸)메틸, (메트)아크릴산 2-트리플루오메틸-2-퍼플루오에틸 에틸, (메트)아크릴산 2-퍼플루오헥실 에틸, (메트)아크릴산 2-퍼플루오디실 에틸 및 (메트)아크릴산 2-퍼플루오헥사 디실 에틸 등의 (메트)아크릴산계 모노머들을 포함한다. 상기 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자는 (메트)아크릴산 에스테르계 모노머 및 하기 비닐계 모노머를 공중합체들을 포함한다. 비닐계 모노머를 예시하면, 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸 스티렌, 크롤 스티렌 및 이들의 염 및 스티렌 설포산 등의 스티렌계 모노머; 퍼플루오에틸렌, 퍼플루오프로필렌 및 플루오르화 비닐리덴 등의 불소 함유 비닐 모노머; 비닐트리메톡시시란, 비닐트리에톡시시란 등의 규소 함유 비닐계 모노머; 무수 말레산, 말레산, 말레산의 알킬 모노에스테르 및 디알킬에스테르; 푸마르산, 푸마르산의 모노알킬에스테르 및 디알킬에스테르; 말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 프로필말레이미드, 부틸말레이미드, 헥실말레이미드, 옥틸말레이미드, 도데실 말레이미드, 스테릴말레이미드, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드계 모노머; 아크릴로니 트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기함유 비닐계 모노머; 아크릴 아마이드 및 메타크릴 아마이드 등의 아마이드 기 함유 비닐계 모노머; 초산비닐, 프로피온산 비닐, 피발레이트 비닐, 벤조에이트 비닐, 시나메이트 비닐 등의 비닐 에스테르류; 에틸렌 및 프로필렌 등의 알켄류; 부타디엔 및 이소프렌 등의 복합 디엔류; 및 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 염화 아릴, 아릴 알코올 등을 포함한다. 이들은 각각 단독으로 사용되거나 또는 복수로써 공중 합될 수 있다. 이 중, 생성물의 성질의 면에서 스티렌계 모노머 및 (메트)아크릴산계 모노머의 고분자가 바람직 하다. 더욱 바람직하게는 아크릴산 에스테르 모노머 및 메타크릴산 에스테르 모노머의 (메타) 아크릴계 고분자 며, 특히 바람직하게는 아크릴산 에스테르 모노머의 아크릴계 고분자이다. 일반 건축용 등의 용도로는 조성물의 저점도, 경화물의 저탄성계수, 고연성, 높은 내열성 등의 특성이 요구되기 때문에 아크릴산 부틸계 모노머가 더 욱 바람직하다. 한편, 자동차 용도 등의 내구성 등이 요구되는 용도에 있어서는 아크릴산 에틸을 주로 한 공중 합체가 더욱 바람직하다. 아크릴산 에틸로부터 주로 유도된 고분자는 내구성은 뛰어나지만 저온 특성(내한 성)이 약간 떨어지는 경향이 있기 때문에, 본 저온 특성을 향상시키기 위해서는 아크릴산 에틸의 일부를 아크릴 산 부틸로 대체해야한다. 다만, 아크릴산 부틸의 비율을 증가할수록 양호한 내구성이 손상될 가능성이 있으므로, 내구성이 요구되는 용도에서는 그 비율을 40% 이하로 하는 것이 바람직하며, 30% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 내구성을 손상시키지 않으면서 저온 특성 등을 향상하기 위해서, 측쇄 알킬기에 산소가 도입 된 아크릴산 2-메톡시 에틸이나 아크릴산-2-에톡시 에틸 등을 사용하는 것이 바람직하다. 다만, 측쇄에 에테 르 결합을 가지는 알콕시기의 도입에 의해 내열성이 손상되는 경향에 있으므로, 내열성이 요구될 때는 그 비율 을 40%이하로 하는 것이 바람직하다. 즉, 용도나 요구되는 목적에 따라 필요하게 되는 내구성, 내열성, 저온 특 성 등의 특성을 고려하여 그 비율을 변화시켜 적합한 고분자를 얻는 것이 가능하다. 예를 들면, 한정은 되지 않 지만 내구성이나 내열성, 저온 특성 등의 특성 밸런스가 뛰어난 예로써는 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸 및 아 크릴산 2-메톡시 에틸(중량비: 40 내지 50/20 내지 30/30 내지 20)의 공중합체일 수 있다. 본 발명에 대해서는 이러한 바람직한 모노머를 다른 모노머와 공중합 또는 블록 공중합 할 수 있으며, 이 경우, 이러한 바람직한 모 노머가 중량비로 40% 이상 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한 상기 표현 형식에서 (메트)아크릴산이란, 아크 릴산 및/또는 메타크릴산을 나타낸다.

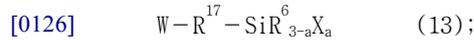
[0099] (메트)아크릴산 에스테르계 고분자의 합성법은 특히 한정되지 않으며, 종래 알려진 그 어떠한 방법에 의하여 수 행될 수 있다. 단, 중합 개시제로서 아조계 화합물 또는 과산화물 등을 사용하는 통상의 유리 라디칼 중합으로 써 얻을 수 있는 고분자는 분자량 분포의 값이 일반적으로 2 이상이며, 점도가 증가하는 문제를 가지고 있다. 따라서, 분자량 분포가 좁고 점도가 낮으며, 높은 비율로 분자사를 말단으로 도입되는 가교성 작용기를 포함하 는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자를 생산하기 위해 리빙 라디칼 중합(living radical polymerization)을 사 용하는 것이 바람직하다.

- [0100] "리빙 라디칼 중합법" 중, 유기 할로젠화물 또는 할로젠화 술포닐 화합물 등을 개시제로써 전이 금속 복합체 촉매와 사용하여 (메트)아크릴산 에스테르계 모노머를 중합하는 "원자 이동 라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization)"은 상기 라디칼 중합법의 특징을 가질 뿐만 아니라, 작용기 변환 반응에 비교적 유리한 할로젠 등을 말단에 가져, 개시제나 촉매의 설계의 자유도가 크기 때문에 특정 작용기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자의 제조 방법으로써 더욱 바람직하다. 이 원자 이동 라디칼 중합법으로써는, 예를 들면 "Matyjaszewski et al., Journal of the American Chemical Society (J. Am. Chem. Soc.) 1995년, 117권, 5614페이지"를 포함한다.
- [0101] 반응성 규소기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자의 제조법으로는, 예를 들어 특공평 3-14068호 공보, 특공평 4-55444호 공보, 특개평 6-211922호 공보 등에서 개시된 연쇄 전달제(chain transfer agent)를 사용한 프리 라디칼 중합법을 사용한 제법을 포함한다. 또한, 특개평 9-272714호 공보 등의 원자 이동 라디칼 중합법을 사용한 제조법이 개시되고 있지만, 이들로 특별히 한정되지는 않는다.
- [0102] 상기의 반응성 규소기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.
- [0103] 이러한 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 구체적으로는, 반응성 규소기 포함 폴리옥시 알킬렌계 고분자, 반응성 규소기 포함 포화 탄화 수소계 고분자 및 반응성 규소기 포함 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 블렌드로써 제조된 유기 고분자가 사용될 수 있다.
- [0104] 반응성 규소기를 포함하는 폴리옥시 알킬렌계 고분자와 반응성 규소기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자를 블렌드로써 생산되는 유기 고분자의 제조 방법은 특개소 59-122541호, 특개소 63-112642호, 특개평 6-172631호 및 특개평 11-116763호 공보 등에 개시되었지만, 특히 이들로 한정되지 않는다. 바람직한 구체적인 예는 반응성 포함 규소기 및 분자 사슬 내에, 하기 일반식(10),
- [0105]
$$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^{13})(\text{COOR}^{14})-$$
 (10);
- [0106] (상기 식에서 R^{13} 는 수소 원자 또는 메틸기이며, R^{14} 는 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기)
- [0107] 에 의하여 나타내는 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르 모노머 단위와, 하기 일반식(11)
- [0108]
$$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^{13})(\text{COOR}^{15})-$$
 (11);
- [0109] (상기 식에서 R^{13} 는 상기 정의된 바와 같고 R^{15} 는 탄소 원자수 10 이상의 알킬기)
- [0110] 에 의하여 나타내는 탄소 원자수 10 이상의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르 모노머 단위를 실질적으로 포함하는 공중합체와 반응성 규소기를 포함하는 폴리옥시 알킬렌계 고분자를 블렌드하는 것을 포함하는 제조법을 포함한다.
- [0111] 상기 일반식(10)의 R^{14} 로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 2-에틸 헥실기 등의 탄소 원자수 1 내지 8, 바람직하게는 1에서 4, 더욱 바람직하게는 1 또는 2의 알킬기를 포함하다. R^{14} 의 알킬기는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

- [0112] 상기 일반식(11)의 R¹⁵로는, 예를 들어 라우틸기, 트리데실기, 세틸기, 스테아릴기 및 베헤닐기 등의 탄소 원자 수 10 이상, 일반적으로는 10 내지 30, 바람직하게는 10 내지 20의 장쇄 알킬기를 포함한다. R¹⁵의 알킬기는 R¹⁴의 경우와 같이, 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용될 수 있다.
- [0113] (메트)아크릴산 에스테르계 고분자의 분자사슬은 실질적으로 식(10) 및 식(11)의 모노머 단위에 의하여 정의되며, 여기서의 「실질적으로」란 공중합 체내에 존재하는 식(10) 및 식(11)의 모노머 단위의 총량이 50 중량%를 넘는 것을 의미한다. 식(10) 및 식(11)의 모노머 단위의 합계는 바람직하게는 70 중량% 이상이다.
- [0114] 공중합체 내의 식(10)의 모노머 단위 및 식(11)의 모노머 단위의 비율은 중량비로 95 : 5 내지 40 : 60이 바람직하며, 90 : 10 내지 60 : 40이 더욱 바람직하다.
- [0115] 공중합체에 포함될 수 있는 식(10) 및 식(11) 이외의 모노머 단위는, 예를 들어 아크릴산 및 메타크릴산 등의 아크릴산; 아크릴 아마이드, 메타크릴 아마이드, N-메틸올 아크릴 아마이드 및 N-메틸올 메타크릴 아마이드 등의 아마이드기, 글리시딜 아크릴산 및 글리시딜 메타크릴산 등의 에폭시기, 디에틸 아미노 에틸 아크릴레이트, 디에틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, 아미노 에틸 비닐 에테르 등의 아미노기를 포함한 모노머; 및 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸 스티렌, 알킬 비닐 에테르, 염화 비닐, 초산비닐, 프로피온산 비닐 및 에틸렌 등의 기타 모노머 단위를 포함한다.
- [0116] 반응성 규소기를 포함하는 포화 탄화 수소계 고분자와 반응성 규소기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자를 블랜드인 유기 고분자의 몇몇의 예로는 특개평 1-168764호 및 특개평 2000-186176호 공보 등에 개시되지만, 특별히 이들로 한정되지 않는다.
- [0117] 나아가, 반응성 규소 작용기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 고분자와의 블랜드로써 제조되는 유기 고분자의 제조법은 또한, 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자의 존재 하에서의 (메트)아크릴산 에스테르계 모노머의 중합에 의하여 방법을 생산될 수 있다. 이러한 제조법은 특개소 59-78223호, 특개소 59-168014호, 특개소 60-228516호, 특개소 60-228517호 등의 각 공보에 구체적으로 개시되지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0118] 한편, 유기 고분자는 주쇄 골격 내에, 본 발명의 효과를 크게 해치지 않는 범위에서 우레탄 결합 성분 등의 기타 성분을 포함할 수 있다.
- [0119] 우레탄 결합-포함 성분은 특히 한정되지 않지만, 이소시아네이트기와 활성 수소기와의 반응에 의해 생성되는 군(이하, 아마이드 세그먼트(segment))들을 포함한다.
- [0120] 상기 아마이드 세그먼트(segment)는 일반식(12),
- [0121] $-NR^{16}-C(=O)-$ (12);
- [0122] (상기 식에서 R¹⁶은 수소 원자 또는 일가 유기기(monovalent organic group)이며, 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환의 일가 탄화수소기이며, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1에서 8의 치환 또는 비치환의 일가 탄화수소기)
- [0123] 에 의하여 나타내는 군이다.

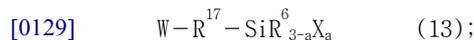
[0124] 상기 아미드 세그먼트(segment)는 구체적으로는 이소시아네이트기 및 수산기와의 반응에 의해 생성되는 우레탄기; 이소시아네이트기 및 아미노기와의 반응에 의해 생성되는 요소기; 이소시아네이트기 및 메르캅토기와의 반응에 의해 생성되는 티오우레탄기(thiourethane group) 등을 포함한다. 본 발명에서는 또한 상기 우레탄기, 요소기 또는 티오우레탄기 내의 활성 수소가 이소시아네이트기와 반응하여 형성되는 군을 포함하는 일반식(12)의 군을 포함한다.

[0125] 아미드 세그먼트(segment)와 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자의 공업적으로 용이한 제조법의 예들은, 말단에 활성 수소 함유기를 가지는 유기 고분자와 과잉의 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리우레탄계 주쇄사슬의 말단에 이소시아네이트기를 가지는 고분자를 생성; 및 이후 또는 동시에 이소시아네이트기의 전부 또는 일부에 일반식(13),



[0127] (상기 식에서 R^6 , X 및 a 는 상기 언급된바와 같이 정의; R^{17} 은 이가 유기기(divalent organic group)이며, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환의 이가 탄화수소기; W 는 수산기, 카르보키실기, 메르캅토기 및 아미노기(1급 또는 2급)로부터 선택된 활성 수소 함유기)

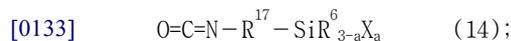
[0128] 에 의하여 나타내는 규소 화합물의 W 기를 반응시키는 방법에 의해 제조되는 것을 포함한다. 본 제조법과 관련된 유기 고분자의 종래 제조법은 특소공 46-12154호(미국 특허 3632557호), 특개소 58-109529호(미국 특허 4374237호), 특개소 62-13430호(미국 특허 4645816호), 특개평 8-53528호(EP0676403), 특개평 10-204144호(EP0831108), 특표 2003-508561(미국 특허 6197912호), 특개평 6-211879호(미국 특허 5364955호), 특개평 10-53637호(미국 특허 5756751호), 특개평 11-100427호, 특개 2000-169544호, 특개 2000-169545호, 특개 2002-212415호, 특허 제 3313360호, 미국 특허 4067844호, 미국 특허 3711445호, 특개 2001-아미드 세그먼트(segment)와 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자의 공업적으로 용이한 제조법의 예들은, 말단에 활성 수소 함유기를 가지는 유기 고분자와 과잉의 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜 폴리우레탄계 주쇄사슬의 말단에 이소시아네이트기를 가지는 고분자를 생성; 및 이후 또는 동시에 이소시아네이트기의 전부 또는 일부에 일반식(13),



[0130] (상기 식에서 R^6 , X 및 a 는 상기 언급된 바와 같이 정의; R^{17} 은 이가 유기기(divalent organic group)이며, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 20의 치환 또는 비치환의 이가 탄화수소기; W 는 수산기, 카르보키실기, 메르캅토기 및 아미노기(1급 또는 2급)로부터 선택된 활성 수소 함유기)

[0131] 에 의하여 나타내는 규소 화합물의 W 기를 반응시키는 방법에 의해 제조되는 것을 포함한다. 본 제조법과 관련된 유기 고분자의 종래 제조법은 특소공 46-12154호(미국 특허 3632557호), 특개소 58-109529호(미국 특허 4374237호), 특개소 62-13430호(미국 특허 4645816호), 특개평 8-53528호(EP0676403), 특개평 10-204144호(EP0831108), 특표 2003-508561(미국 특허 6197912호), 특개평 6-211879호(미국 특허 5364955호), 특개평 10-53637호(미국 특허 5756751호), 특개평 11-100427호, 특개 2000-169544호, 특개 2000-169545호, 특개 2002-212415호, 특허 제 3313360호, 미국 특허 4067844호, 미국 특허 3711445호, 특개 2001-323040호 등을 포함한다.

[0132] 또한 말단에 활성 수소 함유기를 가지는 유기 고분자에 일반식(14),



[0134] (상기식에서 R^6 , R^{17} , X 및 a 는 상기 언급된 바와 같이 정의)

[0135] 에 의하여 나타내는 반응성 규소기 함유 이소시아네이트 화합물에 의하여 생성되는 유기 고분자의 제조에 대해 서도 언급될 수 있다. 본 제조법과 관련된 유기 고분자의 종래 제조법의 예로는 특개평 11-279249호(미국 특허 5990257호), 특개 2000-119365호(미국 특허 6046270호), 특개소 58-29818호(미국 특허 4345053호), 특개평 3

- 47825호(미국 특허 5068304호), 특개평 11-60724호, 특개 2002-155145호, 특개 2002-249538호, W003/018658, W003/059981 등을 포함한다.

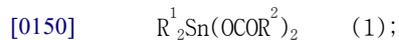
- [0136] 말단에 활성 수소 함유기를 가지는 유기 고분자의 예로써는 말단에 수산기를 가지는 옥시 알킬렌 고분자(폴리에테르 폴리올), 폴리 아크릴 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 말단에 수산기를 가지는 포화 탄화 수소계 고분자(폴리오레핀(polyolefin) 폴리올), 폴리티올 화합물 및 폴리아민 화합물 등을 포함한다. 특히 폴리 에테르 폴리올, 폴리 아크릴 폴리올 및 폴리오레핀(polyolefin) 폴리올은 획득되는 유기 고분자의 유리 전이 온도(glass transition temperature)가 비교적 낮으며, 획득되는 경화물의 내한성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 특히, 폴리 에테르 폴리올은 획득되는 유기 고분자의 점도가 낮아 작업성이 양호하며, 심부 경화성 및 접착성이 양호하기 때문에 특히 바람직하다. 상기 언급된 폴리 아크릴릭 폴리올 및 포화 탄화 수소계 고분자는 획득되는 유기 고분자의 경화물의 내후성 및 내열성이 양호하기 때문에 바람직하다.
- [0137] 말단에 수산기를 가지는 유기 고분자와 일반식(14)에 의해 나타내는 반응성 규소기 함유 이소시아네이트 화합물과의 반응에 의해 얻을 수 있는 일반식(15),
- [0138] $-O-C(=O)-NH-R^{17}-SiR^{6}_{3-a}X_a$ (15);
- [0139] (상기 식에서 식중 R^6 , R^{17} , X 및 a 는 상기 언급한바 대로 정의)
- [0140] 에 의해 나타내는 군을 주쇄 사슬의 말단에 포함하는 유기 고분자는, 본 발명의 (B) 성분과 조합될 경우 경화성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 일반식(15)의 a 가 3의 경우, 획득되는 경화성 조성물은 경화성과 복원성이 특별히 뛰어나기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0141] 상기 $-R^{17}-$ 의 구체적인 예로는 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 등을 포함하며, 입수성의 면에서 $-CH_2CH_2CH_2-$ 가 더욱 바람직하다.
- [0142] 폴리 에테르 폴리올에 있어서, 그 어떠한 제조 방법에 의해 제조된 폴리에테르 폴리올들이 사용될 수 있으며, 모든 분자들에 평균적으로 분자 말단 당 적어도 0.7개의 수산기를 말단에 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로, 종래 알칼리 금속 촉매를 사용해 제조한 옥시 알킬렌 고분자 및 복합 금속 시안 복합체나 또는 세슘의 존재 하에서 적어도 2개의 수산기를 포함하는 폴리 히드록시 화합물 등의 개시제와 알킬렌 옥시드를 반응시켜 제조되는 옥시 알킬렌 고분자 등을 포함한다.
- [0143] 상기의 각 중합법 중, 복합 금속 시안 복합체를 사용하는 중합법은 보다 저불포화도를 갖고, Mw/Mn가 좁으며, 보다 저점도인 한편, 고내산성(high acid resistance), 고내후성(high weather resistance)의 옥시 알킬렌 고분자를 획득할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0144] 폴리 아크릴 폴리올의 예로는 (메트)아크릴산 알킬 에스테르(공) 고분자의 골격을 갖으며, 분자 내에 히드록실기를 포함하는 폴리올을 포함한다. 고분자는 분자량 분포가 좁고, 점도가 낮은 고분자의 조제를 가능하게 하기 때문에, 바람직하게는 리빙 라디칼 중합, 더욱 바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합에 의해 합성되는 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는, 톨루엔(톨리렌(tolylene)) 디이소시아네이트, 디페닐 메탄 디이소시아네이트 및 크실렌 디이소시아네이트 등의 방향족계 폴리이소시아네이트; 및 이소포론 디이소시아네이트 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 지방족계 폴리이소시아네이트 등을 포함한다.

[0146] 상기 일반식(13)의 구조 화합물은 특히 한정되지 않지만, 구체적인 예로는, γ -아미노프로필트리메톡시시란, N-(β -아미노 에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시시란, γ -(N-페닐) 아미노프로필트리메톡시시란, N-에틸아미노이소부틸트리메톡시시란, N-시클로헥실아미노메틸트리에톡시시란, N-시클로헥실아미노메틸다에톡시메틸시란 및 N-페닐아미노메틸트리메톡시시란 등의 아미노기 함유 시란류; γ -히드로시프로필트리메톡시시란 등의 히드록시기 함유 시란류; γ -메르캅토프로필트리메톡시시란 등의 메르캅토기 함유 시란류; 등을 포함한다. 또한, 특개평 6-211879호(미국 특허 5364955호), 특개평 10-53637호(미국 특허 5756751호), 특개평 10-204144호(EP0831108), 특개 2000-169544호 및 특개 2000-169545호에 기재된 각종의 α, β -불포화 카르보닐 화합물과 1급 아미노기 함유 시란으로부터 유도된 Michael 부가 반응물(Michael addition) 및 다양한 (메타)아크릴로 일기 함유 시란과 1급 아미노기 함유 화합물로부터 유도된 Michael 부가 반응물이 일반식(13)의 구조 화합물로서 사용될 수 있다.

[0147] 일반식(14)의 반응성 구조기함유 이소시아네이트 화합물로서는 특히 한정되지 않지만, 구체적으로 예시하면 (자), γ -트리메톡시 시릴 프로필 이소시아네이트, γ -트리에톡시 시릴 프로필 이소시아네이트, γ -메틸 디메톡시 시릴 프로필 이소시아네이트, γ -메틸다에톡시시릴프로필 이소시아네이트, 트리메톡시 시릴 메틸 이소시아네이트, 트리에톡시 메틸 시릴 메틸 이소시아네이트, 디메톡시 메틸 시릴 메틸 이소시아네이트 및 디에톡시 메틸시릴메틸 이소시아네이트등을 포함한다. 특개 2000-119365호(미국 특허 6046270호)에 기재된 바와 같이, 일반식(13)의 구조 화합물과 과잉의 전기 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜 획득되는 화합물 또한 일반식(14)의 반응성 구조기함유 이소시아네이트 화합물로서 사용될 수 있다.

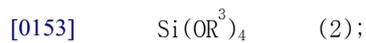
[0148] 본 발명의 (A) 성분인 유기 고분자의 주쇄 골격 내에 아미드 세그먼트(segment)가 많으면 유기 고분자의 점도가 높아져, 작업성이 나쁜 조성물이 되는 경우가 있다. 한편, (A) 성분의 주쇄골격 내에 아미드 세그먼트(segment)에 의해 본 발명의 조성물의 경화성이 향상되는 경향이 있다. 따라서, (A) 성분의 주쇄골격 내에 아미드 세그먼트(segment)를 포함한 경우, 아미드 세그먼트(segment)는 분자 당 평균적으로 1 내지 10개가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 7개, 특히 바람직하게는 2 내지 5개이다. 1개보다 적을 시, 경화성이 충분하지 않는 경우가 있으며, 10개보다 클 시, 유기 고분자가 고점도가 되어 작업성이 나쁜 조성물이 되는 경우가 있다.

[0149] 본 발명에 사용하는 실라놀 축합 촉매(B)은, 일반식(1),



[0151] (상기 식에서 2개의 R^1 는 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 1가 탄화수소기이며, 2개의 R^2 는 각각 탄소 원자수 1 내지 17의 1가 탄화수소기)

[0152] 에 의해 나타내는 디알킬주석 디카르복실레이트와, 일반식(2),



[0154] (상기 식에서 4개의 R^3 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기)

[0155] 에 의해서 나타내는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 반응 생성물의 1종 또는 2종 이상이 바람직하게 사용된다. (B) 성분은 (A) 성분으로써 유기 고분자에 포함되는 구조 원자에 결합된 수산기 또는 가수분해성기가 실록산 결합을 형성하는 것을 가능하게 하는 촉매로서 작용한다.

[0156] 일반식(1)의 R^1 의 탄화수소기의 예로는, 아틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸 헥실기, 노닐기, 디실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라 디실기, 펜타데실기, 헥사 디실기, 헵타데실기, 페닐기, 토릴기 및 시클로 헥실기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기 및 미치환 또는 치환 아릴기 등을 포함한다. R^1 의 탄화수소기의 탄소수는 5 내지 17인 것이 필수적이며, 바람직하게는 6 내지 12, 더욱 바람직하게는 7 내지 10, 특히 바람직하게

는 8이다. 더 많은 탄소수를 갖는, 보다 부피 큰 탄화수소기는 복원성 향상 효과가 크고, 탄소수가 5를 이하이면 양호한 복원성을 얻을 수 있기 어려워진다. 단, 탄소수가 17 이하이면 양호한 경화성을 얻을 수 있기 어려워지는 경향이 있어, 디알킬주석 디카르복실레이트의 결정성이 높아져, 취급하기 어려워지는 경향이 있다. 또한, 탄소수가 17 이하이면, (B) 성분의 결정성이 높아져 (A) 성분과의 용화성이 저하되거나 점도가 높아져, 본 발명의 경화성 조성물의 경화성이나 작업성이 저하되는 경향이 있다.

[0157] 일반식(1)의 R^2 의 탄화수소기의 예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸 헥실기, 노닐기, 디실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라 디실기, 펜타데실기, 헥사 디실기, 헵타데실기, 페닐기, 토릴기 및 시클로 헥실기 등의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기 및 미치환 또는 치환 아릴기등을 포함한다. R^2 의 탄화수소기의 탄소수는 1 내지 17인 것이 필수이며, 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4, 그보다 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 1이다. 탄소수가 낮은 탄화수소기는 부생성물인 카르복실산 에스테르(R^2COOR^3)의 비점이 낮아져, 분리 및 제거가 용이해진다. 한편, 탄소수가 17 이하이면, 디알킬주석 디카르복실레이트의 결정성이 높아져, 취급하기 어려워지는 경향이 있다.

[0158] 일반식(1)에 의해 나타내는 디알킬주석 디카르복실레이트의 구체적인 예로는, 디옥틸주석 디아세테이트, 디옥틸주석 디부틸레이트, 디옥틸주석 디옥틸레이트, 디옥틸주석 디-2-에틸헥사노에이트, 디옥틸주석 디라우레이트, 디라우릴주석 디아세테이트, 디라우릴주석 디부틸레이트, 디라우릴주석 디옥틸레이트, 디라우릴주석 디-2-에틸헥사노에이트 및 디라우릴주석 디라우레이트 등을 포함한다. 이 중, 생성한 카르복산에스테르의 제거가 용이한 면에서, 디옥틸주석 디아세테이트, 디옥틸주석 디부틸레이트, 디라우릴주석 디아세테이트 및 디라우릴주석 디부틸레이트가 바람직하며, 나아가, 입수성 면에서, 디옥틸주석 디아세테이트 및 디옥틸주석 디부틸레이트가 더욱 바람직하며, 디옥틸주석 디아세테이트가 특히 바람직하다.

[0159] 일반식(2)의 R^3 의 탄화수소기의 예로는, 메틸기 또는 에틸기를 포함한다. R^3 의 탄화수소기의 탄소수는 1 또는 2인 것이 필수이며, 바람직하게는 2이다. R^3 의 탄소수가 2 이하인 경우, 양호한 내수 접촉성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 또한, R^3 의 탄소수가 1인 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물은 독성이 높은 경향을 나타내며, 양호한 복원성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 따라서, R^3 의 탄소수는 2가 가장 바람직하다.

[0160] 일반식(2)에 의해 나타내는 테트라알콕시시란 및/또는 부분적 가수분해 축합물의 구체적인 예로는, 테트라메톡시시란, 테트라에톡시시란, 트리메톡시에톡시시란, 디메톡시에톡시시란 및 메톡시트리에톡시시란 등의 테트라알콕시시란 또는 부분적 가수분해 축합물 등을 포함한다. 이 중, 테트라에톡시시란 및 테트라에톡시시란의 부분 가수분해 축합물이 바람직하고, 테트라에톡시시란이 더욱 바람직하다.

[0161] 디알킬주석 디카르복실레이트와 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물과의 반응 생성물인 디알킬주석 디실리케이트 화합물은, 일반식(1)에서 나타나는 디알킬주석 디카르복실레이트와 일반식(2)에서 나타나는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물을 바람직하게는 50 내지 150°C, 특히 바람직하게는 100 내지 130°C으로, 바람직하게는 약 0.1 내지 5시간, 특히 바람직하게는 약 1 내지 3시간 반응시켜 생성한 후, 감압 하에서 생성된 카르복실레이트 에스테르를 제거함으로써 획득할 수 있다. 반응비는 카르복시실기 1 당량에 대해서, 알콕시기 1 당량 이상의 반응비로 반응시켜 카르복시실기를 완전히 소실시키는 것이 바람직하다. 잔류 카르복시실기는 촉매 활성을 저하시킨다. 상기 반응은 용매의 존재 또는 부존재 하에서 수행될 수 있지만, 일반적으로 용매의 부존재 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0162] 결과 반응 생성물의 구조는 디알킬주석 디카르복실레이트와 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축

합물 및 기타 조건들의 비율 등에 의존하지만, 바람직한 반응 생성물은 일반식(1)에 의해 나타내는 디알킬주석 디카르복실레이트 1 몰에 대해, 일반식(2)에 의해 나타내는 테트라알콕시시란을 2 몰 이상, 바람직하게는 2 내지 6 몰을 반응시키는 것에 의해 획득되는 하기 일반식(4),



[0164] (상기 식에서 2개의 R^1 은 각각 탄소 원자수 5 내지 17의 1가 탄화수소기이며, 6개의 R^3 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기)

[0165] 에 의해 나타내는 알킬주석 디실리케이트 화합물이다.

[0166] 일반식(4)의 R^1 및 R^3 의 구체적인 예로는 전술의 탄화수소기를 포함한다.

[0167] 또 본 발명의 반응 생성물은 종래의 큰 부피의 알킬기를 가지는 디알킬주석 화합물에 비해 촉매 활성이 매우 높지만, 촉매의 안정성 및 취급의 용이함의 면에서 일반식(2)에 의해 나타내는 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물을 혼합해 사용하는 것이 바람직하며, 그 혼합비는 양자의 합계량을 100 중량부로 할 때, 반응 생성물 99 내지 1 중량부에 대해서 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물 1 내지 99 중량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 반응 생성물 90 내지 50 중량부에 대해서 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물 10 내지 50 중량부이다. 이러한 혼합물은 반응 생성물과 합성 후, 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물을 혼합하여 획득 또는 디알킬주석 옥시디카르복실레이트와 과잉의 테트라알콕시시란 및/또는 이의 부분적 가수분해 축합물의 반응에 의해도 획득 할 수 있다.

[0168] (B) 성분인 실라놀 축합 촉매의 혼합 비율은 (A) 성분인 반응성 규소기 함유 유기 고분자 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부가 바람직하고, 0.2 내지 5 중량부가 더욱 바람직하고, 0.5 내지 4 중량부가 보다 바람직하며, 1 내지 3 중량부가 특히 바람직하다. (B) 성분의 배합량이 범위 이하일 경우, 경화 속도가 늦어지는 일이 있다. 한편, (B) 성분의 배합량이 범위 이상일 경우, 가사시간이 너무 짧아져 작업성이 나빠지거나 경화물의 복원율이 저하될 수 있다.

[0169] 본 발명에서 (B) 성분의 실라놀 축합 촉매로써 디알킬주석계 화합물을 사용할 수 있으며, 본 발명의 효과를 저하시키지 않는 정도로 기타 경화 촉매를 병용 할 수 있다. 구체적인 예로는, 테트라 부틸 티타네이트, 테트라 프로필 티타네이트, 티탄 테트라키스(아세틸아세트나트), 및 비스(아세틸아세트나트) 디이소프로폭시탄 등의 티탄 화합물; 알루미늄 트리스(아세틸아세트나트), 알루미늄 트리스(에틸아세트아세테이트), 디이소프로폭시 알루미늄에틸아세트아세테이트 등의 유기 알루미늄 화합물류; 지르코늄 테트라키스(아세틸아세트나트) 등의 지르코늄 화합물류; 2-에틸 헥산산 주석, 2-에틸 헥산산비스머스, 2-에틸 헥산산 티탄, 2-에틸 헥산산 지르코늄, 2-에틸 헥산산철, 네오 데칸산 주석(tin neodecanoate), 네오 데칸산 비스머스, 네오 데칸산철, 네오 데칸산티탄, 네오 데칸산 지르코늄 등의 다양한 카르복실산 금속 염류; 2-에틸 헥산산, 네오 데칸산 등의 다양한 카르복실산류; 라우릴 아민, 스테아릴 아민, 디옥틸 아민, 올레일아민, 트리에틸렌테트라민, 3-라우릴 옥시프로필 아민, 3-디에틸 아미노 프로필 아민, 헥사메틸렌디아민, 구아니딘, 2,4,6-트리스(디메틸 아미노 메틸)페놀, N-메틸모르폴린, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,8-디아자비스클로(5,4,0)운데센-7(DBU), 1,5-디아자비스클로(4,3,0)노넨-5(DBN) 등의 다양한 질소 원자 함유 화합물류를 포함한다.

[0170] 본 발명에서는 (C) 성분으로서 $-NH_2$ 기 및 일반식(3),



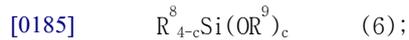
[0172] (상기 식에서 3-b개의 R^4 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 탄화수소기이며, b개의 R^5 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이며 b는 1, 2, 3)

- [0173] 에 의해 나타내는 군을 가지는 아미노시란 커플링제를 사용한다. 아미노시란 커플링제는 본 발명의 (B) 성분과 조합하며 (B) 성분의 촉매 작용을 가속해 높은 실용성의 양호한 경화성을 달성할 수 있으며, 접착성을 향상하는 효과를 가진다.
- [0174] 일반식(3)에 있어서의 R^4 의 구체적인 예로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 시클로 헥실기 등의 시클로 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 및 벤질기 등의 아랄킬기 등을 포함한다. 이 중, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0175] 일반식(3)의 R^5 의 탄화수소기로는 메틸기 또는 에틸기를 포함한다. R^5 의 탄화수소기의 탄소수는 1 또는 2인 것이 필수이며, 경화성의 면에서는 바람직하게는 탄소수 1의 메틸기이다. R^5 의 탄소수가 2 이상일 경우, 본 발명의 경화성 조성물의 경화성이 저장 후 저하되는 경향이 있다.
- [0176] 일반식(3)의 b의 값은 1, 2 또는 3이며, 경화물의 복원성의 면에서 2 또는 3이 바람직하고, 3이 더욱 바람직하다. b의 값이 3인 아미노시란 커플링제(C1)는 경화물의 복원성을 비교적 높게 유지하면서, 접착성을 현저하게 향상한다. 그에 반해, b의 값이 1 또는 2인 아미노시란 커플링제(C2)를 다량으로 첨가할 시 경화물의 복원성이 현저하게 저하된다. 따라서, 본 발명에서는, 일반식(3)의 b가 3인 아미노시란 커플링제(C1)의 사용량이 1 내지 10 중량부이며, 일반식(3)의 b가 1 또는 2인 아미노시란 커플링제(C2)의 사용량이 1 중량부 미만인 것이 필수이다.
- [0177] (A) 성분의 일반식(5)의 R^7 와 (C) 성분의 일반식(3)의 R^5 가 동일한 군인 경우, 본 발명의 경화성 조성물의 저장 후 경화성 저하가 적기 때문에 바람직하다.
- [0178] 본 발명의 경화성 조성물에 첨가되는 아미노시란 커플링제의 효과는 각종 피복합체, 즉, 유리, 알루미늄, 스텐레스, 아연, 동 및 모르타르 등의 무기기재 및 염화비닐, 아크릴, 폴리에스텔, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리카보네이트(polycarbonate) 등의 유기기재에 사용했을 경우, 논프라이머 조건(non-primer conditions) 또는 프라이어 처리 조건(primer-treatment condition) 하에서 현저한 접착성 향상 효과를 나타낸다. 논프라이머 조건 하에서 사용했을 경우, 다양한 피복합체에 대한 접착성을 향상하는 효과가 특히 현저하다.
- [0179] 일반식(3)의 b가 3인 1급 아미노기를 가지는 시란 커플링제(C1)의 구체적인 예로는, γ -아미노프로필트리메톡시시란, γ -아미노프로필트리에톡시시란, γ -(2-아미노 에틸)아미노프로필트리메톡시시란, γ -(2-아미노 에틸)아미노프로필트리에톡시시란 및 γ -(6-아미노 헥실)아미노프로필트리메톡시시란 등을 포함한다.
- [0180] 일반식(3)의 b가 1 또는 2인 1급 아미노기를 가지는 시란 커플링제(C2)의 구체적인 예로는, γ -아미노프로필메틸디메톡시시란, γ -아미노프로필메틸디에톡시시란, γ -(2-아미노 에틸)아미노프로필메틸디메톡시시란, γ -(2-아미노 에틸)아미노프로필메틸디에톡시시란 및 γ -(6-아미노 헥실)아미노프로필메틸디메톡시시란 등을 포함한다.
- [0181] (C1) 성분의 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 1 내지 10 중량부인 것이 필수이지만, 바람직하게는 1.5 내지 7 중량부이며, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 중량부이고, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4 중량부이다. (C1) 성분의 혼합량이 이 범위 이하일 시, 접착성이나 경화성 향상 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. (C1) 성분의 배합량이 이 범위 이상일 시, 연성 특성이나 심부 경화성이 저하하는 경향이 있다.
- [0182] (C2) 성분의 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 1 중량부 미만인 것이 필수이지만, 바람직하게는

0.5 중량부 미만이며, 더욱 바람직하게는 0.3 중량부 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량부 미만이며, 가장 바람직하게는 (C2) 성분을 함유 하지 않는 것이다. (C2) 성분의 배합량이 이 범위 이상이면, 복원성이 저하하는 경향이 있다.

[0183] 본 발명에서 (C) 성분으로써 1급 아미노기 함유 시란 커플링제를 사용할 수 있으며, 본 발명의 효과를 저하시키지 않는 정도로 기타 아미노 함유 시란 커플링제를 병용 할 수도 있다. 구체적인 예로서는, 3-(N-에틸아미노)-2-메틸프로필트리메톡시시란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시시란, N-벤질- γ -아미노프로필트리메톡시시란, N-비닐 벤질- γ -아미노프로필트리에톡시시란, N, N'-나사 [3-(트리메톡시 시릴) 프로필] 에틸렌 디아민, N-시클로헥실아미노메틸트리에톡시시란, N-시클로헥실아미노메틸지에트키시메틸이시란 및 N-페닐아미노메틸트리메톡시시란 등을 포함한다.

[0184] 본 발명에서는 (D) 성분으로 일반식(6),



[0186] (상기 식에서 4-c개의 R^8 는 각각 탄소 원자수 1 또는 20의 아미노기 이외의 치환기를 가지는 탄화수소기 또는 무치환의 탄화수소기이다. c개의 R^9 는 각각 탄소 원자수 1 또는 2의 탄화수소기이다. c는 1, 2, 3 또는 4이다.)

[0187] 에 의해서 나타내는 규소 화합물을 필요에 따라서 사용될 수 있다. 이 규소 화합물은 아미노기를 가지지 않는 시란커플링제며, 본 발명의 경화성 조성물의 일액 저장 안정성을 확보하는 탈수제로서 작용하거나 경화물 특성 및 복원성을 향상하는 특성 조정제로서 작용한다.

[0188] 일반식(6)에 내 R^8 의 구체적인 예로서는, 예를 들어 메틸기 및 에틸기 등의 알킬기, 비닐기 등의 알케닐기, 시클로 헥실기 등의 시클로 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 및 벤질기 등의 아랄킬기 등을 포함한다. 이 중, 메틸기 및 비닐기가 특히 바람직하다.

[0189] 일반식(6)의 R^9 의 탄화수소기의 예로는, 메틸기 또는 에틸기를 들 수 있다. R^9 의 탄화수소기의 탄소수는 1 또는 2인 것이 필수이며, 경화성 면에서 바람직하게는 탄소수 1의 메틸기이다. R^9 의 탄소수가 2 이상일 경우, 본 발명의 경화성 조성물의 경화성은 저장 후로 저하되는 경향이 있다.

[0190] 일반식(6)의 c의 값은 1, 2, 3 또는 4이며, 경화물의 복원성의 면에서 2, 3, 또는 4가 바람직하며, 3 또는 4가 더욱 바람직하고, 4가 특히 바람직하다. c의 값이 3 또는 4인 규소 화합물(D1)은 경화물의 복원성이 비교적 높게 유지되며, 탈수제 또는 특성 조정제로써 유효하게 기능한다. 반대로, c의 값이 1 또는 2인 규소 화합물(D2)을 다량으로 첨가하면 경화물의 복원이 현저하게 저하된다. 따라서, 본 발명으로 (D) 성분을 사용하는 경우, 일반식(6)의 c가 3 또는 4인 규소 화합물(D1)의 사용량은 1 내지 10 중량부이며, 일반식(6)의 c가 1 또는 2인 규소 화합물(D2)의 사용량은 1 중량부 미만인 것이 바람직하다.

[0191] (A) 성분을 위한 일반식(5)의 R^7 , (C) 성분을 위한 일반식(3)의 R^5 및 (D) 성분을 위한 일반식(6)의 R^9 가 동일한 군인 경우, 본 발명의 경화성 조성물은 저장 후 경화성 저하가 적기 때문에 바람직하다.

[0192] 일반식(6)의 c가 3 또는 4인 규소 화합물(D1)의 구체적인 예로는, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시시란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시시란, 트리메톡시 시릴 메틸 이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 시란류; N-(1,3-디메틸부틸리렌)-3-(트리에톡시 시릴)-1-프로판 아민 등의 케티마인형 시란류; γ -메르캅토프로필트리메톡시시란, γ -메르캅토프로필트리에톡시시란 등의 메르캅토기 함유 시란류; γ -글리시독시프

로필트리메톡시시란, γ -글리시독시프로필트리메톡시시란, β -(3,4-엠펙시 시클로 헥실) 에틸트리메톡시시란, β -(3, 4-엠펙시 시클로 헥실) 에틸트리메톡시시란 등의 에폭시기 함유 시란류; 비닐트리메톡시시란, 비닐트리에톡시시란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시시란, γ -아크릴로일옥시프로필트리에톡시시란 등의 비닐형 불포화기 함유 시란류; 테트라테트라에톡시시란 및 테트라메톡시시란 등의 테트라알콕시시란 및 부분적 가수분해 축합물 등의 실리케이트류; γ -클로로프로필트리메톡시시란 등의 할로겐 함유 시란류; 트리스(트리메톡시 시릴) 이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트시란류 등을 포함한다.

[0193] 일반식(6)의 c가 1 또는 2인 규소 화합물(D2)의 구체적인 예로서는, γ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시시란, γ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시시란, 디메톡시 메틸 시릴 메틸 이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 시란류; N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(메틸 디메톡시 시릴)-1-프로판 아민 등의 케타마인형 시란류; γ -메르캅토프로필메틸디메톡시시란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시시란 등의 메르캅토기 함유 시란류; γ -글리시독시프로필메틸디메톡시시란, β -(3,4-엠펙시 시클로 헥실) 에틸메틸디메톡시시란 등의 에폭시기 함유 시란류; 비닐메틸디메톡시시란, γ -메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시시란 등의 비닐형 불포화기 함유 시란류; γ -클로로프로필메틸디메톡시시란 등의 할로겐 함유 시란류; 트리스(메틸 디메톡시 시릴) 이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트시란류 등을 포함한다.

[0194] (D1) 성분의 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 7 중량부이고, 보다 바람직하게는 2 내지 4 중량부이다. (D1) 성분의 배합량이 이 범위 이하일 시, 특성 개량 효과나 저장 안정성이 충분하지 않은 경우가 있다. (D1) 성분의 배합량이 이 범위를 이상일 시, 연성 특성 및 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다.

[0195] (D2) 성분의 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 1 중량부 미만인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5 중량부 미만이며, 보다 바람직하게는 0.3 중량부 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량부 미만이며, 가장 바람직하게는(D2) 성분을 포함하지 않는 것이다. (D2) 성분의 배합량이 이 범위 이상일 시, 복원성은 저하되는 경향이 있다.

[0196] <경화성 조성물>

[0197] 본 발명의 경화성 조성물로는 희망 특성에 따라 각종의 첨가제가 첨가될 수 있다.

[0198] <충전재>

[0199] 본 발명의 조성물은 충전재를 첨가할 수 있다. 충전재로는 흠드(fumed) 실리카, 침강성 실리카, 결정성 실리카, 용해 실리카, 백운석, 무수 규산, 함수 규산 및 카본 블랙 등의 보강성 충전재; 중질 탄산칼슘, 아교질 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 규조암, 소성 진흙, 진흙, 활석, 산화 티탄, 벤토나이트, 유기 벤토나이트, 산화 제2철, 알루미늄 미분말, 플린트 분말(flint powder), 산화 아연, 황성 아연화, 시라스 별룬(shirasu balloon), 유리 마이크로 별룬, 페놀 수지 또는 염화 비닐리덴 수지의 유기 마이크로 별룬, PVC 분말, PMMA 분말 등 수지 분말과 같은 충전재; 및 석면, 유리 섬유 및 필라멘트(filament)와 같은 섬유장 충전재 등을 포함한다. 충전재를 사용하는 경우, 그 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 1 또는 250 중량부, 바람직하게는 10 내지 200 중량부이다.

[0200] 충전재는 특개 2001-181532호 공보에 기재되어 있듯이, 산화칼슘 등의 탈수제와 균일하게 혼합된 후, 기밀성 소재로 구성된 봉투에 봉입해, 적당 시간 방치함으로써 미리 탈수 건조하는 것이 가능하다. 이 저수분량 충전재의 사용은, 특히 일액형 조성물로 하는 경우 저장 안정성을 개량할 수가 있다.

[0201] 투명성이 높은 조성물을 얻는 경우, 특개평 11-302527호 공보에 기재되어 있듯이, 메타크릴산 메틸 등의 고분

자를 원료로 한 고분자 분체 및 비정질 실리카 등을 충전재로 사용할 수 있다. 특개 2000-38560호 공보에 기재되어 있듯이, 그 표면에 소수기가 결합한 이산화 규소 미분말인 소수성 실리카 등을 충전재로서 사용하는 것으로써 투명성이 높은 조성물을 얻을 수 있다. 이산화 규소 미분말의 표면 상에는 일반적으로 실라놀기(-SiOH)이 존재하며, 소수성 실리카는 본 실라놀 기와 유기 규소 할로젠화물 및 알코올류 등을 반응시킴으로써, -SiO-소수기를 생성시켜 획득한 것이다. 구체적으로 소수성 실리카는 이산화 규소 미분말의 표면에 존재하는 실라놀 기를 디메틸 실록산, 헥사메틸디실라잔, 디메틸디클로로시란, 트리메톡시옥틸시란 및 트리메틸시란 등을 반응 결합시킨 것이다. 표면이 실라놀기(-SiOH)로 형성되어있는 이산화 규소 미분말은 친수성 실리카 미분말로 불린다.

[0202] 이러한 충전재의 사용에 의해 강도의 높은 경화물을 얻기 위한 경우, 주로 흙드 실리카, 침강성 실리카, 결정성 실리카, 용해 실리카, 백운석, 무수 규산, 함수 규산 및 카본 블랙, 아교질 탄산칼슘, 소성 진흙, 진흙, 및 활성 아연화 등에서 선택되는 보강성의 충전재가 바람직하고, 경제성과 보강 효과의 면에서는 아교질 탄산칼슘이 더욱 바람직하다. 상기 보강성 충전재는 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자 (A) 100 중량부에 대해, 1 내지 300 중량부, 바람직하게는 5 내지 250 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 200 중량부, 특히 바람직하게는 50 내지 150 중량부의 범위에서 사용된다면 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 저강도, 저연성성 경화물을 획득하고 싶은 경우, 주로 산화 티탄, 중질 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 활석, 산화 제2철, 산화 아연, 및 시라수 벌룬 (shirasu balloon) 등으로부터 선택되는 충전재가 바람직하다. 이 중, 경제성의 면에서는 중질 탄산칼슘이 더욱 바람직하다. 다량의 중질 탄산칼슘의 첨가는 저가로 조성물을 조제할 수 있지만, 연성 특성의 저하가 크며, 따라서 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대하여 180 중량부 이하의 범위로 사용해야 바람직한 결과를 획득할 수 있다. 이는 5 내지 150 중량부가 더욱 바람직하고, 20 내지 120 중량부가 특히 바람직하다. 일반적으로 탄산칼슘은 비표면적의 값이 큰 만큼 경화물의 파단 강도, 파단 연성 및 접착성의 향상 효과는 커진다. 물론 이들 충전재는 1 종류만으로 사용 또는 2 종류 이상 혼합 사용할 수 있다. 탄산칼슘을 사용하는 경우, 아교질 탄산칼슘과 중질 탄산칼슘 등의, 입경이 큰 탄산칼슘을 병용하는 것이 바람직하다. 아교질 탄산칼슘의 입경은 0.5 μ m 이하가 바람직하고, 표면 처리는 지방산이나 지방산 소금으로 처리되는 것이 바람직하다. 또한, 입경이 큰 탄산칼슘의 입경은 1 μ m 이상이 바람직하며 표면 처리되어 있지 않은 입자들이 사용될 수 있다.

[0203] 조성물의 작업성(피복 작업성 등) 향상이나 경화물 표면에 무광 표면(matte surface)를 제공하기 위해, 유기 벌룬 또는 무기 벌룬의 첨가가 바람직하다. 이러한 충전재는 표면 처리할 수 있어, 1 종류만을 사용 또는 2 종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 작업성(피복 작업성 등) 향상에서 벌룬의 입경은 0.1 mm 이하가 바람직하다. 경화물 표면에 무광 표면을 제공하기 위해서는 5 내지 300 μ m가 바람직하다.

[0204] 본 발명의 조성물은 경화물의 내약품성을 제공하기 때문에, 슬라이딩 보드(sliding board), 특히 세라믹 슬라이드 보드, 주택 외벽 타일 접착제, 외벽 타일 접합부에 잔류하기 위한 접착제 등에 매우 적합하게 사용되며, 여기서 외벽의 디자인과 실링제의 디자인이 조화를 이루는 것이 바람직하다. 외벽으로써, 특히 증착 피복 또는 착색 골재 등의 혼입에 의해 고급감이 있는 외벽이 사용된다. 본 발명의 조성물로서 직경 0.1 mm 이상, 바람직하게는 약 0.1 내지 5.0 mm의 비늘 조각장 또는 입상의 물질이 배합될 경우, 경화물은 이러한 고급감이 있는 외벽과 조화를 이루고 뛰어난 내약품성을 보이며, 이는 조성물이 장기에 걸쳐 지속하는 뛰어난 조성물을 제공함을 뜻한다. 입상의 물질이 사용될 경우, 사포된(sanded) 또는 사암조의 거친 표면이 형성될 수 있으며, 비늘 조각장 물질이 사용될 경우, 비늘 조각장에 기인하는 불균형 표면이 형성될 수 있다.

[0205] 비늘 조각장 또는 입상의 물질의 바람직한 직경, 배합량 및 재료 등은 특개평 9-53063호 공보에 기재되었듯이 하기와 같다.

[0206] 직경은 0.1 mm 이상, 바람직하게는 약 0.1 내지 5.0 mm이며, 외벽의 재질, 모양 등에 맞추어 적당한 크기로 사용된다. 약 0.2 mm 내지 5.0 mm 또는 약 0.5 mm 내지 5.0 mm의 크기도 사용될 수 있다. 비늘 조각장의 물질의 경우, 두께가 직경의 약 1/10 내지 1/5 정도의 두께(약 0.01 내지 1.00 mm)이다. 비늘 조각장 또는 입상의 물질

은 실링계 물질과 미리 혼합되어 실링제로써 시공 현장에 운반되거나, 또는 시공 현장에서 실링계 물질과 혼합된다.

- [0207] 비늘 조각장 또는 입상의 물질은 실링제 조성물이나 접착제 조성물 등의 조성물 100 중량부에 대해서, 약 1 또는 200 중량부가 배합된다. 배합량은 각각의 비늘 조각장 또는 입상의 물질의 크기, 외벽의 재질 및 모양 등에 따라 적당하게 선정된다.
- [0208] 비늘 조각장 또는 입상의 물질로는 규사 및 운모 등의 천연물, 합성고무, 합성 수지 및 알루미늄 등의 무기물이 사용된다. 접착부에 충전하기 위해 사용될 경우의 디자인 질을 향상시키기 위해, 외벽의 재질 및 모양 등에 맞추어 적당한 색에 착색된다.
- [0209] 바람직한 마무리 방법은 특개평 9-53063호 공보에 기재되어 있다.
- [0210] 또한, 같은 목적으로 벌룬(바람직하게는 평균 입경이 0.1 mm 이상)을 사용될 시, 사포된 또는 사암조의 거친 표면이 형성될 수 있으며, 한편 경량화를 피할 수 있다. 벌룬의 바람직한 직경, 배합량 및 재료 등은 특개평 10-251618호 공보에 기재되어 있듯이 다음과 같다.
- [0211] 벌룬은 구상체 충전제로 내부가 공동(hollow)인 것이다. 이 벌룬의 재료로는 유리, 시라수 및 실리카 등의 무기계의 재료 및 페놀 수지, 요소 수지, 폴리스티렌 및 사란등의 유기계의 재료를 들 수 있지만, 이로써 한정되지 않으며, 무기계의 재료와 유기계의 재료를 복합 또는 적층하여 복수층을 형성시킬 수 있다. 무기계의, 또는 유기계의, 또는 이것들을 복합시키는 등 한 벌룬을 사용될 수 있다. 또, 사용하는 벌룬은, 동일한 벌룬을 사용해도, 또는 이종의 재료의 벌룬을 복수 종류 혼합해 사용해도 지장이 없다. 게다가 벌룬은 그 표면을 가공내지 코팅한 것을 사용할 수도 있고, 또 그 표면을 각종의 표면 처리제로 처리한 것을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 유기계의 벌룬을 탄산칼슘, 탈크, 산화 티탄등으로 코팅 하거나 무기계의 벌룬을 시란커플링제로 표면 처리하는 것 등을 들 수 있다.
- [0212] 모래 장작조 또는 사암조의 껍꺼머려 감이 있는 표면을 얻으려면, 벌룬은 입경이 0.1 mm 이상인 것이 바람직하다. 0.2 mm 내지 5.0 mm 정도나 0.5 mm 내지 5.0 mm 정도의 것도 사용 가능하다. 0.1 mm 미만의 것으로는, 다량으로 배합해도 조성물의 점도를 상승시키는 것만으로, 껍꺼머려 감이 발휘되지 않는 경우가 있다. 벌룬의 배합량은 목적으로 하는 모래 장작조 또는 사암조의 껍꺼머려 감의 정도에 의해 용이하게 정할 수가 있다. 통상, 입경이 0.1 mm 이상의 것을 조성물중의 용적 농도로 5 내지 25 vol%의 범위가 되는 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 벌룬의 용적 농도가 5 vol% 미만이라고 껍꺼머려 감이 없고, 또 25 vol%를 넘으면(자), 실링제나 접착제의 점도가 높아져 작업성이 나쁘고, 경화물의 모듈러스(modulus)도 높아져, 실링제나 접착제의 기본 성능이 손상되는 경향에 있다. 실링제의 기본 성능과의 밸런스가 특히 바람직한 용적 농도는 8 내지 22 vol%이다.
- [0213] 벌룬을 사용할 경우, 특개 2000-154368호 공보에 기재된 바와 같이 슬립 방지제, 특개 2001-164237호 공보에 기재된 바와 같이 경화물의 표면에 무광 외형뿐 아니라 불균형 외형을 위한 아민 화합물, 및 특히 용점 35℃ 이상의 제1급 및/또는 제2급 아민을 첨가할 수 있다.
- [0214] 벌룬의 구체적인 예는 특개평 2-129262호, 특개평 4-8788호, 특개평 4-173867호, 특개평 5-1225호, 특개평 7-113073호, 특개평 9-53063호, 특개평 10-251618호, 특개 2000-154368호, 특개 2001-164237호, 및 W097/05201호 등의 각 공보에 기재되어 있다.

[0215] 또한 특개 2004-51701호 공보 또는 특개 2004-66749호 공보 등에 기재된 열팽창성 미립 중천체 (thermoexpandable hollow microspheres)가 사용될 수 있다. 열팽창성 미립 중천체란 탄소 원자수 1 내지 5의 탄화수소 등의 저비점 화합물을 고분자 외각재(염화 비닐리덴계 공중합체, 아크릴로니트릴계 공중합체 또는 염화 비닐리덴아크리로나이트릴 공중합체)로 구상으로 감싼 플라스틱 구체이다. 이러한 조성물이 사용된 접착 부분을 가열될 경우, 열팽창성 미립 중천체 각내의 가스압이 증가하는 반면, 고분자 외각재가 연화되어, 부피가 극적으로 팽창하여 접착면이 박리되는 역할을 완수한다. 열팽창성 미립 중천체의 첨가에 의하여, 처리 시에는 가열하는 것만으로도 그 어떠한 유기용제의 사용 없이, 간단하게 재료의 파괴를 수반하지 않고 박리할 수 있는 가열 박리 가능한 접착성 조성물을 획득할 수 있다.

[0216] 본 발명의 조성물이 실링제 경화물 입자를 포함한 경우에서도 경화물은 표면에 요철을 형성해 디자인을 향상시킬 수 있다. 실링제 경화물 입자의 바람직한 직경, 배합량 및 재료 등은 특개 2001-115142호 공보에 기재된 바와 같이 다음과 같다. 직경은 0.1 mm 내지 1 mm, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 0.5 mm이다. 배합량은 경화성 조성물 중에 5 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량%이다. 재료는 우레탄 수지, 실리콘, 변성 실리콘 또는 다황화고무 등일 수 있으며, 실링제에 사용가능하다면 특별히 한정되지 않지만, 변성 실리콘계(modified silicon-based)의 실링제가 바람직하다.

[0217] <점착성 부여제>

[0218] 본 발명의 조성물은 점착성 부여제(tackifier)를 포함할 수가 있다. 점착성 부여 수지는 특히 한정되지 않지만, 상온에서 고체 또는 액체를 불문하고 통상 사용되는 것이 사용될 수 있다. 구체적인 예로서는, 스티렌계 블록 공중합체 및 이의 수소화 생성물, 페놀 수지, 변성 페놀 수지(예를 들면, 캐슈 변성 페놀 수지 및 톨유 변성 페놀 수지(tall oil-modified phenol resins) 등), 테르펜 페놀 수지, 크실렌-페놀 수지, 시클로펜타디엔-페놀 수지(cyclopentadiene-phenol resins), 쿠마론 인덴 수지(cumarone indene resins), 로진계 수지, 로진 에스테르 수지, 수소화 로진 에스테르 수지, 크실렌 수지, 저분자량 폴리스티렌계 수지, 스티렌 공중합체 수지, 석유 수지(예를 들면, C5 탄화수소 수지, C9 탄화수소 수지, C5C9 탄화수소 공중합 수지 등), 수소화 석유 수지, 테르펜계 수지 및 DCPD 수지 석유 수지 등을 포함한다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용될 수 있다. 스티렌계 블록 공중합체 및 그 수소화물로는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SIBS) 등을 포함한다. 상기 점착성 부여 수지는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용될 수 있다.

[0219] 점착성 부여 수지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서, 5 내지 1,000 중량부, 바람직하게는 10 내지 100 중량부의 범위에서 사용된다.

[0220] <열가소성 탄성중합체>

[0221] 본 발명의 조성물은 열가소성 탄성중합체(thermoplastic elastomer)를 포함할 수 있다. 열가소성 탄성중합체는 특히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서는 스티렌계 블록 공중합체 및 이의 수소화 생성물 등을 포함한다. 스티렌계 블록 공중합체 및 이의 수소화 생성물의 예로서는, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SIBS) 및 변성 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록 공중합체 등을 포함한다. 상기 열가소성 탄성중합체는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0222] 다량의 열가소성 탄성중합체의 첨가는 낮은 용화성의 불균일 조성물이 되는 경향이 있으며, 저장 안정성 및 복원성의 면에서 그 첨가량은 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 20 중량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 바람직하다. 첨가량은 10 중량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 더욱 바람직하고, 5 중량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 보다 바람직하며, 열가소성 탄성중합체를 포함하지 않는 것이 특히 바람

직하다.

[0223] <액상 폴리이소프렌계 고분자>

[0224] 본 발명의 조성물은 액상 폴리이소프렌계 고분자(liquid polyisoprene polymer)를 포함할 수 있다. 액상 폴리이소프렌계 고분자는 특히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서는 액상의 폴리 이소프렌 호모폴리머, 이소프렌과 스티렌의 공중합체, 이소프렌과 부타디엔의 공중합체, 무수 말레인 변성 폴리 이소프렌, 수소화 폴리 이소프렌 등을 포함한다. 액상 폴리 이소프렌계 고분자 중의 이소프렌 모노머 단위의 비율은 특히 한정되지 않지만, 50 중량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 수소화 폴리 이소프렌의 경우, 수소화되기 전의 폴리머 내의 이소프렌 모노머 단위의 비율로 가리킬 수가 있어, 폴리머 내의 이소프렌 모노머 단위의 비율이 50 중량% 이상인 것이 바람직하다. 구체적인 상품으로서는, 예를 들면 Kuraray Co.의 LIR를 포함한다. 상기 액상 폴리 이소프렌계 고분자는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0225] 다량의 액상 폴리 이소프렌계 고분자의 첨가는 낮은 용화성의 불균일 조성물이 되는 경향이 있으며, 저장 안정성 및 복원성의 면에서, 그 첨가량은 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 20 중량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 바람직하다. 첨가량은 10 중량부 이하의 범위에서 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 4 중량부 이하의 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하며, 액상 폴리 이소프렌계 고분자를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0226] <가소제>

[0227] 본 발명의 조성물은 가소제(plasticizer)를 포함할 수 있다. 가소제의 첨가는 경화성 조성물의 점도와 슬럼프성(slump properties) 및 조성물을 경화하여 획득되는 경화물의 인장 강도와 연성도 등의 기계적 특성을 조절을 가능하게 한다. 가소제의 예로서는 디부틸 프탈레이트, 디헵틸 프탈레이트, 디(2-에틸 헥실) 프탈레이트 및 부틸 벤질 프탈레이트 등의 프탈레이트 에스테르류; 디옥틸 아디페이트(dioctyl adipate), 디옥틸 세바케이트(dioctyl sebacate), 디부틸 세바케이트(dibutyl sebacate) 및 호박산 이소디실(isodecyl succinate) 등의 지방족 이염기산 에스테르류; 올레인산 부틸, 아세틸리시놀레인산 메틸 등의 지방족 에스테르류; 인산 트리크레질, 인산 트리부틸 등의 인산 에스테르류; 트리멜리트산 에스테르류; 염소화 파라핀류; 알킬 디페닐, 부분 수소화 테르페닐 등의 탄화수소류 오일; 프로세스 오일류; 액폭시화 콩기름 및 액폭시 스테아린산 벤질 등의 액폭시 가소제류를 포함한다.

[0228] 또한, 고분자 가소제가 사용될 수 있다. 고분자 가소제를 사용할 경우, 고분자 성분을 분자 내에 포함하지 않는 가소제인 저분자 가소제를 사용했을 때에 비해 초기 물리적 특성이 장기에 걸쳐 유지될 수 있다. 나아가, 경화물에 알키드 도포 재료를 적용했을 경우의 건조성(drying propertiest)(피복성(coating propertiest)이라고도 한다)을 향상시킬 수 있다. 고분자 가소제의 구체적인 예로서는, 비닐계 모노머를 다양한 방법으로 중합하여 획득할 수 있는 비닐계 고분자; 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 트리에틸렌 글리콜 디벤조에이트 및 펜타에리트리톨 에스테르 등의 폴리 알킬렌 글리콜의 에스테르류; 세바스산, 아디프산, 아제라인산, 프탈산 등의 2 염기산과 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 등의 이가 알코올로부터 획득할 수 있는 폴리에스테르계 가소제; 분자량 500 이상, 또는 1000 이상의 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜 등의 폴리 에테르 폴리올 및 이들의 수산기를 에스테르기 및 에테르기 등으로 변환하여 획득되는 이들의 유도체 등의 폴리 에테르류; 폴리스티렌 및 폴리- α -메틸 스티렌 등의 폴리스티렌류; 폴리 부타디엔, 폴리부텐, 폴리 이소부틸렌, 부타디엔-아크릴로니트릴 및 폴리 클로로프렌 등을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0229] 이러한 고분자 가소제 중, (A) 성분의 고분자와 용화될 수 있는 것들이 바람직하다. 이러한 면에서, 폴리 에테르류나 비닐계 고분자가 바람직하다. 또한, 폴리 에테르류의 가소제로써의 사용은 표면 경화성 및 심부 경화성이 향상되어 저장 후의 경화 지연이 일어나지 않기 때문에 바람직하며, 그 중 폴리프로필렌 글리콜이 더욱 바람직하다. 용화성, 내후성 및 내열성의 면에서는 비닐계 고분자가 바람직하다. 비닐계 고분자 중, 아크릴계 고분

자 및/또는 메타크릴계 고분자가 바람직하고, 폴리 아크릴산 알킬 에스테르 등 아크릴계 고분자가 더욱 바람직하다. 이 고분자의 합성법은 분자량 분포가 좁고, 저점도화를 갖는 고분자들의 생성을 가능하게 만들기 때문에 리빙 라디칼 중합법이 바람직하고, 원자 이동 라디칼 중합법이 더욱 바람직하다. 특개 2001-207157호 공보에 기재되어 있는 아크릴산 알킬 에스테르계 모노머를 고온, 고압으로 벌크 중합(bulk-polymerized)에 의해 획득되는 SGO 프로세스에 의해 생성되는 고분자들 또한 바람직하다.

[0230] 고분자 가소제의 수평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 15000, 더욱 바람직하게는 800 내지 10000이며, 보다 바람직하게는 1000 내지 8000, 특히 바람직하게는 1000 내지 5000이며, 가장 바람직하게는 1000 내지 3000이다. 분자량이 너무 낮을 시, 열이나 강우에 의해 가소제가 경시적으로 유출해 초기의 특성을 장기에 걸쳐 유지하지 못하고, 알키드 피복성을 향상할 수 없다. 또한, 분자량이 너무 많으면 점도가 높아져 작업성이 나빠진다. 고분자 가소제의 분자량 분포는 특히 한정되지 않지만, 좁은 것이 바람직하고, 1.80 미만이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.70 이하, 보다 바람직하게는 1.60 이하, 한층 더 바람직하게는 1.50 이하, 특히 바람직하게는 1.40 이하, 가장 바람직하게는 1.30 이하이다.

[0231] 수평균 분자량은 비닐계 고분자의 경우, GPC법으로 폴리 에테르계 고분자의 경우 말단기 분석법으로 측정된다. 또한, 분자량 분포(Mw/Mn) GPC법(폴리스티렌 환산)으로 측정된다.

[0232] 고분자 가소제는 반응성 규소기를 포함하지 않는 것이 좋지만, 반응성 규소기를 포함할 수도 있다. 반응성 규소기를 가지는 경우, 반응성 가소제로서 작용하여 경화물로부터의 가소제의 이행을 방지할 수 있다. 반응성 규소기를 가지는 경우, 반응성 규소기의 수는 평균적으로 분자당 바람직하게는 1개 이하, 더욱 바람직하게는 0.8개 이하가 바람직하다. 반응성 규소기를 가지는 가소제, 특히 반응성 규소기를 가지는 옥시 알킬렌 고분자를 사용하는 경우, 그 수평균 분자량은 (A) 성분의 고분자보다 낮을 필요가 있다.

[0233] 가소제는 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 또한, 저분자 가소제와 고분자 가소제를 병용해도 괜찮다. 가소제는 고분자 제조시에 첨가될 수도 있다.

[0234] 가소제의 사용량은 (A) 성분의 고분자 100 중량부에 대해서 5 내지 150 중량부, 바람직하게는 10 내지 120 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 100 중량부이다. 5 중량부 미만에서는 가소제로서의 효과가 발현하지 않게 되고, 150 중량부를 넘을 시 경화물의 기계적 강도가 부족하다.

[0235] <실라놀-함유 화합물>

[0236] 본 발명의 경화성 조성물은 필요에 따라서 가수분해에 의해 분자 내에 일가 실라놀기(monovalent silanol group)를 가지는 화합물을 생성하는 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물들은 경화물 표면의 점착성을 저하시키지 않으면서 경화물의 탄성률을 저하시키는 작용을 가진다. 특히 트리메틸 실라놀을 생성하는 화합물이 바람직하다. 가수분해에 의해 분자 내에 일가 실라놀기를 포함하는 화합물을 생성하는 화합물로는 특개평 5-117521호 공보에 기재되어 있는 화합물을 포함한다. 헥사놀, 옥타놀 및 데카놀 등의 알킬 알코올의 유도체이며 가수분해에 의해 트리메틸 실라놀 등의 R₃SiOH를 생성하는 실리콘 화합물; 및 특개평 11-241029호 공보에 기재되어 있는 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨 등의 수산기 수가 셋 이상의 다가 알코올의 유도체이며 가수분해에 의해 트리메틸 실라놀 등의 R₃SiOH를 생성하는 실리콘 화합물을 생성하는 화합물도 또한 포함한다.

[0237] 예들은 특개평 7-258534호 공보에 기재된 옥시 프로필렌 고분자의 유도체이며 가수분해에 의해 트리메틸 실라놀 등의 R₃SiOH를 생성하는 실리콘 화합물을 생성하는 화합물; 및 특개평 6-279693호 공보에 기재되어 있는 가공 가능한 가수분해성 규소 함유기와 가수분해에 의해 모노실라놀 함유 화합물을 산출하는 규소 함유기를 포함

하는 고분자를 추가적으로 포함한다.

[0238] 가수분해에 의해 분자 내에 일가 실라놀기를 포함하는 화합물을 생성하는 화합물은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서, 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부의 범위에서 사용된다.

[0239] <요변성 부여제>

[0240] 본 발명의 경화성 조성물은 필요에 따라, 처짐을 방지하며 작업성을 향상시키기 위해 요변성 부여제(처짐 방지제)(thixotropy-imparting agent(anti-sagging agent))를 포함할 수 있다. 처짐 방지제는 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리아미드 왁스류; 수소화 피마자유 유도체류; 스테아린산 칼슘, 스테아린산 알루미늄, 스테아린산 바륨 등의 금속 비누류 등을 포함한다. 특개평 11-349916호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 입자 지름 10 내지 500 μm의 고무 분말이나, 특개 2003-155389호 공보에 기재된 바와 같은 유기질점유체의 사용은 요변성이 높고 작업성이 양호한 조성물을 획득하는 것을 가능하게 한다. 이들 요변성 부여제(처짐 방지제)는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 요변성 부여제는 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 20 중량부의 범위에서 사용된다.

[0241] 본 발명의 조성물은 각 분자 내에 에폭시기를 포함할 수 있다. 이러한 에폭시기를 포함하는 화합물의 사용은 경화물의 복원성을 높일 수 있다. 에폭시기를 가지는 화합물로는 에폭시화 불포화 유지류, 에폭시화 불포화 지방산 에스테르류, 지환족 에폭시 화합물류, 에피클로로히드린(epichlorohydrin) 유도체와 기타 화합물 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 구체적으로는, 에폭시화 콩기름, 에폭시화 아마니유, 비스(2-에틸 헥실)-4,5-에폭시시클로 헥산-1,2-디카복실레이트(E-PS), 에폭시 옥틸 스테아레이트, 에폭시 부틸 스테아레이트 등을 포함한다. 이 중, E-PS가 특히 바람직하다. 에폭시 화합물은 반응성 규소기를 포함하는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해 0.5 내지 50 중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0242] <광경화성 물질>

[0243] 본 발명의 조성물은 광경화성 물질(photo-curable substance)을 포함할 수 있다. 광경화성 물질의 사용은 경화물 표면에 광경화성 물질의 피막을 형성하여 경화물의 점착성 또는 내후성을 향상시킬 수 있다. 광경화성 물질은 빛의 작용에 의해 상당히 단시간 내에 분자 구조가 화학변화를 거쳐 경화 등의 특성적 변화를 일으키는 것이다. 이런 종류의 화합물은 유기 모노머, 올리고머, 수지 또는 이들을 포함한 조성물 등 널리 알려져 있으며 시판되는 그 어떠한 것들을 사용할 수 있다. 대표적으로는, 불포화 아크릴계 화합물, 폴리 계피산 비닐류 또는 아지드화 수지 등을 사용할 수 있다. 불포화 아크릴계 화합물로는 아크릴계 또는 메타크릴계 불포화기를 하나 이상의 모노머, 올리고머 또는 이들의 혼합물이며, 구체적으로 프로필렌(또는 부틸렌, 에틸렌) 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오헨틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 모노머 또는 분자량 10,000 이하의 올리고에스테르가 로닉스 예시된다. 구체적으로는, 예를 들면 특수 아크릴레이트는 (2 관능성)Aronix M-210, Aronix M-215, Aronix M-220, Aronix M-233, Aronix M-240, Aronix M-245; (3 관능성)Aronix M-305, Aronix M-309, Aronix M-310, Aronix M-315, Aronix M-320, Aronix M-325, 및 (다관능성)Aronix M-400 등을 포함하며, 특히 아크릴 작용기를 함유하는 화합물이 바람직하고, 또한 평균적으로 분자 당 3개 이상의 아크릴 작용기를 포함하는 화합물이 바람직하다(이상 Aronix는 모두 Toagosei Co., Ltd. 의 제품이다).

[0244] 폴리 계피산 비닐류로는 계피산기를 감광기로 하는 감광성 수지이며, 특히 폴리비닐 알코올을 계피산으로 에스테르화한 것 및 폴리 계피산 비닐 유도체가 예시된다. 아지드화 수지는 아지드기를 감광기로 하는 감광성 수지로서 알려져 있으며, 일반적으로 디아지드 화합물을 감광제로써 포함하는 고무 감광액을 포함한다. 수지들의 자세한 예들은 또한 「감광성 수지」(1972년 3월 17 일 출판, 인쇄 학회 출판부 발행, 제93 페이지 내지, 제106 페이지 내지 및 제117페이지 내지)에 개시되었다. 이들은 단독 또는 혼합하여 필요에 따라서 증감제를 첨가해 사용될 수 있다. 몇몇의 경우, 케톤류 및 니트로 화합물 등의 증감제 또는 아민류 등의 촉진제의 첨가는 효과를 향상시킬 수 있다. 광경화성 물질은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부의 범위로 사용된다. 0.1 중량부 이하의 양에서는 내후성을 높이는 효

과는 없고, 20 중량부 이상에서는 경화물이 너무 딱딱해 져, 분열을 일으키는 경향이 있다.

[0245] <산소 경화성 물질>

[0246] 본 발명의 조성물은 산소 경화성 물질(oxygen-curable substance)을 포함할 수 있다. 산소 경화성 물질은 공기 중의 산소와 반응할 수 있는 불포화 화합물을 포함하며, 공기 중의 산소와 반응해 경화물의 표면 부근에 경화 피막을 형성해 경화물의 접착성 표면 및 경화물 표면 상으로의 쓰레기나 먼지의 부착을 방지하는 등의 작용을 한다. 산소 경화성 물질의 구체적인 예로는 동유 및 아마인유 등으로 나타내는 건성유 및 이러한 화합물을 변성 제조되는 다양한 알키드 수지; 건성유에 의해 변성된 아크릴계 고분자, 액폭시계 수지, 실리콘 수지; 부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌, 1,3-펜타디엔 등의 디엔계 화합물을 중합 또는 공중합하여 획득되는 1,2-폴리 부타디엔, 1,4-폴리 부타디엔, C5 내지 C8 디엔 고분자 등의 액상 고분자; 디엔계 화합물과 공중합성을 가지는 아크릴로니트릴 및 스티렌 등의 모노머를 디엔계 화합물이 주체가 되도록 공중합시켜 획득되는 NBR 및 SBR 등의 액상 공중합체 및 이들의 다양한 변성물(말레산 변성물, 보일유 변성물 등) 등을 포함한다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용될 수 있다. 이 중, 동유(tung oil) 및 액상 디엔계 고분자가 특히 바람직하다. 산화 경화 반응을 촉진하는 촉매 또는 금속 드라이어의 병용은 효과를 높일 수 있다. 촉매 및 금속 드라이어의 예로는 나프텐산 코발트, 나프텐산 연, 나프텐산 지르코늄, 옥틸산 코발트 및 옥틸산 지르코늄 등의 금속소금 및 아민 화합물 등을 포함한다. 산소 경화성 물질의 사용량은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 20 중량부의 범위로 사용되며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부이다. 전기 사용량이 0.1 중량부 미만이 되면 오염성의 향상이 불충분하며, 20 중량부를 넘으면 경화물의 인장 특성을 손상되는 경향이 발생한다. 특개평 3-160053호 공보에 기재되어 있듯이 산소 경화성 물질은 광경화성 물질과 병용하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0247] <산화 방지제>

[0248] 본 발명의 조성물은 산화 방지제(노화 방지제)를 포함할 수 있다. 산화 방지제의 사용은 경화물의 내열성을 높일 수 있다. 산화 방지제로는 힌다드 페놀(hindered phenol)계, 모노페놀계, 비스페놀계 및 폴리페놀계 산화방지제를 포함한다. 특히 힌다드 페놀계가 바람직하다. 이와 유사하게 하기, Tinuvin 622 LD, Tinuvin 144, CHIMASSORB 944LD 및 CHIMASSORB 119FL(이상 모두 Ciba Specialty Chemicals 제); 및 MARK LA-57, MARK LA-62, MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68(이상 모두 Asahi Denka Co., Ltd. 제); 및 SANOL LS-770, SANOL LS-765, SANOL LS-292, SANOL LS-2626, SANOL LS-1114 및 SANOL LS-744(이상 모두 Sankyo Lifetech Co., Ltd. 제) 등의 힌다드 아민계 광안정제를 사용할 수 있다. 산화 방지제의 구체적인 예는 특개평 4-283259호 공보나 특개평 9-194731호 공보에 기재되어 있다. 산화 방지제의 사용량은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부의 범위에서 사용, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 중량부이다.

[0249] <광안정제>

[0250] 본 발명의 조성물은 광안정제를 포함할 수 있다. 광안정제를 사용하면 경화물의 광산화 열화를 방지할 수 있다. 광안정제로는 벤조트리아졸계, 힌다드 아민계(hindered amine), 벤조에이트계 화합물 등을 예시할 수 있지만, 특히 힌다드 아민계가 바람직하다. 광안정제의 사용량은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 중량부이다. 광안정제의 구체적인 예는 특개평 9-194731호 공보에 기재되어 있다.

[0251] 본 발명의 조성물에 광경화성 물질을 병용하는 경우, 특히 불포화 아크릴계 화합물을 사용하는 경우에는 특개평 5-70531호 공보에 기재되어 있듯이 힌다드아민계 광안정제로는 3급 아민 함유 힌다드 아민계 광안정제를 사용하는 것이 조성물의 보존 안정성 향상을 위해서 바람직하다. 3급 아민 함유 힌다드아민계 광안정제로서는 Tinuvin 622 LD, Tinuvin 144, CHIMASSORB119FL(이상 모두 치바·스페샤르티·케미컬즈 주식회사제); MARK LA-57, LA-62, LA-67, LA-63(이상 모두 아사히 전화학공업 주식회사제); SANOLLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744(이상 모두 Sankyo Lifetech Co., Ltd. 제)등의 광안정제를 예시할 수 있다.

[0252] <자외선 흡수제>

[0253] 본 발명의 조성물은 자외선 흡수제를 포함할 수 있다. 자외선 흡수제를 사용하면 경화물의 표면 내후성을 높일 수 있다. 자외선 흡수제로는 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 살리실레이트계, 치환 토릴계 및 금속 킬레이트계 화합물 등을 포함하며, 특히 벤조트리아졸계가 바람직하다. 자외선 흡수제의 사용량은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부의 범위로 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 중량부이다. 페놀계나 힌다드 페놀계 산화 방지제, 힌다드 아민계 광안정제 및 벤조트리아졸계 자외선 흡수제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0254] <에폭시 수지>

[0255] 본 발명의 조성물은 에폭시 수지를 첨가할 수 있다. 에폭시 수지를 첨가한 조성물은 특히 접착제, 특히 외벽 타일용 접착제로써 바람직하다. 에폭시 수지로는 에피클로로히드린-비스페놀 A형 에폭시 수지, 에피클로로히드린-비스페놀 F형 에폭시 수지, 테트라 브로모 비스페놀 A의 글리시딜 에테르 등의 난연형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지(novolack epoxy resins), 수소화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 부가물의 글리시딜 에테르형 에폭시 수지, p-옥시 벤조산 글리시딜 에테르 에스테르형 에폭시 수지, m-아미노 페놀계 에폭시 수지, 디아미노디페닐메탄계 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 다양한 치환식 에폭시 수지, N,N-디글리시딜아닐린, N,N-디글리시딜-o-톨루이딘, 트리글리시딜 이소시아누레이트(triglycidyl isocyanurate), 폴리알킬렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세놀 등의 폴리알코올의 글리시딜 에테르, 히단토인 에폭시 수지, 석유 수지 등의 불포화 고분자의 에폭시화 생산물 등이 예시되지만, 이들로 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 사용되는 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 분자 당 에폭시기를 적어도 2개 포함하는 것은 경화 시 반응성이 높으며 경화물이 3 차원적 망상을 형성하기 쉽게 하기 때문에 바람직하다. 더욱 바람직한 것으로서는 비스페놀 A형 에폭시 수지류 또는 노볼락형 에폭시 수지 등이 있다. 이러한 에폭시 수지와 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A)의 혼합 비율은 중량비로(A)/에폭시 수지 = 100/1 내지 1/100의 범위이다. (A)/에폭시 수지의 비율이 1/100 미만일 시, 에폭시 수지 경화물의 충격 강도나 강인성의 향상 효과가 얻을 수 있기 어려워지며, (A)/에폭시 수지의 비율이 100/1 이상일 시, 유기계 고분자 경화물의 강도가 불충분하게 된다. 바람직한 혼합 비율은 경화성 수지 조성물의 용도 등에 따라 다르며, 따라서 단호히 결정될 수 없지만, 예를 들어 에폭시 수지 경화물의 내충격성, 유연성, 강인성, 박리 강도 등을 향상하는 경우, 에폭시 수지 100 중량부에 대해서(A) 성분을 1 내지 100 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 100 중량부 사용한다. 한편, (A) 성분의 경화물의 강도를 향상시키는 경우, (A) 성분 100 중량부에 대해서 에폭시 수지를 1 또는 200 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 100 중량부로 사용된다.

[0256] <에폭시 수지를 위한 경화제>

[0257] 에폭시 수지를 첨가하는 경우, 본 발명의 조성물은 에폭시 수지를 경화시키는 경화제를 병용할 수 있는 것은 당연하다. 사용할 수 있는 에폭시 수지 경화제로서는 특히 제한은 없으며, 일반적으로 사용되고 있는 에폭시 수지 경화제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸 아미노 프로필 아민, N-아미노에틸피페리딘, m-크실렌 디아민, m-페닐렌 디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 이소포론 디아민 및 아민 말단 폴리 에테르 등의 1급 및 2급 아민류; 2,4,6-트리스(디메틸 아미노 메틸) 페놀, 트리프로필 아민과 같은 3급 아민류 및 이들의 3급 아민류의 염류; 폴리아미드 수지류; 이미다졸류; 디시안디아미드류; 3 불화 붕소 착화합물류(boron trifluoride complex compound); 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라 히드로 무수 프탈산, 도데시닐 무수 호박산, 무수 피로멜리트산(pyromellitic dianhydride) 및 무수 크로렌산 등과 같은 무수 카르복실산류; 알코올류; 페놀류; 카르복실산류; 알루미늄 또는 지르코늄의 지케톤 착화합물 등의 화합물을 예시할 수가 있지만, 이들로 한정되지는 않는다. 각각의 이들의 경화제들은 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용될 수 있다.

[0258] 에폭시 수지의 경화제를 사용하는 경우, 그 사용량은 에폭시 수지 100 중량부에 대해 0.1 내지 300 중량부의 범위이다.

- [0259] 에폭시 수지의 경화제로는 케티마인을 사용할 수 있다. 케티마인은 수분 부재 하에서 안정적이며, 수분에 의해 1급 아민과 케톤으로 분해된다. 생산된 1급 아민은 에폭시 수지의 실온 경화에서 경화제로 사용된다. 케티마인을 사용하면 일액형의 조성물을 획득할 수 있다. 이러한 케티마인은 아민 화합물과 카르보닐 화합물과의 축합 반응에 의해 획득할 수 있다.
- [0260] 케티마인의 합성은 종래 아민 화합물 및 카르보닐 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 아민 화합물로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 1,3-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 펜타메틸렌디아민, 2,4-디아미노펜탄, 헥사메틸렌디아민, p-페닐렌디아민 및 p,p'-비페닐렌디아민 등의 디아민; 1,2,3-트리아미노프로판, 트리아미노벤젠, 트리스(2-아미노에틸)아민, 테트라키스(아미노메틸)메탄 등의 폴리아민; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타아민 등의 폴리알킬렌 폴리아민; 폴리옥시알킬렌계 폴리아민; γ -아미노프로필트리에톡시시란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시시란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시시란 등의 아미노시란; 등이 사용될 수 있다. 카르보닐 화합물로는 아세트알데히드, 프로피온알데히드, n-부틸알데히드, 이소부틸알데히드, 디에틸아세트알데히드, 글리옥살 및 벤즈알데히드 등의 알데히드류; 시클로펜타논, 트리메틸시클로펜타논, 시클로헥사논 및 트리메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디에틸 케톤, 디프로필 케톤, 디이소프로필 케톤, 디부틸 케톤, 디이소부틸 케톤 등의 지방족 케톤류; 및 아세틸아세톤, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 마론산 디메틸, 마론산 디에틸, 마론산 메틸 에틸 및 디벤조일메탄 등의 β -지카르보닐 화합물; 등을 포함한다.
- [0261] 케티마인 내에 이미노기가 존재하는 경우, 이미노기는 스테렌 옥사이드; 부틸글리시딜 에테르 및 아릴 글리시딜 에테르 등의 글리시딜 에테르; 및 글리시딜 에테르 등과 반응될 수 있다. 이러한 케티마인은 단독 또는 2종류 이상 병용될 수 있으며, 에폭시 수지 100 중량부에 대해, 1 내지 100 중량부 사용되고 그 사용량은 에폭시 수지 및 케티마인의 종류에 따라서 다르다.
- [0262] <난연제>
- [0263] 본 발명의 경화성 조성물은 폴리인산 암모늄, 인산 트리크레질 등의 인계 가소제, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 열팽창성 흑연 등의 난연제(flame retardant)를 첨가할 수가 있다. 상기 난연제는 단독 또는 2종 이상 병용될 수 있다.
- [0264] 난연제는 (A) 성분 100 중량부에 대해서, 5 내지 200 질량부, 바람직하게는 10 내지 100 질량부의 범위로 사용된다.
- [0265] <용제>
- [0266] 본 발명의 조성물은 조성물의 점도의 감소, 유연성의 증가 및 작업성의 향상의 목적을 위해 용제를 사용할 수 있다. 용제는 특히 한정되지 않으며, 다양한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는, 톨루엔, 크실렌, 헵탄, 헥산, 석유계 용매 등의 탄화수소계 용제; 트리클로로에틸렌 등의 할로젠계 용제; 초산에틸, 초산부틸 등의 에스테르계 용제; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤계 용제; 에테르계 용제; 메타놀, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올계 용제; 및 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산 등의 실리콘계 용제를 포함한다. 용제를 사용하는 경우, 조성물의 실내 사용 시의 공기오염의 면에서, 용제의 비점은 150℃ 이상이 바람직하고, 200℃ 이상이 더욱 바람직하며, 250℃ 이상이 특히 바람직하다. 이러한 용제는 단독 또는 2종 이상 병용될 수 있다.

- [0267] 단, 용제의 배합량이 많은 경우, 인체에 대한 독성이 높아지는 경우가 있으며, 예를 들어 경화물의 체적 수축이 일어날 수 있다. 따라서, 용제의 배합량은 (A) 성분의 유기 고분자 100 중량부에 대해서 3 중량부 이하인 것이 바람직하고, 1 중량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 용제를 실질적으로 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0268] <기타 다양한 첨가제>
- [0269] 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물 또는 경화물의 다양한 물리적 특성의 조정의 목적을 위해, 필요에 따라 다양한 첨가제를 첨가할 수 있다. 이러한 첨가물의 예로는, 예를 들어 경화성 조정제, 라디칼 억제제, 금속 불활성제, 오존 열화 방지제, 인계 과산화물 분해제, 윤활제, 안료, 발포제, 방의제 및 방곰팡이제 등을 포함한다. 이러한 다양한 첨가제는 단독으로 또는 2 종류 이상 병용될 수 있다. 본 명세서에 언급된 첨가물의 구체적인 예 이외의 구체적인 예는, 예를 들어 특공평 4-69659호, 특공평 7-108928호, 특개소 63-254149호, 특개소 64-22904호 및 특개 2001-72854호의 각 공보 등에 기재되어 있다.
- [0270] <경화물의 제조법>
- [0271] 본 발명의 경화성 조성물은 모든 혼합 성분을 미리 배합하여 밀봉 보존하고, 시공 후 공기 중의 습기에 의해 경화되는 일액형으로써 제조될 수 있으며, 경화제로서 별도 경화 촉매, 충전제, 가소제, 물 등의 성분을 배합해 두어, 혼합물과 고분자 조성물을 사용 전에 혼합하는 이액형(two-pack)으로써 제조될 수 있다. 작업성의 면에서는 일액형이 바람직하다.
- [0272] 경화성 조성물이 일액형인 경우, 모든 혼합 성분이 미리 배합되기 때문에 수분을 포함하는 혼합 성분은 미리 탈수 건조하고 나서 사용하거나 배합 및 혼련 중 감압 등에 의해 탈수하는 것이 바람직하다. 경화성 조성물이 이액형인 경우, 반응성 규소기-함유 유기 고분자를 포함하는 주제에 경화 촉매를 배합할 필요가 없기 때문에 첨가제 중 약간의 수분이 포함되고 있어도 겔화의 걱정은 적지만, 장기간의 저장 안정성을 필요로 하는 경우에는 탈수 건조하는 것이 바람직하다. 탈수, 건조 방법으로는 파우더 등의 고체일 경우의 가열 건조법, 액상일 경우의 감압 탈수법 및 합성 제올라이트, 활성 알루미늄, 실리카 겔, 생석회, 산화 마그네슘 등을 사용한 탈수법이 매우 적합하다. 또한, 이소시아네이트 화합물을 소량 배합하여 이소시아네이트기를 물과 반응하여 탈수할 수 있다. 조성물은 또한 3-에틸-2-메틸-2-(3-메틸 부틸)-1, 3-옥사졸리딘 등의 옥사졸리딘 화합물을 배합하여 물과 반응시켜 탈수할 수 있다. 저장 안정성은 상기 탈수 및 건조법에 메타놀, 에탄올 등의 저급 알코올; 및 n-프로필트리메톡시시란, 비닐트리메톡시시란, 비닐메틸디메톡시시란, 메틸 실리케이트, 에틸 실리케이트, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시시란, γ -메르캅토프로필메틸디에톡시시란, γ -글리시옥시프로필트리메톡시시란 등의 알콕시시란 화합물을 첨가함으로써 추가적으로 향상시킬 수 있다.
- [0273] 탈수제, 특히 비닐트리메톡시시란 등의 물과 반응할 수 있는 규소 화합물의 사용량은 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자(A) 100 중량부에 대해서, 0.1 또는 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부의 범위가 바람직하다.
- [0274] 본 발명의 경화성 조성물의 제조법은 특히 한정되지 않으며, 예를 들면 상기한 성분을 배합하여 믹서, 롤, 니더(kneader) 등을 사용하여 상온 또는 가열 하에서 혼련하거나, 적합한 용제를 소량 사용해 성분을 용해시켜, 혼합하는 등, 통상의 방법이 사용될 수 있다.
- [0275] 본 발명의 경화성 조성물이 대기 중에 노출될 시, 수분의 작용에 의해 삼차원적으로 망상 조직을 형성하여 고무성 탄성 고체로 경화된다.
- [0276] <적용>

[0277] 본 발명의 경화성 조성물은 접착제, 건축물·선박·자동차·도로 등의 실링제, 접착제, 인상제, 방진제, 습윤제, 방음제, 발포재료, 도료, 분무제 등으로써 사용될 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물을 경화하여 획득되는 경화물은 유연성 및 접착성이 뛰어나며, 따라서 실링제 또는 접착제로서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 태양전지 및 이면 봉지재 등의 전기·전자 부품 재료, 전선·케이블용 절연 피복재 등의 전기 절연 재료, 탄성 접착제, 콘택트형 접착제, 스프레이형 썬재, 크랙 보수제, 타일 접착제, 분체 도료, 주형 재료, 의료용 고무 재료, 의료용 접착제, 의료기기 썬재, 식품 포장재, 슬라이딩 보드 등의 외장재의 접착부 실링제, 코팅제, 프라이머, 전자파 가림용 도전성 재료, 열전도성 재료, 핫멜트 재료(hot melt material), 전기 전자용 포팅제(potting agent), 필름, 개스킷, 다양한 성형 재료 및 철망 유리나 강화 유리 단면(절단부)의 방수·방수용 봉지재, 자동차 부품, 전기 부품, 다양한 기계 부품 등에 있어 사용되는 액상 썬재 등 다양한 용도로 사용 가능하다. 나아가, 단독 또는 프라이머의 도움을 빌려 유리, 자기, 목재, 금속, 수지 성형물 등의 광범위의 기질에 접착할 수 있기 때문에, 다양한 종류의 밀봉 조성물 및 접착 조성물로서 사용 가능하다. 또한, 본 발명의 경화성 조성물은 내장 패널용 접착제, 외장 패널용 접착제, 타일 접착제, 석재 의욕용 접착제, 천정 마무리용 접착제, 마루 마무리용 접착제, 벽마무리용 접착제, 차량 패널용 접착제, 전기·전자·정밀 기기 조립용 접착제, 다이렉트 유리용 실링제, 복층 유리용 실링제, SSG 공법용 실링제 및 건축물의 워킹 조인트용(working joint) 실링제로써도 사용 가능하다. 특히, 본 발명의 경화성 조성물은 내수 접착성이 뛰어나기 때문에, 각종 목재, 콘크리트, 슬레이트, 모르타르 등의 다공질 부착물 및 복층 유리용 실링제를 위한 접착제 및 실링제로써 유용하다.

[0278] 실시예

[0279] 본 발명의 구체적인 실시예는 하기 설명되지만, 하기 실시예에 의해 한정되지 않는다.

[0280] (합성예 1)

[0281] 개시제로는 분자량 약 3,000의 폴리옥시 프로필렌 트리올과 아연 헥사시아노코발테이트 글라임 복합체 촉매의 존재 하에서 프로필렌 옥시드의 중합을 실시하여 수평균 분자량 약 26,000(TOSOH model HLC-8120 GPC 용매 전달 시스템, TOSOH 모델 TSK-GEL H 종류 칼럼, 용매로는 THF 를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 분자량)의 폴리프로필렌 옥시드를 획득되었다. 이 후, 본 수산기 말단 폴리프로필렌 옥시드의 수산기로 1.2 배 당량의 NaOMe의 메타놀 용액을 첨가하여 메타놀을 증류 제거한 후, 염화 아틸을 첨가하여 말단의 수산기를 알릴기로 변환되었다. 그 결과, 말단이 알릴기인 수평균 분자량 약 26,000의 폴리프로필렌 옥시드를 획득되었다.

[0282] 획득된 미정제의 알릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드 100 중량부에 대해, n-헥산 300 중량부와 물 300 중량부를 혼합 교반한 후, 원심분리에 의해 물을 제거하였으며, 획득된 헥산 용액에 추가적으로 물 300 중량부를 혼합 교반하여 재차 원심분리에 의해 물을 제거한 후, 헥산을 감압에 의해 제거하여 정제된 알릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드(이것을 "고분자 P"라 한다)를 획득되었다. 고분자 P100 중량부에 대해, 백금 비닐 실록산 복합체의 백금 함량 3 wt%의 이소프로판올 용액 150 ppm를 촉매로써 메틸디메톡시시란 1.1 중량부와 90℃로 5시간 반응시켜, 메틸 디메톡시 시릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드(A-1)를 획득되었다. 1H-NMR(JEOL Ltd. 제 JNM-LA400를 사용하여 CDC13 용매 내에서 측정)에 의한 측정에 의해 말단의 메틸 디메톡시 시릴기는 평균적으로 분자 당 약 1.9 개였다.

[0283] (합성예 2)

[0284] 200 ml 교반기부 플라스크에 디옥틸주석 디아세테이트(상품명: NEOSTANN U-820, Nitto Kasei Co., Ltd. 제) 46.3 g(0.1 몰) 및 테트라에틸키시란 41.7 g(0.2 mol)을 첨가하여, 120℃로 3시간 반응시켜 부생성물인 초산 에틸을 증류 제거되었다. 그 후, 감압 하에서 휘발분을 추가적으로 증류 제거하여 목적으로 하는 $(C_8H_{17})_2Sn[OSi(OC_2H_5)_3]_2$ (B-1)를 획득되었다.

[0285] (실시예 1)

- [0286] 표 1에 보여진 제제들에 따라, 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자, 충전제, 가소제, 유연성 부여제, 다양한 안정제, 탈수제, 접착 부여제 및 경화 촉매 등을 각각 계량하여, 믹서를 사용해 탈수 조건하에서 실질적으로 수분의 존재하지 않는 상태로 혼련 한 후, 방습성의 용기(알루미늄 카트리지)에 밀폐해, 일액형 경화성 조성물을 획득되었다. 표 1의 일액형 조성물은 사용 시 각 카트리지로부터 각 일액형 조성물을 밀어내, 하기 평가를 실시되었다.
- [0287] 하기 다양한 첨가제들이 사용되었다.
- [0288] <가소제>PPG3000(분자량 3000의 디올형 폴리프로필렌 글리콜)
- [0289] <충전제>흰색염화CCR(Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd. 제, 아교질 탄산칼슘), TIPAQUE R-820(Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 제, 산화 티탄)
- [0290] <유연성 부여제>DISPARLON 6500(Kusumoto Chemicals, Ltd. 제, 아마이드왁스계 유연성 부여제)
- [0291] <자외선 흡수제>Tinuvin 326(Ciba Specialty Chemicals 제)
- [0292] <광안정제>Tinuvin 770(Ciba Specialty Chemicals 제)
- [0293] <접착 부여제>A-1120(Monmentive Performance Materials Inc. 제, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필 트리메톡시시란), A-1110(Momentive Performance Materials Inc. 제, γ-아미노프로필트리메톡시시란)
- [0294] <탈수제>A-171(Monmentive Performance Materials Inc. 제, 비닐트리메톡시시란)
- [0295] (경화성 시험)
- [0296] 각각의 조성물은 카트리지로부터 밀어내어, 두께 약 5mm의 거푸집(mold)에 스패툴라(spatula)를 사용하여 충전해, 표면을 평면상에 정돈되었고 이를 경화 개시 시간으로 정의되었다. 표면은 일정 기간 동안 스패툴라로 접촉되었으며, 스패툴라에 조성물이 더 이상 부착되지 않은 시점을 스킨링 시간(skinning time)으로써 측정을 실시되었다. 스킨링 시간은 23℃ 50% RH의 조건하에서 측정되었다. 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0297] (경화물 인장 시험)
- [0298] 각각은 경화성 조성물은 카트리지로부터 폴리에틸렌제의 거푸집에 기포가 들어가지 않게 주의 깊게 흘려 넣어, 23℃로 3일간, 그 후 50℃로 4일간 경화되었으며, 이로써 획득되는 두께 3 mm의 경화물 시트로부터 3호 덤벨형 표본을 얻었으며, 경화물 시트는 23℃ 50% RH로 인장 시험(인장 속도 200 mm/분)을 실시해, 50% 연성시 응력(M50), 파단시 응력(Tb), 파단시 연신율(Eb)을 조사되었다. 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

제제(중량부)		실시에
		1
반응성 규소기-함유 유기 고분자	A-1	100
가소제	PPG3000	55
충전재	CCR	120
	R-820	20
요변성 부여제	DISPARLON 6500	2
자외선 흡수제	Tinwin 326	1
광안정제	Tinwin 770	1
접착 부여제	A-1120	1.5
	A-1110	1.5
탈수제	A-171	2
실라놀 축합 촉매	B-1	3
경화성	스킨 시간, 분	19
50% 연신율에서의 탄성 계수	M50, MPa	0.45
파단시 연신율	Tb, MPa	2.13
파단시 인장 강도	Eb, %	485

[0299]

[0300]

실시에 1의 경화성 조성물은 양호한 경화성과 양호한 경화물의 물리적 특성을 나타냈다.

[0301]

(합성예 3)

[0302]

개시제로써의 분자량 약 2,000의 폴리옥시프로필렌 글리콜과 아연 헥사시아노코발테이트 글라임 복합체 촉매의 존재 하에서 프로필렌 옥시드의 중합을 실시하여 수평균 분자량 약 30,000(TOSOH model HLC-8120 GPC 용매 전달 시스템, TOSOH 모델 TSK-GEL H 종류 칼럼, 용매로는 THF를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 분자량)의 폴리프로필렌 옥시드를 획득되었다. 이 후, 본 수산기 말단 폴리프로필렌 옥시드의 수산기로 1.2 배 당량의 NaOMe의 메타놀 용액을 첨가하여 메타놀을 증류 제거한 후, 염화 아릴을 첨가하여 말단의 수산기를 알릴기로 변환되었다. 그 결과, 말단이 알릴기인 수평균 분자량 약 30,000의 폴리프로필렌 옥시드를 획득되었다.

[0303]

획득된 미정제의 알릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드 100 중량부에 대해, n-헥산 300 중량부와 물 300 중량부를 혼합 교반한 후, 원심분리에 의해 물을 제거하였으며, 획득된 헥산 용액에 추가적으로 물 300 중량부를 혼합 교반하여 재차 원심분리에 의해 물을 제거한 후, 헥산을 감압에 의해 제거하여 정제된 알릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드(이를 "고분자 Q"라 한다)를 획득하였다. 고분자 Q의 100 중량부에 대해, 백금 비닐 실록산 복합체의 백금 함량 3 wt%의 이소프로판올 용액 150 ppm를 촉매로써 메틸디메톡시시란 0.94 중량부와 90℃로 5시간 반응시켜, 메틸 디메톡시 시릴기 말단 폴리프로필렌 옥시드(A-2)를 획득되었다. 1H-NMR(JEOL Ltd. 제 JNM-LA400를 사용하여 CDCl₃ 용매 내에서 측정)에 의한 측정에 의해 말단의 메틸 디메톡시 시릴기는 평균적으로 분자 당 약

1.5 개였다.

[0304] (합성예 4)

[0305] 촉매로써 3 wt%의 백금 성분을 갖는 백금 비닐실록산 복합체의 150 ppm 존재 하에서, 획득된 고분자 Q의 100 중량부는 트리에톡시시란 1.5 중량부와 90°C로 5시간 반응되어 말단에 평균 1.5개의 트리에톡시 시릴기를 포함하는 폴리옥시 프로필렌계 고분자(A-3)를 획득되었다.

[0306] (합성예 5)

[0307] 개시제로써의 분자량 약 2,000의 폴리옥시프로필렌 글리콜과 아연 헥사시아노코발테이트 글라이머 복합체 촉매의 존재 하에서 프로필렌 옥시드의 중합을 실시하여 수평균 분자량 약 25,500(TOSOH model HLC-8120 GPC 용매 전달 시스템, TOSOH 모델 TSK-GEL H 종류 칼럼, 용매로는 THF 를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 분자량)의 2 관능성 폴리프로필렌 옥시드(이것을 "고분자 R"이라 한다) 를 획득되었다.

[0308] 획득된 고분자 R 100 중량부는 γ -이소시아네이트프로필트리에톡시시란 2.2 중량부와 90°C로 5시간 반응되어, 트리에톡시 시릴기 말단 폴리옥시 프로필렌계 고분자(A-4)를 획득되었다. ¹H-NMR(JEOL Ltd. 제 JNM-LA400를 사용하여 CDC13 용매 내에서 측정)에 의한 측정에 의해 말단의 트리에톡시시릴기는 평균적으로 분자 당 약 1.4 개였다.

[0309] (합성예 6)

[0310] 디옥틸주석 디아세테이트를 대신하여 디부틸주석 디아세테이트(상품명: NEOSTANN U-200, Nitto Kasei Co., Ltd.) 35.1g(0.1 몰)이 사용한 것 외로는 합성예 2와 동일 방법으로 수행하여 (C₄H₉)₂Sn[OSi(OC₂H₅)₃]₂(B-2)를 획득되었다.

[0311] (합성예 7)

[0312] 테트라에톡시시란을 대신하여 테트라부톡시시란 64.1g(0.2 몰)을 사용한 것 외로는 합성예 2와 동일 방법으로 수행하여 (C₈H₁₇)₂Sn[OSi(OC₄H₉)₃]₂(B-3)를 획득되었다.

[0313] (합성예 8)

[0314] 테트라에톡시시란을 대신하여 테트라메톡시시란 30.4 g(0.2 몰)을 사용한 것 외로는 합성예 2와 동일 방법으로 수행하여 (C₈H₁₇)₂Sn[OSi(OCH₃)₃]₂(B-4)를 수행되었다.

[0315] (실시예 2 내지 10, 비교예 1 내지 10)

[0316] 표 2에 보여진 제제들에 따라, 반응성 규소기를 가지는 유기 고분자, 충전제, 가소제, 유연성 부여제, 자외선 흡수제 및 광안정제를 각각 계량하여 믹서를 사용해 탈수 조건하에서 실질적으로 수분의 존재하지 않는 상태로 혼련한 후, 방습성의 용기(알루미늄 카트리지)에 밀폐되었다. 그 후 표 2에 보여진 제제들에 따라, 탈수제, 접착 부여제 및 경화 촉매를 첨가하여 일액형 경화성 조성물을 얻었다. 표 2의 일액형 조성물을 사용해, 하기 평가를 실시되었다.

[0317] 하기 다양한 첨가제들이 사용되었다.

- [0318] <가소제>PPG3000(분자량 3000의 디올형 폴리프로필렌 글리콜)
- [0319] <충전제>흰색염화CCR(Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd. 제, 아교질 탄산칼슘), TIPAQUE R-820(Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 제, 산화 티탄)
- [0320] <요변성 부여제>DISPARLON 6500(Kusumoto Chemicals, Ltd. 제, 아마이드왁스계 요변성 부여제)
- [0321] <자외선 흡수제>Tinuvin 326(Ciba Specialty Chemicals 제)
- [0322] <광안정제>Tinuvin 770(Ciba Specialty Chemicals 제)
- [0323] <접착 부여제>A-1120(Monmentive Performance Materials Inc. 제, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필 트리메톡시시란), KBM-603(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필메틸디 메톡시시란), KBM-602(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필메틸디에톡 시시란), A-Link 15(Monmentive Performance Materials Inc. 제, 3-(N-에틸 아미노)-2-메틸프로필트리메 톡시시란)
- [0324] <탈수제>A-171(Monmentive Performance Materials Inc. 제, 비닐트리메톡시시란), A-151(Monmentive Performance Materials Inc. 제, 비닐트리에톡시시란), 에틸 실리케이트 28(Colcoat Co., Ltd. 제, 테트라에톡 시시란), A-2171(Monmentive Performance Materials Inc. 제, 비닐메틸디메톡시시란)
- [0325] <경화 촉매>NEOSTANN U-820(Nitto Kasei Co., Ltd. 제, 디옥틸주석 디아세테이트), NEOSTANN U-200(Nitto Kasei Co., Ltd. 제, 디부틸주석 디아세테이트), NEOSTANN U-220 H(Nitto Kasei Co., Ltd. 제, 디부틸주석 비 스아세틸아세토네이트), NEOSTANN U-810(Nitto Kasei Co., Ltd. 제, 디옥틸주석 디라우레이트)
- [0326] (복원율)
- [0327] 표 2의 각 조성물을 23℃×3일 + 50℃×4일 간 경화하여 두께 약 3 mm의 시트를 작성되었다. 이 시트에서 3호 덤벨형으로 표본을 수집하여, 20 mm의 게이지 길이가 40 mm까지(예를 들어, 100%연성) 연장된 상태로 23℃로 24 시간 고정되었다. 이를 23℃에서 푼 후, 풀림 1시간 후에 게이지 길이가 복원한 비율로부터 복원율을 측정되었 다. 복원율이 큰 것이 복원성이 뛰어난 것을 나타낸다. 결과는 표 2에 나타내었다.
- [0328] (경화성 시험)
- [0329] 작성한 일액형 경화성 조성물의 저장 전의 경화성을 측정되었다. 경화성(스키닝 시간)은 하기 단계들에 의해 평 가되었다. 획득된 각 경화성 조성물은 두께 약 5 mm의 거푸집(mold)에 스패툴라(spatula)를 사용하여 충전해, 표면을 평면상에 정돈되었고 이를 경화 개시 시간으로 정의되었다. 표면은 일정 기간 동안 스패툴라로 접촉되었 으며, 스패툴라에 조성물이 더 이상 부착되지 않은 시점을 스키닝 시간(skinning time)으로써 측정을 실시되었 다. 스키닝 시간은 23℃ 50%RH의 조건하에서 측정되었다. 결과는 표 2에 나타내었다.
- [0330] (경화물 인장 시험)
- [0331] 각각의 경화성 조성물은 카트리지로부터 폴리에틸렌제의 거푸집에 기포가 들어가지 않게 주의 깊게 흘려 넣어, 23℃로 3일간, 그 후 50℃로 4일간 경화되었으며, 이로써 획득되는 두께 3 mm의 경화물 시트로부터 3호 덤벨형 표본을 얻었으며, 경화물 시트는 23℃ 50% RH로 인장 시험(인장 속도 200 mm/분)을 실시해, 50%연성시 응력 (M50), 파단시 응력(Tb), 파단시 연신율(Eb)을 조사되었다. 결과는 표 2에 나타내었다.
- [0332] (접착성 시험)
- [0333] 각각의 경화성 조성물은 카트리지로부터 부착물(전해 착색 알루미늄 또는 염화비닐)에 밀착되도록 밀어내어 샘플을 제작하였다. 제작한 샘플은 23℃ 50% RH로 7일 경화한 후(초기 접착성) 및 23℃ 50% RH로 7일 요양 후 50℃ 온수에 7일간 침지된 후(내수 접착성), A90° 핸드 필링 실험(hand peeling test)를 통하여 접착성을 평가하 였다. 파괴 모드로 판정해, 응집 파괴의 경우 = CF, 박층 파괴의 경우 = TCF, 계면파괴의 경우 = AF로 결과를

습윤제, 방음제, 발포재료, 도료, 분무제 등으로써 사용될 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물을 경화하여 획득되는 경화물은 유연성 및 접착성이 뛰어나며, 따라서 실링제 또는 접착제로서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 태양전지 및 이면 봉지재 등의 전기·전자 부품 재료, 전선·케이블용 절연 피복재 등의 전기 절연 재료, 탄성 접착제, 콘택트형 접착제, 스프레이형 씰재, 크랙 보수제, 타일 접착제, 분체 도료, 주형 재료, 의료용 고무 재료, 의료용 접착제, 의료기기 씰재, 식품 포장재, 슬라이딩 보드 등의 외장재의 접착부 실링제, 코팅제, 프라이머, 전자파 가림용 도전성 재료, 열전도성 재료, 핫멜트 재료(hot melt material), 전기 전자용 포팅제(potting agent), 필름, 개스킷, 다양한 성형 재료 및 철망 유리나 강화 유리 단면(절단부)의 방수·방수용 봉지재, 자동차 부품, 전기 부품, 다양한 기계 부품 등에 있어 사용되는 액상 씰제 등 다양한 용도로 사용 가능하다. 나아가, 단독 또는 프라이머의 도움을 빌려 유리, 자기, 목재, 금속, 수지 성형물 등의 광범위의 기질에 접착할 수 있기 때문에, 다양한 종류의 밀봉 조성물 및 접착 조성물로써 사용 가능하다. 또한, 본 발명의 경화성 조성물은 내장 패널용 접착제, 외장 패널용 접착제, 타일 접착제, 석재 의욕용 접착제, 천정 마무리용 접착제, 마루 마무리용 접착제, 벽마무리용 접착제, 차량 패널용 접착제, 전기·전자·정밀 기기 조립용 접착제, 다이렉트 유리용 실링제, 복층 유리용 실링제, SSG 공법용 실링제 및 건축물의 워킹 조인트용(working joint) 실링제로써도 사용 가능하다. 특히, 본 발명의 경화성 조성물은 내수 접착성이 뛰어나기 때문에, 각종 목재, 콘크리트, 슬레이트, 모르타르 등의 다공질 부착물 및 복층 유리용 실링제를 위한 접착제 및 실링제로써 유용하다.