



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월27일

(11) 등록번호 10-1993864

(24) 등록일자 2019년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/02 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)

C09D 179/04 (2006.01) C09J 179/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7010912

(22) 출원일자(국제) 2012년09월20일

심사청구일자 2017년07월13일

(85) 번역문제출일자 2014년04월23일

(65) 공개번호 10-2014-0074358

(43) 공개일자 2014년06월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/056235

(87) 국제공개번호 WO 2013/048851

국제공개일자 2013년04월04일

(30) 우선권주장

61/540,031 2011년09월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2010141396 A1\*

WO2010141397 A1

JP2009167251 A\*

JP60155234 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

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

(72) 발명자

고로디셔 일야

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

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

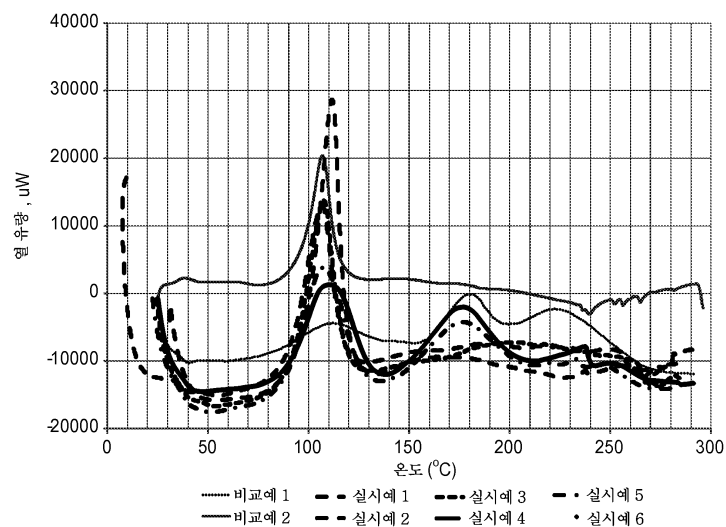
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 벤족사진의 아민/티올 경화

### (57) 요약

벤족사진 화합물과, 티올 화합물과 아민 화합물의 혼합물과의 반응에서 유도된 신규한 올리고머 및 중합체가 개시된다. 이 조성물은 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용하다.

### 대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

벤족사진, 티올 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 경화성 조성물로서,

상기 티올 화합물은 화학식  $R^4-(SH)_n$ 로 표시되고, 식 중,  $n$ 은 1 내지 6이고,  $R^4$ 는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고,

상기 아민 화합물은 화학식  $R^{10}(NHR^9)_p$ 로 표시되고, 식 중,  $R^{10}$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;  $p$ 는 1 내지 6 이고; 각각의  $R^9$ 는 H 또는 하이드로카르빌 기이며,

상기 티올 화합물 및 아민 화합물 중 하나 이상은 다작용성이고, 상기 벤족사진의 고리는 상기 티올 화합물 및 상기 아민 화합물에 의해 개환되는, 경화성 조성물.

#### 청구항 2

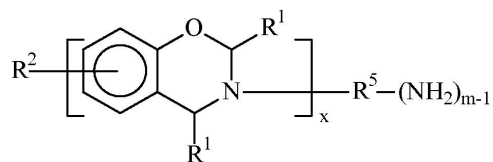
제1항에 있어서, 상기 티올 화합물은 폴리티올이고, 또는 상기 아민 화합물은 폴리아민인, 경화성 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 벤족사진은 폴리벤족사진인, 경화성 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중, 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이고;

$R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

$R^5$ 는 원자가  $x$ 를 갖는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

$m$ 은 2 내지 4이고;

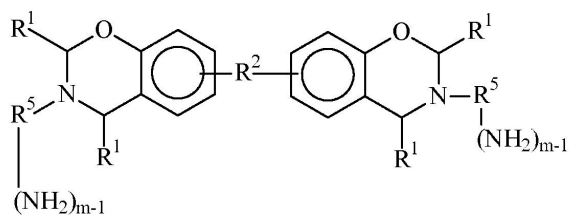
$x$ 는 1 이상임.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,  $R^5$ 는 폴리(알킬렌옥시) 기인, 경화성 조성물.

# 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중, 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이고;

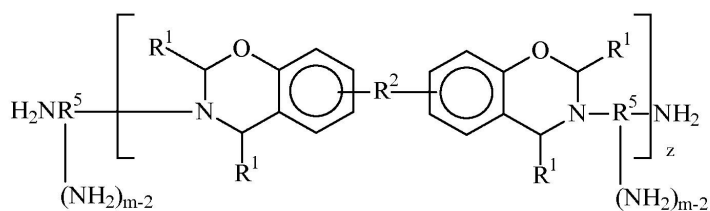
$R^2$ 는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

m은 2 내지 4이고;

$R^5$ 는 (헤테로)하이드로카르빌 기임.

# 청구항 7

제3항에 있어서, 상기 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



식 중, 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이고;

$R^2$ 는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

m은 2 내지 4이고;

z는 2 이상이고;

$R^5$ 는 1차 다이아미노 화합물의 2가 (헤테로)하이드로카르빌 잔기임.

# 청구항 8

제1항에 있어서,  $R^4$ 는 1 내지 30개의 탄소 원자 및 선택적으로 산소, 질소 또는 황인 1 내지 4개의 카테나형 (catenary) 헤테로원자를 갖는, 비-중합체성 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬-치환된 방향족 모이어티 (moiety)인, 경화성 조성물.

# 청구항 9

삭제

# 청구항 10

삭제

# 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 청구항 14

삭제

## 청구항 15

삭제

## 청구항 16

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 벤족사진 화합물과, 아민 화합물과 티올 화합물의 혼합물과의 반응으로부터 유도된 신규한 올리고머 및 중합체에 관한 것이다. 이 조성물은 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용하다.

### 배경 기술

- [0002] 벤족사진 및 벤족사진을 함유하는 조성물은 공지되어 있다 (예를 들어, 이시다(Ishida) 등의 미국 특허 제 5,543,516호 및 제6,207,786호; 문헌[S. Rimdusit and H. Ishida, "Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins", Polymer, 41, 7941-49 (2000)]; 및 문헌[H. Kimura, et al., "New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline", J. App. Polym. Sci., 72, 1551-58 (1999)] 참조).
- [0003] 미국 특허 제4,501,864호 (히긴바텀(Higginbottom))는 폴리(3,4-다이하이드로-3-치환된-1,3 벤족사진) 및 반응성 폴리아민을 포함하는 경화성 조성물을 기록하고 있는데, 여기서 폴리아민은 적어도 2작용성이고 그의 반응성은 1차 또는 2차 아민이며, 폴리(다이하이드로벤족사진)은 약 1 당량의 1차 아민, 약 1 당량의 페놀 및 약 2 당량의 포름알데하이드의 반응 생성물이다.
- [0004] 국제특허 공개 WO 2010/141396 A1호 (고로디셔(Gorodisher) 등)는 벤족사진-티올 부가물을 기재하는데, 이를 경화시켜 코팅, 실란트, 접착제, 및 다른 응용에 유용한 조성물을 생성할 수 있다. 유사하게는, 국제특허 공개 WO 2009/115586 A1호 (번즈(Burns) 등)는 인성을 향상시키기에 유용한 부가물 및 그러한 강인화 부가물을 사용하는 경화성 조성물을 기재한다.

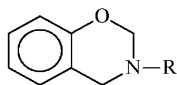
### 발명의 내용

- [0005] 본 발명은 신규한 벤족사진 - 티올/아민 부가물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이 부가물의 제조 방법에 관한 것이며, 본 방법은 벤족사진 화합물을 티올 화합물 및 1차 또는 2차 아민 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는데, 상기 반응은 옥사진 고리의 개환으로 이어지고, 설파닐메틸 아미노페놀계 및 아미노메틸 아미노페놀계 화합물의 혼합물로 이어진다. 본 발명의 벤족사진-티올/아민 부가물은 경화되어 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용한 경화된 조성물을 생성할 수 있다. 본 발명은 경화 시에 접착제, 코팅 및 접합 응용에 유용한, 벤족사진 화합물, 1차 또는 2차 아민 화합물 및 티올 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 추가로 제공한다. 예기치 않게도, 상기 아민 및 티올 화합물 둘 모두는 티올 화합물과 아민 화합물 사이의 공지된 산-염기 반응에도 불구하고 벤족사진의 개환에 독립적으로 기여한다.
- [0006] 벤족사진-티올 부가물을 제조하는 방법에서, 각각의 출발 재료는 1작용성 또는 더 고도의 작용성일 수 있다. 벤족사진은 모노- 또는 더 고도의 벤족사진일 수 있으며, 아민 화합물은 모노- 또는 더 고도의 아민일 수 있으며, 티올 화합물은 모노- 또는 더 고도의 티올일 수 있다. 그러나 티올 화합물과 아민 화합물 중 하나 이상은

다작용성 화합물, 즉 폴리티올 또는 폴리아민이어야 한다.

[0007] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "벤족사진"은 특징적인 벤족사진 고리를 갖는 화합물 및 중합체를 포함한다. 예시된 벤족사진 기에서, R은 모노- 또는 폴리아민의 잔기이다.

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] 여기서, R은 (헤테로)알킬 및 (헤테로)아릴 기를 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기를 나타낸다.

[0011] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"은 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로헵틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며, 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "헤테로(헤테로)하이드로카르빌"의 하위세트(subset)이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부타닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 6 내지 18개의 고리 원자를 포함하는 방향족 기이며, 포화, 불포화, 또는 방향족일 수 있는 융합된 고리를 포함할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "(헤테로)하이드로카르빌"은 (헤테로)하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로(헤테로)하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로(헤테로)하이드로카르빌은 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄 및 카르보네이트 작용기를 포함하는 하나 이상의 카테나형 (사슬형(in-chain)) 작용기를 선택적으로 포함할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그러한 (헤테로)하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에 "알킬", "헤테로알킬", "아릴" 및 "헤테로아릴"에 대해 기재된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

## 도면의 간단한 설명

[0015] <도 1>

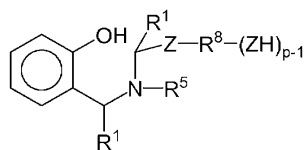
도 1은 표시된 실시예 및 비교예의 시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry; DSC) 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 벤족사진과, 아미노 화합물과 티올 화합물의 혼합물과의 반응에 의해 제조되는 신규한 벤족사진-티올/아민 부가물에 관한 것이다. 본 부가물은 아민 및 티올 기에 의한 옥사진 고리의 개환에서 생기는 특징적인 기를 갖는 것을 특징으로 한다. 벤족사진-아민/티올 부가물은 아미노메틸 아미노페놀계 및 설파닐메틸 아미노페놀계 화합물의 혼합물로서 기재될 수 있는데, 이는 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 예시된 구조에서, R<sup>5</sup>는

모노- 또는 폴리아민의 잔기이고,  $R^4$ 는 모노- 또는 폴리티올의 잔기이고,  $R^1$ 은 알데히드의 잔기이다.

[화학식 II]



여기서,

각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

$R^5$ 는 모노- 또는 폴리아민일 수 있는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

$R^8$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

Z는 -S- 및 -NR<sup>9</sup> (여기서,  $R^9$ 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;

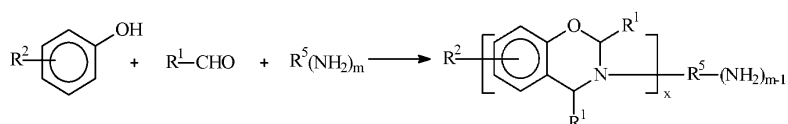
p는 1 내지 6이다.

모이어티(moiety) -Z-R<sup>8</sup>-(ZH)<sub>p-1</sub>은 출발 벤족사진 화합물의 개환 및 경화에 사용되는 아민 및 티올 화합물의 혼합물의 잔기를 나타냄이 이해될 것이다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "잔기"는 도시된 화학식에서 부착된 기, 또는 부착된 작용기의 제거 (또는 반응) 후에 남아있는 기의 (헤테로)하이드로카르빌 부분을 정의하는 데 사용된다. 예를 들어, 부티르알데히드,  $C_4H_9-CHO$ 의 "잔기"는 1가 알킬  $C_4H_9$ -이다. 헥사메틸렌 다이아민,  $H_2N-C_6H_{12}-NH_2$ 의 잔기는 2가 알킬  $-C_6H_{12}-$ 이다. 페닐렌 다이아민  $H_2N-C_6H_4-NH_2$ 의 잔기는 2가 아릴  $-C_6H_4-$ 이다. 다이아미노-폴리에틸렌 글리콜,  $H_2N-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-NH_2$ 의 잔기는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 폴리에틸렌 글리콜  $-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-$ 이다.

벤족사진-티올 부가물의 제조에 있어서, 임의의 벤족사진 화합물이 사용될 수 있다. 벤족사진은 페놀계 화합물과, 지방족 알데히드와, 1차 아민 화합물을 조합하여 제조될 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제5,543,516호 (이시다)는 벤족사진을 형성하는 용매가 없는 방법을 개시한다. 미국 특허 제7,041,772호 (아이자와(Aizawa) 등)는 유기 용매의 존재 하에 페놀 화합물, 알데히드 화합물 및 1차 아민을 반응시켜 벤족사진 수지를 합성하는 단계 및 생성된 응축수 및 유기 용매를, 가열 및 감압 하에 반응계로부터 제거하는 단계를 포함하는, 벤족사진 수지의 제조 방법을 개시한다. 1작용성, 2작용성 및 더 고차 작용성의 벤족사진을 생성하기에 적합한 다른 반응 도식이 문헌[N.N. Ghosh et al., *Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties*, *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007), pp. 1344-1391]에 기재되어 있다. 출발 벤족사진 화합물을 생성하는 한 가지 적합한 방법이 하기 반응 도식에 의해 예시된다:

[화학식 III]



여기서,

각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

$R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

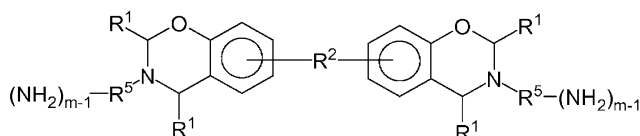
[0033]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물,  $R^5(NH_2)_m$  (여기서,  $m$ 은 1 내지 6임)의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0034]  $x$ 는 1 이상이다. 도시된 자유 아미노 기들은 추가로 반응하여 추가의 벤족사진 기를 생성할 수 있음이 이해될 것이다.

[0035] 단순함을 위해 모노페놀이 예시된다. 모노- 또는 폴리페놀계 화합물이 사용될 수 있다. 페놀계 화합물은 원한다면 제한 없이 추가로 치환될 수 있다. 예를 들어, 페놀계 화합물의 3, 4, 및 5 위치는 수소일 수 있거나, 또는 다른 적합한 치환체, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 헤테로아르알킬, 알콕시, 알콕시알킬렌, 하이드록시알킬, 하이드록실, 할로알킬, 카르복실, 할로, 아미노, 아미노알킬, 알킬카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐아미노, 아미노카르보닐, 알킬설폰닐아미노, 아미노설폰닐, 설폰산, 또는 알킬설폰닐로 치환될 수 있다. 바람직하게는 벤족사진 고리 형성을 용이하게 하기 위해 하이드록실 기에 대해 오르토(ortho)인 위치 중 적어도 하나는 비치환된다.

[0036] 화학식 III의  $R^2$  기와 관련하여, 다수의 페놀계 화합물이 고려된다.  $R^2$ 는 H일 수 있거나, 바이페닐형 페놀계 화합물을 나타내는 공유 결합 "-"일 수 있거나, 또는  $R^2$ 는 아릴 고리들을 연결하는 2가 지방족 기일 수 있다. 예를 들어,  $R^2$ 는 일반적으로 다음과 같이 예시되는, 비스페놀-A로부터 유도된 2가 아이소프로필 기일 수 있다:

[0037] [화학식 IV]



[0038]

[0039] 여기서,

[0040] 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

[0041]  $R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0042]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물,  $R^5(NH_2)_m$  (여기서,  $m$ 은 1 내지 6임)의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이다. 도시된 자유 아미노 기들은 추가로 반응하여 추가의 벤족사진 기를 생성할 수 있음이 이해될 것이다.

[0043] 페놀계 화합물의 아릴 고리는 도시된 바와 같이 페닐 고리일 수 있거나, 또는 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실로부터 선택될 수 있다. 페놀계 화합물의 아릴 고리는 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소, 또는 황을 포함하는 헤테로아릴 고리를 추가로 포함할 수 있으며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다.

[0044] 1작용성 페놀의 예에는 페놀; 크레졸; 2-브로모-4-메틸페놀; 2-알리페놀 4-아미노페놀 등이 포함된다. 2작용성 페놀 (폴리페놀계 화합물)의 예에는 페놀프탈레인; 바이페놀, 4-4'-메틸렌-다이-페놀; 4-4'-다이하이드록시벤조페논; 비스페놀-A; 1,8-다이하이드록시안트라퀴논; 1,6-다이하이드록스나프탈렌; 2,2'-다이하이드록시아조벤젠; 레소르시놀; 플루오렌 비스페놀 등이 포함된다. 3작용성 페놀의 예에는 1,3,5-트라이하이드록시벤젠 등이 포함된다.

[0045] 벤족사진 출발물질들을 제조하는 데 사용되는 알데히드 반응물에는 포름알데히드; 파라포름알데히드; 폴리옥시메틸렌; 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 일반 화학식  $R^1CHO$  (여기서,  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기임)를 갖는 알데히드 - 그러한 알데히드들의 혼합물을 포함함 - 가 포함된다.  $R^1$  기는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 또는 불포화, 또는 그 조합일 수 있다. 다른 유용한 알데히드에는 크로톤알데히드; 아세트알데히드; 프로피온알데히드; 부티르알데히드; 및 헵탈알데히드가 포함된다.

[0046] 출발 벤족사진을 제조하는 데 유용한 아미노 화합물은 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는, 치환되거나 비치환된, 1치환, 2치환 또는 더 고도로 치환된 (헤테로)하이드로카르빌 아민일 수 있다. 아민은 지방족 또는

방향족 아민일 수 있다. 이것은 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아르알킬과 같은 기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 상응하는 반응 온도에 의해 나타나는 바와 같이, 아닐린과 같은 방향족 아민으로부터 유도된 벤족사진은 지방족 아민으로부터 유도된 벤족사진보다 더 올 반응물에 대해 덜 반응성인 것으로 관찰되었다.

[0047] 출발 벤족사진 화합물의 제조에 유용한 아민은 하기 화학식:

[0048] [화학식 V]

[0049]  $R^5(NH_2)_m$

[0050] 의 것을 포함하며, (헤테로)하이드로카르빌 모노아민 및 폴리아민을 포함한다.  $R^5$ 는  $m$ 의 원자수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기일 수 있으며, 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고도의 아민의 잔기이다.  $R^5$ 는 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴일 수 있으며  $m$ 은 1 내지 4일 수 있다.  $R^5$ 는 바람직하게는 1가 및 다가 (헤테로)하이드로카르빌 (즉, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 화합물, 또는 대안적으로 1 내지 20개의 산소 헤테로 원자를 갖는 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌)로부터 선택된다.

[0051] 일 실시 형태에서,  $R^5$ 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 비-중합체성 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬-치환된 방향족 모이어티를 포함한다. 다른 실시 형태에서,  $R^5$ 는 펜던트 또는 말단 반응성  $-NH_2$  기를 갖는, 중합체성 폴리옥시알킬렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌 또는 폴리실록산 중합체를 포함한다. 유용한 중합체에는, 예를 들어, 아민-말단화된 올리고- 및 폴리- (다이하릴)실록산 및 (다이하릴)실록산 아미노 말단화된 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 및 아미노 말단화된 폴리(알킬렌 옥사이드)가 포함된다.

[0052] 임의의 1차 아민이 사용될 수 있다. 유용한 모노아민에는, 예를 들어, 메틸-, 에틸-, 프로필-, 헥실-, 옥틸-, 도데실-, 다이메틸-, 메틸에틸-, 및 아닐린이 포함된다. 용어 "다이- 또는 폴리아민"은 2개 이상의 1차 아민 기를 포함하는 유기 화합물을 지칭한다. 지방족, 방향족, 지환족, 및 올리고머성 다이- 및 폴리아민이 모두 본 발명을 실시하는 데 유용한 것으로 생각된다. 유용한 다리아민 또는 폴리아민의 부류의 대표적인 것은 4,4'-메틸렌 다이아닐린, 3,9-비스-(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 및 폴리옥시에틸렌다리아민이다. 유용한 다리아민에는 N-메틸-1,3-프로판다리아민; N-에틸-1,2-에탄다리아민; 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올; 펜타에틸렌헥사아민; 에틸렌다리아민; N-메틸에탄올아민; 및 1,3-프로판다리아민이 포함된다.

[0053] 유용한 폴리아민의 예에는 3개 이상의 아미노 기 (여기서, 3개의 아미노 기 중 적어도 하나는 1차이고, 나머지는 1차, 2차, 또는 그 조합일 수 있음)를 갖는 폴리아민이 포함된다. 예에는  $H_2N(CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ ,  $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ ,  $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ ,  $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ ,  $C_6H_5NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ , 및  $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ , 및 중합체성 폴리아민, 예를 들어, 선형 또는 분지형 (덴드리머 (dendrimer) 포함) 단일중합체 및 에틸렌아민 (즉, 아지리딘)과의 공중합체가 포함된다. 다수의 그러한 화합물은 예를 들어, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company) 또는 미국 코네티컷주 워터버리 소재의 팔츠 앤드 바우어(Pfaltz and Bauer)와 같은 일반적인 화학물질 공급처로부터 얻어질 수 있거나, 또는 입수가능하다.

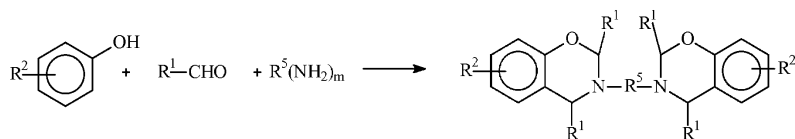
[0054] 방금 거론된 것들과 같은, 다수의 다이- 및 폴리아민은 구매가능하며, 예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌츠맨 케미칼(Huntsman Chemical)로부터 입수가능한 것들이다. 가장 바람직한 다이- 또는 폴리아민에는 지방족 다이- 및 트리아민 또는 지방족 다이- 또는 폴리아민 및 더욱 구체적으로는 2 또는 3개의 1차 아미노 기를 갖는 화합물, 예를 들어, 에틸렌 다리아민, 헥사메틸렌 다리아민, 도데칸다리아민 등이 포함된다.

[0055] 다른 유용한 아민에는 아미노산, 예를 들어, 글리신, 알라닌, 및 류신, 및 이들의 메틸 에스테르, 아미노알코올, 예를 들어, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 및 4-아미노부탄올, 에틸렌 글리콜과 다이에틸렌 글리콜을 포함하는 폴리아미노에테르 (예를 들어, 제파민(Jeffamine)<sup>TM</sup> 다리아민), 및 알케닐 아민, 예를 들어, 다이알릴아민 및 알릴메틸아민이 포함된다.

[0056] 모노아민은 알데히드 및 페놀계 화합물과 함께 고리화되어 모노-벤족사진 화합물을 생성하는 반면 다이- 또는

더 고도의 아민은 환화되어 다이- 및 폴리- 벤족사진 화합물을 생성한다는 것이 이해될 것이다: 예를 들어, 다이아민 (하기 도식 VI에서,  $m = 2$ )은 다이-벤족사진을 생성할 것이다.

[화학식 VI]



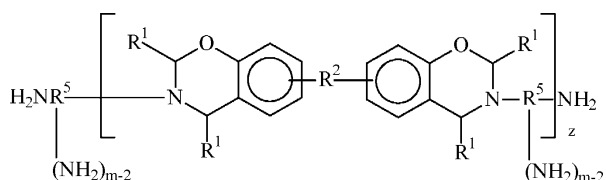
여기서, 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

$R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

$R^5$ 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

$m$ 은 2이다.

폴리아민 및 폴리페놀이 상기 제조에서 사용될 경우, 폴리벤족사진이 생성될 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리벤족사진"은 2개 이상의 벤족사진 고리를 갖는 화합물을 말할 것이다. 용어 "폴리(벤족사진)"은 벤족사진 화합물의 산-축매된 개환 및 단일중합에서 생기는 중합체를 말할 것이다.



여기서,

각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이고;

$R^2$ 는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

$m$ 은 2 내지 4이고;

$z$ 는 2 이상이고;

$R^5$ 는 1차 다이아미노 화합물의 2가 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이다.

중합체성 및 올리고머성 벤족사진 개환 부가물은 하기 반응 도식에 예시된 바와 같이 티올 화합물과 아민 화합물의 혼합물로부터 제조될 수 있다.

벤족사진 고리는 하기 화학식 VII의 티올로 개환된다:

[화학식 VII]

$R^4-(SH)_n$

여기서,  $n$ 은 1 내지 6이다.  $R^4$ 는 지방족 및 방향족 모노티올 및 폴리티올을 포함하는 임의의 (헤테로)하이드로카르빌 기를 포함한다.  $R^4$ 는 하이드록실, 산, 에스테르, 시아노, 우레아, 우레탄, 및 에테르 기를 포함하는 하나 이상의 작용기를 선택적으로 추가로 포함할 수 있다.

일부 바람직한 실시 형태에서, 티올 화합물은 하기 화학식 VIII을 갖는다:

[화학식 VIII]

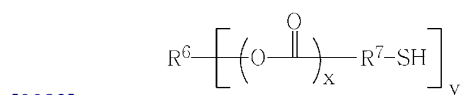
[0078]  $R^6-[(CO_2)_x-R^7-SH]_y$

[0079] 여기서,  $R^6$ 은 알킬렌 기, 아릴 기, 옥시알킬렌 기, 또는 그 조합이고,  $R^7$ 은 2가 하이드로카르빌 기이고,  $x$ 는 0 또는 1이고,

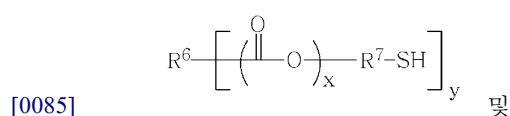
[0080]  $y$ 는 1 내지 6이다.

[0081] 화학식 VII의 화합물의 범주 내에 있는 유용한 티올 화합물에는 하기 화학식들의 티올이 포함된다:

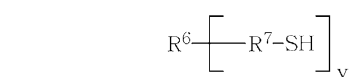
[0082] [화학식 IX]



[0084] [화학식 X]



[0086] [화학식 XI]



[0088] 여기서,

[0089]  $R^6$ 은 알킬렌 기, 아릴 기, 옥시알킬렌 기, 또는 그 조합이고,

[0090]  $R^7$ 은 2가 하이드로카르빌 기이고,

[0091]  $x$ 는 0 또는 1이고,

[0092]  $y$ 는 1 내지 6이다. 바람직하게는 화학식 IX 내지 화학식 XI의 화합물은  $R^6$ 이 알킬렌 기인 것들이다.

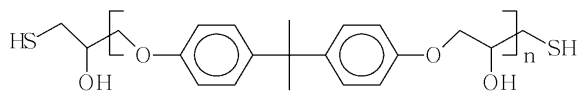
[0093] 유용한 알킬 티올에는 메틸, 에틸 및 부틸 티올뿐만 아니라 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 4-메르캅토부탄올, 메르캅토운데칸올, 2-메르캅토에틸아민, 2,3-다이메르캅토프로판올, 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란, 메르캅토프로피온산을 포함하는 메르캅토알칸산 및 그 에스테르, 2-클로로에탄티올, 2-아미노-3-메르캅토프로피온산, 도데실 메르캅탄, 티오펜올, 2-메르캅토에틸 에테르, 및 펜타에리트리톨 테트라티오글리콜레이트가 포함된다. 유용한 폴리티올의 구체적인 예에는 다이메르캅토다이에틸 설파이드; 1,6-헥산다이티올; 1,8-다이메르캅토-3,6-다이티아옥탄; 프로판-1,2,3-트라이티올; 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판; 테트라키스(7-메르캅토-2,5-다이티아헵틸)메탄; 및 트라이티오시아누르산이 포함된다.

[0094] 다른 유용한 부류의 폴리티올에는,  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -메르캅토카르복실산, 예를 들어, 티오글리콜산 또는  $\beta$ -메르캅토프로피온산 또는 그 에스테르를 포함하는, 말단이 티올-치환된 카르복실산 (또는 그 유도체, 예를 들어, 에스테르 또는 아실 할라이드)과 폴리올의 에스테르화에 의해 얻어지는 것들이 포함된다. 그렇게 얻어지는 화합물의 유용한 예에는 에틸렌 글리콜 비스(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 트라이메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(티오글리콜레이트) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)가 포함되며, 이들 모두는 구매가능하다. 바람직한 중합체성 폴리티올의 구체적인 예는 에스테르화에 의해 폴리프로필렌-에테르 글리콜 (예를 들어, 플루라콜(Pluracol<sup>TM</sup>) P201, 바스프 위안도트 케미칼 컴퍼니(BASF Wyandotte Chemical Corp.)) 및 3-메르캅토프로피온산으로부터 제조되는 폴리프로필렌 에테르 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트)이다.

[0095] 일부 실시 형태에서, 유용한 티올에는 에폭시 화합물로부터 유도되는 티올이 포함된다. 폴리티올은, 2개 이상

의 작용기를 가지며 바람직하게는 분자량이 1000 미만인 에폭시 수지와 H<sub>2</sub>S (또는 등가물) 사이의 반응으로부터 유도될 수 있다. 예를 들어, 2작용성 에폭시 수지, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지 및 비스페놀 F 에폭시 수지와, 노볼락 에폭시 수지, 예를 들어, 페놀계 노볼락 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 또는 아민 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 또한, 일반적으로 알려진 다작용성 에폭시 수지, 헤테로사이클-함유 에폭시 수지 및 지환족 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 화학물질 유형 또는 분자량 범위의 조합으로 사용할 수 있다.

[0096] 특히 유용한 폴리티올은, 티올 당량이 약 245이고 하기 일반식 (여기서, n은 1 이상임)을 갖는, 저팬 에폭시 레진스(Japan Epoxy Resins)로부터 QX-11로 입수가능한 비스페놀-A 다이글리시딜 에테르로부터 유도된 것이다:



[0097]

[0098] 유용한 가용성 고분자량 티올에는 폴리에틸렌 글리콜 다이(2-메르캅토아세테이트)인, 엘피 노스 아메리카(LP North America, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)에 의해 공급되는 LP-3<sup>TM</sup> 수지; 및 프로덕츠 리서치 앤드 케미칼 코포레이션(Products Research & Chemical Corp., 미국 캘리포니아주 글렌데일 소재)에 의해 공급되는 퍼마폴(Permapol) P3<sup>TM</sup> 수지; 및 2-메르캅토에틸아민과 카프로락탐의 부가물과 같은 화합물이 포함된다.

[0099] 벤족사진 고리는 아민 화합물에 의해 또한 개환된다. 유용한 아민 화합물은 하기 화학식 XII:

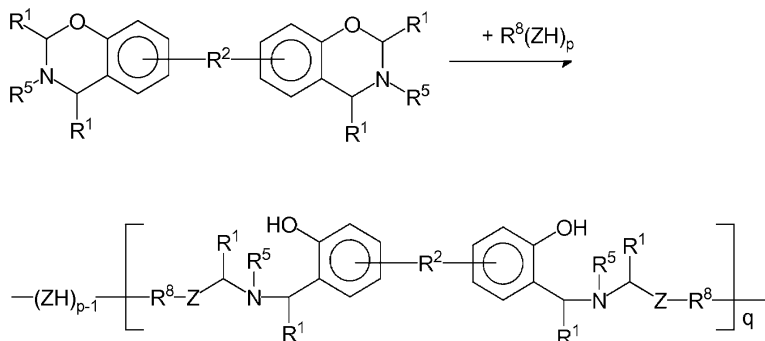
[0100] [화학식 XII]

[0101]  $R^{10} (NHR^9)_m$

[0102] 의 1차 및 2차 아민에 상응하며, 1차 및 2차 (헤테로)하이드로카르빌 모노아민 및 폴리아민을 포함한다.  $R^{10}$ 은 m의 원자수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기일 수 있으며, 적어도 하나의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고차의 아민의 잔기이다.  $R^{10}$ 은 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴일 수 있으며 m은 1 내지 4일 수 있다.  $R^{10}$ 은 바람직하게는 1가 및 다가 (헤테로)하이드로카르빌 (즉, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 화합물, 또는 대안적으로 1 내지 20개의 산소 헤테로 원자를 갖는 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌)로부터 선택된다. 각각의  $R^9$ 는 독립적으로 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기이며, m은 1 내지 6이다.

[0103] (상기) 벤족사진의 제조에 사용되는 동일한 아민은 또한 티올 화합물과 조합되어 개환 반응에서 유용할 것임이 당업자에게 명백할 것이다.

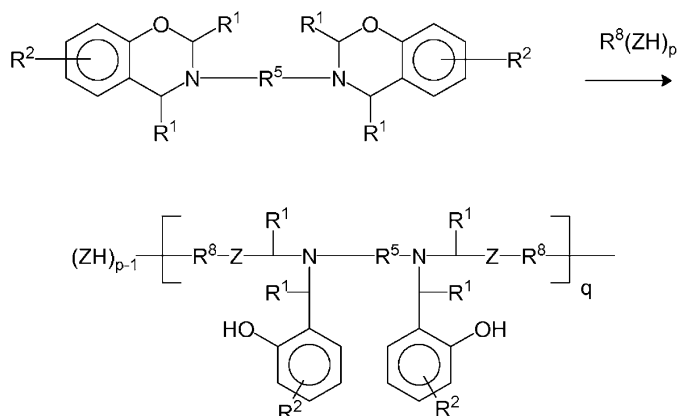
[0104] [화학식 XIII]



[0105]

[0106] 또는

[0107] [화학식 XIV]



[0108]

[0109] 여기서,

[0110] 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

[0111]  $R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0112]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0113]  $R^8$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0114] Z는 -S- 또는 -NR<sup>9</sup> (여기서, 각각의  $R^9$ 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;

[0115] p는 1 내지 6이고;

[0116] q는 1 이상, 바람직하게는 2 이상이다.

[0117] 상기 개환 반응 도식으로부터 명백한 바와 같이, 아민 및 티올 화합물의 혼합물은 하기 화학식 XV로 표시된다:

[0118] [화학식 XV]

[0119]  $R^8-(ZH)_p$

[0120] 여기서,

[0121]  $R^8$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0122] Z는 -S- 또는 -NR<sup>9</sup> (여기서,  $R^9$ 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;

[0123] p는 1 내지 6이다.

[0124] 도식 XIII 및 도식 XIV, 및 본 명세서의 다른 도식들의 생성물은 자유 티올 및 아민 기의 조합 "Z"를 도시함을 주목하라. 상기 도시는 출발 재료에 존재하는 모든 Z 기를 설명하는 데 사용되는데, 상기 Z 기는 후속 반응에 이용가능하다. 따라서 출발 비스-벤족사진 은 아민 화합물 (XII)과 티올  $R^4(SH)_n$  (VII)의 혼합물과 반응하며, 초기 반응 생성물은 "n-1"개의 Z 기를 가지며, 이는 추가의 벤족사진 기와의 추가 반응에 이용가능할 수 있다. 또한, 출발 벤족사진은 폴리아민용으로 준비되었으므로,  $R^5$  기는 추가의 벤족사진 기에 연결될 수 있다.

[0125] 조성물은 하나 이상의 다작용성 티올 화합물 또는 아민 화합물을 포함하기 때문에, 중합체성 반응 생성물이 생성됨을 또한 주목하라.

[0126] 화학식 XV로 표시된 아민 및 티올 화합물의 혼합물은 아민 기와 티올 기의 합계 대 벤족사진 기의 몰 비가 2:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:2가 되도록 하는 양으로 사용된다. 화학식 XV의 상기 혼합물 중 티올 당

량 대 아민 당량의 비는 50:1 내지 1:5이다. 1차 아민은 2 몰당량을 가지며 2차 아민은 1 몰당량을 가짐이 이해될 것이다.

- [0127] 일부 실시 형태에서, 미반응 벤족사진은 단일중합하여 벤족사진-티올/아민 부가물과 폴리(벤족사진)의 동연적(coextensive) 혼합물 또는 중합체 네트워크를 형성할 것이므로, 과량의 벤족사진을 갖는 것이 바람직하다. 그러한 실시 형태에서, 벤족사진 기 대 아민 기와 티올 기의 합계의 몰량 비는 약 1.1:1 내지 50:1이다.
- [0128] 도식 XIII 및 도식 XIV의 화합물들은 순수한 또는 적합한 용매 중에서의 벤족사진 화합물, 아민 화합물 및 티올 화합물의 조합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 용매에는, 바람직하게는 실온에서, 반응물들이 용해될 수 있는 것이 포함된다. 용매에는 반응물과 비-반응성인 것 및 공-반응물의 후속적인 용해를 제공하는 것이 포함될 수 있다. 적합한 용매의 예에는 부틸 아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 등이 포함된다. 티올 및 아민-유도 개환은 발열성이기 때문에 가열은 일반적으로 불필요하다.
- [0129] 원한다면, 산 촉매를 사용하여 벤족사진의 개환을 촉진할 수 있다. 적합한 산 촉매는 무기 강산, 예를 들어 염산, 황산, 인산 등; 및 유기 산, 예를 들어 아세트산, 파라-톨루엔 설폰산 및 옥살산을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 산 촉매는 벤족사진 및 티올 반응물의 양에 대해 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [0130] 본 조성물은 경질 표면 코팅, 및 패턴 코팅을 비롯한 코팅으로서; 감압 접착제 및 구조용 접착제를 비롯한 접착제로서; 실란트로서; 및 전자 기기 및 다른 기재용 코팅으로서 사용될 수 있다. 경화되거나 부분적으로 경화되는 경우, 벤족사진 조성물은 점착성(tack)을 포함하는, 감압 접착제 특성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진-티올 부가물의 경화된 코팅을 갖는 기재를 포함하는 코팅된 물품을 제공한다.
- [0131] 조성물은 25 내지 500 마이크로미터 이상의 범위의 유용한 두께로 기재 상에 코팅될 수 있다. 코팅은 임의의 통상적인 수단, 예를 들어, 롤러, 딥, 나이프, 또는 압출 코팅에 의해서 달성될 수 있다. 코팅을 용이하게 하기 위해 경화성 조성물의 용액이 사용될 수 있다. 조성물을 가교결합하여 가교결합된 조성물을 형성하기 전에, 원하는 코팅 두께를 유지하기 위해서는 적합한 두께가 필요하다.
- [0132] 유용한 기재는 임의의 성질 및 조성의 것일 수 있으며, 무기 또는 유기일 수 있다. 유용한 기재의 대표적인 예에는 세라믹, 유리를 포함하는 규산질 기재, 금속, 천연석 및 인조석, 직조 및 부직 물품, 열가소성 물질 및 열경화성 물질 (예를 들어, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 예를 들어, 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)을 포함하는 중합체성 재료, 실리콘, 페인트 (예를 들어, 아크릴 수지에 기반한 것들), 분말 코팅 (예를 들어, 폴리우레탄 또는 하이브리드 분말 코팅), 및 목재, 및 전술한 재료들의 복합체가 포함된다.
- [0133] 본 발명은 또한 미경화되거나 부분적으로 경화된 벤족사진 조성물의 코팅을 적합한 기재, 예를 들어, 접착제 테이프 배킹 상에 포함하는 감압 접착제를 제공한다. 감압 접착제 물품을 제조하는 바람직한 방법은 신규한 조성물을 유용한 코팅 점도로 부분적으로 경화하는 단계, 부분적으로 가교결합된 조성물을 기재 (예를 들어, 테이프 배킹) 상에 코팅하는 단계, 및 조성물을 추가로 경화하는 단계를 포함한다. 유용한 코팅 점도는 일반적으로 500 내지 10,000 cP의 범위이다.
- [0134] 실시예
- [0135] 약어
- [0136] 하기 약어들을 하기에서 본 문서에서 사용하였다:
- [0137] BNZOX - 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠맨 어드밴스드 머티리얼즈 아메리카즈 인크.(Huntsman Advanced Materials Americas Inc.)로부터의 아랄다이트(Araldite)(등록상표) 35600 벤족사진.
- [0138] THIOL 1 - 독일 마르샤르트 소재의 브루노 보크 케미셰 파브리크 게엠베하 운트 컴퍼니(BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co.)로부터의 티오큐어(Thiocure)(등록상표) TMPMP.
- [0139] THIOL 2 - 독일 마르샤르트 소재의 브루노 보크 케미셰 파브리크 게엠베하 운트 컴퍼니로부터의 티오큐어(등록상표) ETTMP 1300.
- [0140] THIOL 3 - 실온에서 배합되고 반투명해질 때까지 혼합된, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴퍼니(The Dow Chemical Company)로부터의 1부의 파라로이드(Paraloid)<sup>TM</sup> EXL-2600 코어 셸 강인화제와 2부의 티오큐어(등록상표) TMPMP (상기 THIOL 1)의 혼합물.

- [0141] THIOI 4 - 실온에서 배합되고 반투명해질 때까지 혼합된, 2부의 티오큐어(등록상표) ETTMP 1300과 1부의 파라로이드™ EXL-2600 코어 셀 강인화제의 혼합물.
- [0142] AMINE 1 - 일본 도쿄 소재의 미쓰비시 가스 케미칼 컴퍼니, 인크.(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.)로부터의 MXDA.
- [0143] 절차 및 시험 방법
- [0144] 반대로 명시된 경우를 제외하고는, 양은 당량(eq)으로 주어진다. 당량은 반응물 분자의 몰당 반응성 기의 몰을 기준으로 한다. 그러므로, 2 당량의 2작용성 반응물은 1 몰의 그 반응물을 나타내고, 1 몰의 3작용성 반응물은 3 당량의 그 반응물을 나타낼 것이다. 촉매는 1작용성인 것처럼 처리된다.
- [0145] 시차 주사 열량법(DSC)을 주어진 반응 혼합물의 분취물에 대해 수행하였는데, 이 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이, 인크.(Seiko Instruments USA, Inc.), 미국 캘리포니아주 토렌스 소재) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다.
- [0146] ASTM 국제 시험 절차 ASTM D 1002 - 05, "장력 부하에 의해 단일-접침-조인트식 접착제 접합 금속 시편들(금속-금속)의 겹보기 전단 강도의 표준 시험 방법[Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal.)]에 기재된 바와 같이 중첩 전단 강도 시험(Overlap Shear Strength Test; OLS)을 이용하여 응집 강도를 측정하였다. 보잉 에어크라프트 컴퍼니 규격(Boeing Aircraft Company specification) BAC-5749에 따라 탈지(degrease)된 10 cm × 18 cm × 0.16 cm (4 in × 7 in × 0.063 in) 7075 T6 베어 알루미늄(bare aluminum)을 사용하여 중첩 또는 "접침"(lap) 전단 시편을 제조하였다. 이러한 탈지 공정은 먼저 알루미늄 샘플들을 가성 용액에 침지시키고, 이어서 물로 행구는 것을 포함하였다. 다음, 상기 샘플들을 고도 산성 중크롬산나트륨/황산/알루미늄 용액에서 에칭시켰다. 그 후, 상기 샘플들을 보잉 에어크라프트 컴퍼니 규격 BAC-5555에 따라 인산 용액에서 양극처리하였다. 양극처리 전압은 15 볼트였다. 시편들을 ASTM 시험 방법 D-1002-05에 기재된 바와 같이 생성하였다.
- [0147] 구체적인 코팅 조건은 하기에 기재된 바와 같이 각각의 실시예에서 달리 하였다. 일반적으로, 접착제의 대략 1.3 cm (0.5 in) × 0.15 mm의 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 피착체 각각의 한쪽 에지에 적용하였다. 접합 라인(bondline) 두께 제어용 스페이서로서 3개의 75 마이크로미터 직경 피아노 선을 사용하였다. 접착부를 폐쇄하고 에지에 테이프를 붙였다. 접착부를 알루미늄 박편 시트와 판지 조각 사이에 두었다. 2개의 6.4 kg (14 lb) 강판은 사용하였는데, 이들 둘 모두를 판지의 상부에 두어 압력을 가하여 접착제가 퍼지게 하였다. 접착제를 (각각의 실시예에 기재된 바와 같이) 경화되게 한 후, 큰 시편을 2.5 cm (1 in) 폭의 더 작은 시편으로 잘라서 3.2 cm<sup>2</sup> (0.5 in<sup>2</sup>)의 접합 면적을 제공하였다. 각각의 더 큰 시편으로부터 6개의 중첩 전단 시편을 얻었다. 0.254 cm/min (0.1 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여, 신테크(SINTECH) 인장 시험기 (엠티에스 시스템즈 코포레이션(MTS Systems Corporation), 미국 미네소타주 에텐 프래리 소재)에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접합부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼(vernier caliper)를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 예시된 중첩 전단 강도는 (2 × 파괴 하중)/(측정된 폭)으로서 계산된다. 6회 시험의 결과로부터 평균(mean) 및 표준 편차를 계산하였다.
- [0148] 접착 필름을 위한 유동 롤러 박리 강도 시험 (FRP)
- [0149] 20.3 × 7.6 × 0.16 cm (8 in의 길이 × 3 in의 폭 × 0.063 in의 두께), 및 25.4 × 7.6 × 0.064 cm (10 in의 길이 × 3 in의 폭 × 0.025 in의 두께)로 측정되는 2024-T3 베어 알루미늄의 프라이밍된 패널들을 하기 "포레스트 프로덕츠 레보러토리(Forest Products Laboratory; FPL)의 에칭된 그리고 인산 양극처리된 알루미늄 기재"에 기재된 시험용으로 준비하였다. 프라이밍된 패널들을 중첩 전단 샘플에 대해 사용된 것과 동일한 필름 접착제 및 경화 사이클을 사용하여 함께 접합시키고, 이어서 하기와 같이 변형하여 ASTM D-3167-76에 따라 유동 롤러 박리 강도에 대해 평가하였다: 접합된 알루미늄 패널의 길이 방향을 따라 12.7 cm (0.5 인치) 폭으로 측정된 시험 스트립을 잘랐다. 30.5 cm/min (6 인치/분)의 속도로 작동되는 인장 시험기를 사용하여 더 두꺼운 기재로부터 더 얇은 기재를 박리하였으며, 그 결과를 2.54 cm (1 인치)의 폭으로 정규화하였다.
- [0150] 포레스트 프로덕츠 레보러토리(FPL)의 에칭된 그리고 인산 양극처리된 알루미늄 기재
- [0151] 상기에 기재된 알루미늄 기재들을 접합 전에 하기와 같이 처리하였다:
- [0152] 1) 71℃ (160±10°F)의 온도에서, 미국 캘리포니아주 로스앤젤레스 소재의 마틴 에어로스페이스(Martin

Aerospace)로부터 입수가 가능한 아이소프렙(ISOPREP) 44와 같은 가성 세척액에 10분 동안 침지시키고;

[0153] 2) (랙(rack) 내의) 시트들을 수돗물 탱크 중에 10분 동안 함침시키고;

[0154] 3) 2 내지 3분 동안 수돗물로 분무하여 행구고;

[0155] 4) 66℃ (150°F)에서 10분 동안 FPL 에치 (황산, 중크롬산나트륨 및 알루미늄의 고온 용액, 미국 위스콘신주 매디슨 소재의 포레스트 프로덕츠 래보라토리에 의해 기재된 공정과 유사한 최신 버전의 ASTM D-2651의 섹션 7에 따름; 문헌[*The Electrochemistry of the FPL (Forest Products Laboratory) Process and its Relationship to the Durability of Structural Adhesive Bonds*, A. V. Pocius, The Journal of Adhesion, Volume 39, Issue 2-3, 1992] 참조)의 탱크 중에 침지시키고;

[0156] 5) 3 내지 5분 동안 수돗물로 분무하여 행구고;

[0157] 6) 주위 온도에서 10분 동안 그리고 이어서 71℃ (150°F)에서 재순환식 공기 오븐 내에서 30분 동안 드립 드라이(drip dry)시켰다.

[0158] 모든 경우에, 패넬을 하기와 같이 추가로 처리하였다. 에칭된 패넬들은 20 내지 25분 동안 15 V의 전압을 가하여 22℃에서 인산 중에 침지시키고, 이어서 수돗물로 행굼으로써 양극처리하였다. 습윤 샘플 표면들을 대략적으로 수평으로 하여, 수막을 관찰하여 표면이 비습윤된 영역을 나타내는 임의의 "워터 브레이크"(water break)에 대하여 점검하였는데, 상기 워터 브레이크는 표면 오염을 나타낸다. 이 단계에 이어서 실온에서 10분 동안 공기 건조시키고, 그 후 66℃에서 10분 동안 강제 통풍 오븐에서 오븐 건조시켰다. 생성된 양극처리된 알루미늄 패넬들을 처리한지 24시간 이내에 바로 프라이밍하였다. 양극처리된 패넬들은 2.6 내지 5.2 마이크로미터 (0.00010 내지 0.00020 in)의 건조 프라이머 두께를 제공하도록 제조업자의 사용설명서에 따라 알루미늄용 부식억제 프라이머 (쓰리엠 스카치-웰드(3M Scotch-Weld)<sup>TM</sup> 구조용 접착제 프라이머(Structural Adhesive Primer) EW-5000, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능함)로 프라이밍하였다.

#### [0159] 비교예 1

[0160] 실온에서 미분화 2.31 g의 BNZOX (0.01 mol의 벤족사진)에 1.33 g의 THIOL 1 (0.01 mol의 티올)을 첨가하였다. 상기 성분들을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 비교예 1로 표시된 시차 주사 열량법(DSC) 트레이스를 얻었다.

#### [0161] 비교예 2

[0162] 실온에서 미분화 2.31 g의 BNZOX (0.01 mol의 벤족사진)에 0.34 g의 AMINE 1 (0.01 mol의 아민)을 첨가하였다. 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 비교예 2로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.

#### [0163] 실시예 1

[0164] 0.133 g의 THIOL 1 (0.001 mol의 티올)을 0.306 g의 AMINE 1 (0.009 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 2.31 g의 미분화 BNZOX (0.01 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 실시예 1로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.

#### [0165] 실시예 2

[0166] 1.33 g의 THIOL 1 (0.01 mol의 티올)을 1.02 g의 AMINE 1 (0.03 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 9.24 g의 미분화 BNZOX (0.04 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 실시예 2로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.

#### [0167] 실시예 3

[0168] 1.33 g의 THIOL 1 (0.01 mol의 티올)을 0.68 g의 AMINE 1 (0.02 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 6.93 g의 미분화 BNZOX (0.03 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 실시예 3으로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.

#### [0169] 실시예 4

[0170] 1.33 g의 THIOL 1 (0.01 mol의 티올)을 0.34 g의 AMINE 1 (0.01 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 4.62 g의 미분화 BNZOX (0.02 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취물을 취하여 도 1에서 실시예 4로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.

- [0171] 실시예 5
- [0172] 2.66 g의 THIOL 1 (0.02 mol의 티올)을 0.34 g의 AMINE 1 (0.01 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 6.93 g의 미분화 BNZOX (0.03 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취 물을 취하여 도 1에서 실시예 5로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.
- [0173] 실시예 6
- [0174] 3.99 g의 THIOL 1 (0.03 mol의 티올)을 0.34 g의 AMINE 1 (0.01 mol의 아민)에 첨가하고, 생성된 용액을 9.24 g의 미분화 BNZOX (0.04 mol의 벤족사진)에 첨가하였다 (실온). 이들 성분을 균일한 덩어리로 교반하고, 분취 물을 취하여 도 1에서 실시예 6으로 표시된 DSC 트레이스를 얻었다.
- [0175] 조합형 티올-아민 공경화(co-cure)에서, 벤족사진류 경화 사실은 그 자체로 매우 놀라운 것이다. 아민 경화는 산성 티올의 부가에 의해 초래되는 산-염기 상호작용에 의해 완전히 억제되거나 또는 저지되어야 한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 산-염기 상호작용에서 티올에 의해 복합체가 형성된 아민은 자유 아민의 경우와 대비하여, 그리고 더 높은 온도의 발열 피크를 갖는 것과 대비하여 경화 개시의 지연을 제공하여야 하며, 그 이유는 벤족사진의 개환을 위하여 상기 산-염기 상호작용을 파괴하고 아민을 모집하는 데 추가의 에너지가 요구될 것이기 때문이다.
- [0176] 후자의 3가지의 실시예 (실시예 4 내지 실시예 6)에서, 충분한 양의 티올을 (1차 + 2차 아민에 대하여) 적어도 화학량론적 당량 및 (아민에 대하여) 3배 이하의 몰 과량을 위하여 첨가하였으며, 이때 티올을 충분한 것보다 확실히 더 많은 양으로 아민에 직접적으로 첨가하여 이러한 산-염기 쌍 중 모든 이용가능한 아민을 속박하였다.
- [0177] 따라서, 벤족사진의 아민 경화의 프로파일에서 어떠한 변화도 관찰되지 않는다는 사실은 놀라울 뿐만 아니라 반직 관적이다. 사실상, 도 1에 따르면, 아민 경화 발열 피크에서의 감소는 상기 경우들 중 어떠한 것에서도 관찰되지 않는다.
- [0178] 접착성
- [0179] 비교예 3
- [0180] 100℃로 가열한 23.1 g의 BNZOX (0.1 mol의 벤족사진)에 6.8 g의 AMINE 1 (0.1 mol의 아민) 및 5.2 g의 파라로이드™ 2600 코어-셸 입자 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 파라로이드™ EXL-2600?)를 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 상기 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 라이너들 사이에 침착시키고, 125 마이크로미터 두께의 필름을 고온 (100℃) 나이프를 통하여 당겼다. 그 후, 이 필름을 사용하여 중첩 전단(OLS) 및 고정 롤러 박리 (FRP) 샘플을 제조하였으며, 이는 이전에 기재된 바와 같았다. 상기 샘플들을 180℃ 에서 2시간 동안 경화시켰다. 그 후, 이전에 기재된 바와 같이 중첩 전단 시험 및 박리 시험을 실시하여 하기 표 1에 열거된 측정치들을 얻었다.
- [0181] 실시예 7
- [0182] 100℃로 가열한 23.1 g의 BNZOX (0.1 mol의 벤족사진)에 2.24 g의 AMINE 1 (0.033 mol의 아민)과 13.2 g의 THIOL 3 (0.066 mol의 티올)의 혼합물을 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 상기 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너들 사이에 침착시키고, 125 마이크로미터 두께의 필름을 고온 (100℃) 나이프를 통하여 당겼다. 그 후, 이 필름을 사용하여 중첩 전단 및 FRP 샘플을 제조하였으며, 이는 이전에 기재된 바와 같았다. 상기 샘플들을 180℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 그 후, 이전에 기재된 바와 같이 중첩 전단 시험 및 박리 시험을 실시하여 하기 표 1에 열거된 측정치들을 얻었다.
- [0183] 실시예 8
- [0184] 100℃로 가열한 23.1 g의 BNZOX (0.1 mol의 벤족사진)에 2.24 g의 AMINE 1 (0.033 mol의 아민), 28.9 g의 THIOL 2 (0.066 mol)와 9.5 g의 파라로이드 2600의 혼합물을 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 상기 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너들 사이에 침착시키고, 125 마이크로미터 두께의 필름을 고온 (100℃) 나이프를 통하여 당겼다. 그 후, 이 필름을 사용하여 중첩 전단 및 FRP 샘플을 제조하였으며, 이는 이전에 기재된 바와 같았다. 상기 샘플들을 180℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 그 후, 이전에 기재된 바와 같이 중첩 전단 시험 및 박리 시험을 실시하여 하기 표 1에 열거된 측정치들을 얻었다.

표 1

아민/티올 벤족사진 경화 대 아민 벤족사진 경화 및 접착제 성능

예 번호	조성	OLS			FRP		
		평균	최대	SD	평균	최대	SD
비교예 3	BisABZ/AMINE1 1/1 (15%CS)	980	1912	568	3.0	3.2	0.3
실시예 7	BNZOX/AMINE1 /THIOL3 3/1/2 (11%CS)	2097	2494	291	1.93	2.12	0.15
실시예 8	BisABZ/AMINE1 /THIOL2 3/1/2 (15%CS)	1793	1866	60	35.2	39.4	4.7

[0185]

[0186]

상기 표에서, 15%CS는 15 wt% 파라로이드 2600 코어셀 강인화제를 의미한다. 이와 유사하게, 실시예 7에 대한 표 기입에서, BNZOX/AMINE1/THIOL3/ 312는 3부의 BNZOX, 1부의 아민, 2부의 티올을 의미한다. THIOL3은 2부의 Thiol 1에 대한 1부의 파라로이드™ EXL-2600 코어 셀이기 때문에, CS (코어 셀)가 11 중량%로 존재하는 것이 성취된다.

[0187]

상기 데이터는 적당한 티올 공경화제(co-curing agent)의 선택이 벤족사진 조성물들의 박리 접합 강도에 극적인 영향을 줄 수 있음을 시사한다. 한편, 중첩 전단 강도는 ETMP1300의 경우 거의 2배까지 그리고 TMPMP 공경화의 경우 2배 초과까지 유의하게 증가한다. 티올-아민 공경화된 샘플의 성능 개선은 독립적인 두 경화제에 의해 주어지는 더욱 큰 처리성의 B-스테이지가능(stageable) 경화의 관점에서 훨씬 더 두드러진다.

[0188]

본 발명은 하기의 실시 형태들에 의해 예시된다:

[0189]

1. 벤족사진, 티올 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 경화성 조성물로서, 상기 티올 화합물 및 아민 화합물 중 하나 이상은 다작용성인, 경화성 조성물.

[0190]

2. 상기 티올 화합물은 폴리티올인, 실시 형태 1의 경화성 조성물.

[0191]

3. 상기 아민 화합물은 폴리아민인, 실시 형태 1의 경화성 조성물.

[0192]

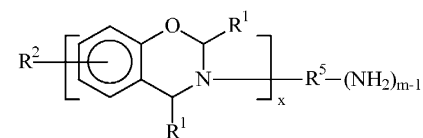
4. 폴리티올 및 폴리아민을 포함하는, 실시 형태 1의 경화성 조성물.

[0193]

5. 벤족사진은 폴리벤족사진인, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물.

[0194]

6. 폴리벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 5의 경화성 조성물:



[0195]

여기서, 각각의  $\text{R}^1$ 은 H 또는 알킬 기이고;

[0196]

$\text{R}^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0197]

$\text{R}^5$ 는 원자가 x를 갖는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

[0198]

m은 2 내지 4이고; 및

[0199]

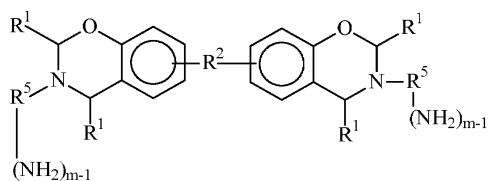
x는 1 이상임.

[0200]

7.  $\text{R}^5$ 는 폴리(알킬렌옥시) 기인, 실시 형태 6의 경화성 조성물.

[0201]

[0202] 8. 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 5의 경화성 조성물:



[0203]

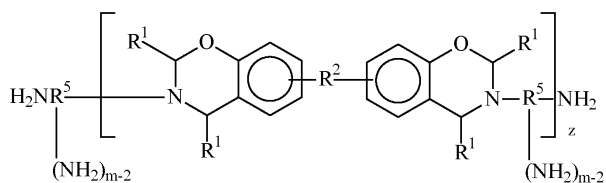
[0204] 여기서, 각각의 R¹은 H 또는 알킬 기이고;

[0205] R²는 H, 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0206] m은 2 내지 4이고;

[0207] R⁵는 (헤테로)하이드로카르빌 기임.

[0208] 9. 폴리벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 5의 경화성 조성물:



[0209]

[0210] 여기서,

[0211] 각각의 R¹은 H 또는 알킬 기이고;

[0212] R²는 공유 결합, 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0213] m은 2 내지 4이고;

[0214] z는 2 이상이고;

[0215] R⁵는 1차 다이아미노 화합물의 2가 (헤테로)하이드로카르빌 잔기임.

[0216] 10. 폴리티올은 하기 화학식으로 표시되는, 실시 형태 2 내지 10 중 어느 하나의 경화성 조성물: R⁴-(S-H)ₙ

여기서, R⁴는 원자가 n을 갖는 (헤테로)하이드로카르빌이고, n은 1 내지 6임.

[0217] 11. R⁴는 1 내지 30개의 탄소 원자 및 선택적으로 산소, 질소 또는 황의 1 내지 4개의 카테나형 헤테로원자를 갖는 비-중합체성 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬-치환된 방향족 모이어티인, 실시 형태 10의 경화성 조성물.

[0218] 12. 아민 화합물과 티올 화합물의 혼합물은 하기 화학식으로 표시되는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물:

[0219] R⁸-(ZH)ₚ

[0220] 여기서, R⁸은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0221] Z는 -S- 또는 -NR⁹ (여기서, 각각의 R⁹는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;

[0222] p는 1 내지 6임.

[0223] 13. 티올 화합물은 하기 화학식으로 표시되는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물:

[0224]  $R^4-(SH)_n$

[0225] 여기서,  $n$ 은 1 내지 6이고,  $R^4$ 는 (헤테로)하이드로카르빌 기임.

[0226] 14. 상기 아민은 하기 화학식으로 표시되는, 상기 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 조성물:

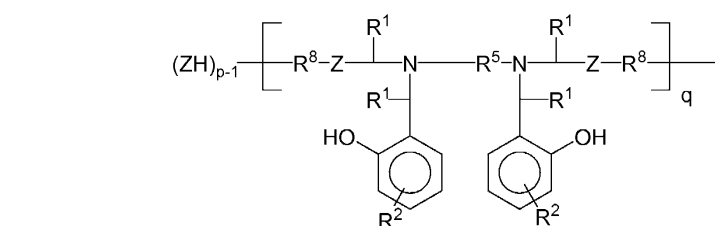
[0227]  $R^{10}(NHR^9)_p$

[0228] 여기서,  $R^{10}$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

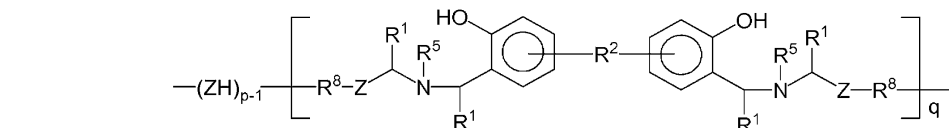
[0229]  $p$ 는 1 내지 6이고;

[0230] 각각의  $R^9$ 는 H 또는 하이드로카르빌 기임.

[0231] 15. 하기 화학식으로 표시되는 개환 벤족사진 올리고머:



또는



[0233]

[0234] 여기서,

[0235] 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고,

[0236]  $R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0237]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

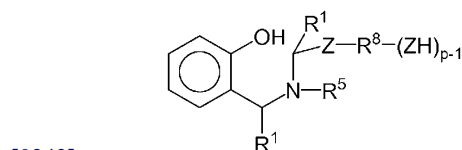
[0238]  $R^8$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0239]  $Z$ 는  $-S-$  또는  $-NR^9$  (여기서, 각각의  $R^9$ 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;

[0240]  $p$ 는 1 내지 6임.

[0241] 16. 하기 화학식 II로 표시되는 올리고머:

[0242] [화학식 II]



[0243]

[0244] 여기서,

[0245] 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

- [0246]  $R^2$ 는 H, 공유 결합, 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이며, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;
- [0247]  $R^5$ 는 모노- 또는 폴리아민일 수 있는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;
- [0248]  $R^8$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;
- [0249] Z는 -S- 및  $-NR^9$  (여기서, 각각의  $R^9$ 는 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기임)의 조합이고;
- [0250] p는 1 내지 6임.

## 도면

### 도면1

