



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0023983
(43) 공개일자 2017년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
C08F 220/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7001621
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년01월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/035530
- (87) 국제공개번호 WO 2015/200007
국제공개일자 2015년12월30일
- (30) 우선권주장
62/016,321 2014년06월24일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
톱슨 재커리 제이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
가사하라 다카히로
일본 도쿄 141-8684 시나가와쿠 기타시나가와 6-7-29
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **접착제 전구체 조성물, 2-파트 접착제 키트, 및 접착제 조성물의 제조 방법**

(57) 요약

파트 A 및 파트 B를 갖는 2-파트 접착제 키트가 개시되어 있다. 파트 A, 즉 접착제 전구체 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 및 하나 이상의 니트로 화합물을 포함한다. 파트 B는 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 다가 금속의 하나 이상의 염 또는 산화물, 및 하나 이상의 비금속 할라이드 염을 포함한다. 파트 A와 파트 B를 조합함으로써 접착제 조성물을 제조하는 방법이 또한 개시되어 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/00 (2013.01)

C09J 133/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

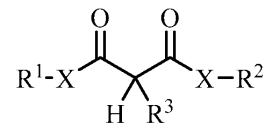
하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물;

하기 화학식 1로 표시되는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염; 및

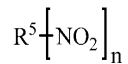
하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물

을 포함하는, 접착제 전구체 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

각각의 X는 독립적으로 O, S, $\text{-N}^{\text{R}^4}\text{-}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{-C-} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

R^5 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실 기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

n은 양의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 유기 과산화물을 추가로 포함하는 접착제 전구체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 니트로 화합물은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 존재하는, 접착제 전구체 조성물.

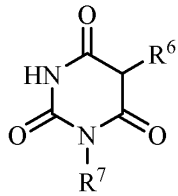
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 니트로 화합물은 2-니트로벤조산을 포함하는, 접착제 전구체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 중 하나 이상은 하기 화학식 3으로 표시되는, 접착제 전구체 조성물:

[화학식 3]



상기 식에서,

R⁶ 및 R⁷은 H, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴 기, 및 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물은 메타크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 접착제 전구체 조성물.

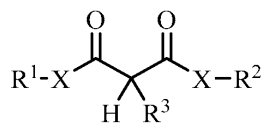
청구항 7

i) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 및 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물을 포함하는, 파트 A 조성물; 및

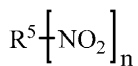
ii) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 다가 금속의 하나 이상의 염 또는 산화물, 및 하나 이상의 비금속 할라이드 염을 포함하는, 파트 B 조성물

을 포함하는, 2-파트 접착제 키트:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

R³은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

각각의 X는 독립적으로 O, S, $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ 를 나타내고;

각각의 R⁴는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

R^1 , R^2 , R^3 , 또는 R^4 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

R^5 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트록실 기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

n은 양의 정수를 나타낸다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 파트 A 조성물은 하나 이상의 유기 과산화물을 추가로 포함하는, 2-파트 접착제 키트.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 파트 A 조성물 또는 상기 파트 B 조성물 중 하나 이상은 강인화제(toughening agent)를 추가로 포함하는, 2-파트 접착제 키트.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 니트로 화합물은 상기 파트 A 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 존재하는, 2-파트 접착제 키트.

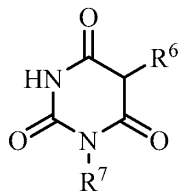
청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 니트로 화합물은 2-니트로벤조산을 포함하는, 2-파트 접착제 키트.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 중 하나 이상은 하기 화학식 3으로 표시되는, 2-파트 접착제 키트:

[화학식 3]



상기 식에서,

R^6 및 R^7 은 H, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴 기, 및 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물은 메타크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 2-파트 접착제 키트.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 2-파트 접착제 키트의 파트 A 조성물과 파트 B 조성물을 조합하는 단계를 포함하는, 접착제 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광범위하게는 아크릴 접착제 및 조성물, 및 이의 제조에 유용한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴 접착제는 50년 이상 동안 상업적으로 사용되어 왔다. 전형적으로 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 기재로 하는 이들 접착제는 2개의 개별 성분(흔히, 파트 A 및 파트 B로서 명칭됨)으로서 공급되는데, 이들 성분은 2개의 피착물(adherend)에 도포되기 전에 혼합되어 접착제 본드(bond)를 형성할 수 있거나 또는 각각의 성분이 개별 피착물 표면에 적용될 수 있고 이어서 이들 표면을 접합한다. 전형적으로, 파트 A 및 파트 B 둘 모두는 자유 라디칼 중합성 단량체를 함유한다.

[0003] 국제특허출원공개 WO 2013/126377 A1호(크로프(Kropp) 등)에 기재된 한 가지 유형의 아크릴 접착제는 4차 염화암모늄 염 및/또는 소정의 금속 염(들)과 선택적으로 조합되는, 바르비투르산 및/또는 말로닐 설파미드 및 유기 과산화물을 포함하는 경화 시스템을 이용한다.

발명의 내용

[0004] 조기 경화를 방지하기 위해서, 국제특허출원공개 WO 2013/126377 A1호(크로프 등)에 보고된 일반적인 유형의 아크릴 접착제는 2-파트(즉, 파트 A 및 파트 B) 키트로서 제형화될 수 있다. 파트 A는 유기 과산화물 및 베타-다이카르보닐 화합물을 함유하는 한편, 파트 B는 4차 염화암모늄 염 및/또는 소정의 금속 염(들)을 함유한다. 보통, 파트 B는 자유 라디칼 중합성 단량체를 추가로 포함한다. 취급 및 혼합을 용이하게 하기 위해서, 파트 A는 또한 바람직하게는 자유 라디칼 중합성 희석제를 함유한다. 그러나, 파트 A 성분의 조기 경화 (예를 들어, 허용될 수 없을 정도로 단축된 저장 수명(shelf-life)이 초래됨)가 이러한 상황에서 발생할 수 있다. 바람직하게는 파트 A와 파트 B가 조합될 때 접착제의 경화에 악영향을 미치지 않으면서, 파트 A 성분의 저장 수명을 개선시키는 것이 바람직할 것이다.

[0005] 유리하게도, 본 발명자들은 방향족 니트로 화합물을 포함시킴으로써 본 발명에 따른 베타-다이카르보닐 화합물을 함유하는 파트 A 조성물의 저장 수명을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 발견하였다.

[0006] 따라서, 일 태양에서, 본 발명은

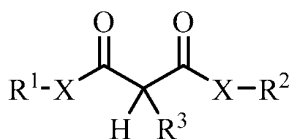
[0007] 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물;

[0008] 하기 화학식 1로 표시되는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염; 및

[0009] 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물

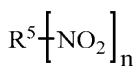
[0010] 을 포함하는 접착제 전구체 조성물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0017] R³은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0018] 각각의 X는 독립적으로 O, S, $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0019] 각각의 R⁴는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

[0020] R¹, R², R³ 또는 R⁴ 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

[0021] R⁵는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족기를 나타내고;

[0022] n은 양의 정수를 나타낸다.

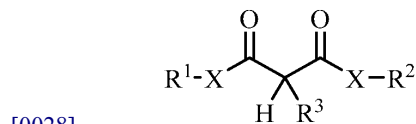
[0023] 또 하나의 태양에서, 본 발명은

[0024] i) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 1로 표시되는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 및 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물을 포함하는, 파트 A 조성물; 및

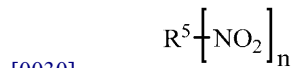
[0025] ii) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 다가 금속의 하나 이상의 염 또는 산화물, 및 하나 이상의 비금속 할라이드 염을 포함하는, 파트 B 조성물

[0026] 을 포함하는 2-파트 접착제 키트를 제공한다:

[0027] [화학식 1]



[0029] [화학식 2]



[0031] 상기 식에서,

[0032] R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌기를 나타내고;

[0033] R³은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌기를 나타내고;

[0034] 각각의 X는 독립적으로 O, S, $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ 를 나타내고;

[0035] 각각의 R⁴는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

[0036] R¹, R², R³, 또는 R⁴ 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

[0037] R⁵는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족기를 나타내고;

[0038] n은 양의 정수를 나타낸다.

[0039] 또 하나의 태양에서, 본 발명은 접착제 조성물을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 본 발명에 따른 2-파트 접착제 키트의 파트 A 조성물과 파트 B 조성물을 조합하는 단계를 포함한다.

[0040] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 접두어 "(메트)아크릴"은 "아크릴 및/또는 메타크릴"을 지칭한다. 예를

들어, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 지칭한다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌"은 탄화수소로부터 유도되는 1가 기를 지칭한다. 예에는 메틸, 페닐 및 메틸사이클로헥실이 포함된다.

[0042] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌렌"은 탄화수소로부터 유도되는 2가 기를 지칭한다. 예에는 메틸렌, 페닐렌 및 1,3-프로판-다이일이 포함된다.

[0043] 본 발명의 특징 및 이점은 발명의 상세한 설명뿐만 아니라 첨부된 청구범위의 고려 시에 추가로 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명에 따른 접착제 전구체 조성물(본 발명에 따른 2-파트 접착제 키트에서 파트 A에 상응함)은 상기 기재된 바와 같이 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물 및 베타-다이카르보닐 화합물을 포함한다.

[0045] 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물에는, 예를 들어 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 다른 비닐 화합물 및 이들의 조합 중 적어도 하나가 포함된다. 유용한 자유 라디칼 중합성 화합물은 하나 이상의(예를 들어, 1, 2, 3, 4개 또는 그 이상의) 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] 적합한 (메트)아크릴레이트의 예에는 모노-, 다이- 및 폴리-(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드, 예를 들어 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노메타크릴레이트 모노아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-(메트)아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-(메트)아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐다이메틸메탄, 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트 다이(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (20) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (3) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 (9) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (5.5) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 메틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 다이아세톤 (메트)아크릴아미드, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴화 단량체, 예컨대 미국 특허 제4,652,274호(보처(Boettcher) 등)의 것, (메트)아크릴화 올리고머, 예컨대 미국 특허 제4,642,126호(자도르(Zador) 등)의 것, 및 폴리(에틸렌계 불포화) 카르바모일 아이소시아누레이트, 예컨대 미국 특허 제4,648,843호(미트라(Mitra))에 개시된 것의 공중합성 혼합물이 포함된다.

[0047] 적합한 자유 라디칼 중합성 비닐 화합물의 예에는 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비

닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트가 포함된다. 다른 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물에는 예컨대 국제 특허출원공개 WO 00/38619호(구겐버거(Guggenberger) 등), WO 01/92271호(바인만(Weinmann) 등), WO 01/07444호(구겐버거 등), WO 00/42092호(구겐버거 등)에 개시된 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트, 및 예컨대 미국 특허 제5,076,844호(포크(Fock) 등), 제4,356,296호(그리피스(Griffith) 등), 유럽 특허 EP 0 373 384호(바겐네호트(Wagenknecht) 등), EP 0 201 031호(라이너스(Reiners) 등), 및 EP 0 201 778호(라이너스 등)에 개시된 플루오로중합체-작용성 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

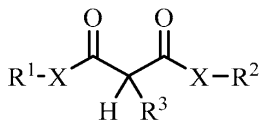
[0048] 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은 단일 분자 내에 하이드록실 기 및 자유 라디칼 활성 작용기를 함유할 수 있다. 그러한 재료의 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트, 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트, 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]-프로판(비스GMA)이 포함된다.

[0049] 적합한 자유 라디칼 중합성 화합물은, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 캄파니(Sartomer Co.)와 같은 매우 다양한 상업적인 공급원으로부터 입수 가능하거나, 또는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0050] 전형적으로, 충분한 양의 자유 라디칼 중합성 화합물(들)을 사용하여 원하는 경화 또는 경질화 속도, 및 경화/경질화 후의 원하는 전체 특성을 제공한다. 원할 경우 자유 라디칼 중합성 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 자유 라디칼 중합성 화합물은 접착제 전구체 조성물, 파트 A 조성물 및/또는 파트 B 조성물에서 50, 60, 70, 80 중량% 이상 또는 심지어 90 중량% 이상의 수준으로 존재한다.

[0051] 경화성 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염을 포함한다:

[0052] [화학식 1]



[0053] 이의 예시적인 염에는 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na, K) 염 및 4차 암모늄(예를 들어, 테트라부틸암모늄, 에틸트라이메틸암모늄 및 테트라에틸암모늄) 염이 포함된다.

[0055] 일부 실시양태에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기를 나타낸다. 예시적인 R¹ 및 R² 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실 및 옥타데실이 포함된다.

[0056] 일부 실시양태에서, R¹ 및 R²는 함께 취해져서 고리를 형성한다. 이러한 실시양태에서, R¹ 및 R²는 함께 취해져서, 예를 들어 1 내지 4개, 6개 또는 8개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 기; 카르보닐 기; -O- 또는

-S-로부터 선택되는 2가 기(예를 들어, 이 경우 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$; 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$)를 나타낼 수 있다. 각각의 R⁴는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낼 수 있다. 예시적인 R⁴ 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실 및 옥타데실이 포함된다.

[0057] R³은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기를 나타낸다. 예시적인 R³ 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실 및 옥타데실이 포함된다.

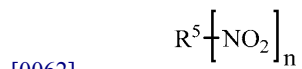
[0058] 각각의 X는 독립적으로 O, S, $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ 를 나타내고, 이때 각각의 R⁴는 독립적으로 H, 또는 1 내

지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌(예를 들어, 알킬) 기를 나타낸다. 예시적인 R⁴ 기에는 메틸, 에틸, 아이소프로필, n-프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 헥사데실 및 옥타데실이 포함된다.

[0059] 일부 실시양태에서, 베타-다이카르보닐 화합물은 바르비투르산(즉, R³ = H, 둘 모두의 X = $\overset{\text{R}^4}{\text{N}}$, R⁴ = H, R¹ 및 R²는 함께 취해질 때 카르보닐임) 또는 이의 유도체(예를 들어, 1,3-다이알킬바르비투르산)를 포함한다. 적합한 바르비투르산 유도체의 예에는 1,3,5-트라이메틸바르비투르산, 1,3,5-트라이에틸바르비투르산, 1,3-다이메틸-5-에틸바르비투르산, 1,5-다이메틸바르비투르산, 1-메틸-5-에틸바르비투르산, 1-메틸-5-프로필바르비투르산, 5-에틸바르비투르산, 5-프로필바르비투르산, 5-부틸바르비투르산, 1-벤질-5-페닐바르비투르산, 및 1-사이클로헥실-5-에틸바르비투르산이 포함된다.

[0060] 접착제 전구체 조성물은 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물을 추가로 포함한다:

[0061] [화학식 2]



[0063] 상기 식에서, R⁵는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실(즉, $\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{N}-$) 기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고, n은 양의 정수(예를 들어, 1, 2 또는 3)를 나타낸다. 예시적인 니트로 화합물에는 니트로벤젠; 1,2-다이니트로벤젠; 1,3-다이니트로벤젠; 1,4-다이니트로벤젠; 2-니트로페놀; 4-니트로페놀; 4-니트로클로로벤젠; 3-니트로브로모벤젠; 1-니트로나프탈렌; 4-니트로스틸벤; 2-니트로톨루엔; 3-니트로톨루엔; 4-니트로톨루엔; 2,4-다이니트로톨루엔; 2-니트로벤조산; 3-니트로벤조산; 및 4-니트로벤조산이 포함된다. 바람직하게는, 니트로 화합물은 2-니트로벤조산을 포함한다.

[0064] 전형적으로, 니트로 화합물은 접착제 전구체(또는 파트 A) 조성물의 저장 수명을 연장하기에 효과적인 양으로 존재한다. 예시적인 양은 접착제 전구체(또는 파트 A) 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%로부터 약 1, 5 중량% 또는 심지어 10 중량%까지의 범위일 수 있다.

[0065] 선택적으로 그러나 바람직하게는, 접착제 전구체(또는 파트 A) 조성물은 하나 이상의 유기 과산화물(예를 들어, 일작용성 또는 다작용성 카르복실산 퍼옥시에스테르)을 추가로 포함할 수 있고, 이는 전형적으로 조성물의 경화 시간을 감소시키도록 작용한다. 구매 가능한 유기 과산화물에는, 예를 들어, 퍼옥시카르복실산의 t-알킬 에스테르, 모노퍼옥시다이카르복실산의 t-알킬 에스테르, 다이퍼옥시다이카르복실산의 다이(t-알킬) 에스테르, 퍼옥시카르복실산의 알킬렌 다이에스테르, 다이알킬 퍼옥시다이카르보네이트, 및 모노퍼옥시탄산의 00-t-알킬 0-알킬 다이에스테르가 포함된다. 예시적인 유기 과산화물에는 다이아이소프로필 퍼옥시다이카르보네이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 말레산 t-부틸 모노퍼옥시에스테르, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 0-아이소프로필 0,0-t-부틸 모노퍼옥시카르보네이트, 다이사이클로헥실 퍼옥시카르보네이트, 다이미리스틸 퍼옥시카르보네이트, 다이세틸 퍼옥시카르보네이트, 다이(2-에틸헥실) 퍼옥시카르보네이트, 0,0-t-부틸 0-2-에틸헥실 퍼옥시카르보네이트, t-부틸 퍼옥시-3,5,5-트라이메틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시아세테이트, 다이(4-t-부틸사이클로헥실) 퍼옥시카르보네이트, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트 및 t-부틸 퍼옥시피발레이트가 포함된다.

[0066] 전형적으로, 유기 과산화물(존재하는 경우)은 자유 라디칼 중합의 개시에 참여하기에 효과적인 양으로 존재한다. 예시적인 양은 접착제 전구체(또는 파트 A) 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%로부터 약 1 또는 5 중량%까지의 범위일 수 있다.

[0067] 일부 실시양태에서, 접착제 전구체(또는 파트 A) 조성물은 유기 과산화물을 전혀 또는 거의 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물에는 유기 과산화물이 본질적으로 부재할 수 있다(예를 들어, 상기 조성물은 1 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 또는 심지어 0.01 중량% 미만의 유기 과산화물을 함유할 수 있다).

[0068] 파트 B 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 다가 금속의 염 또는 산화물, 및 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물(예를 들어, 상기 기재된 바와 같음), 다가 금속의 염 또는 산화물, 및 비금속 할라이드

염을 포함한다.

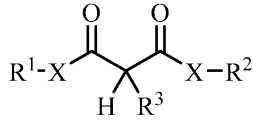
- [0069] 다가 금속의 적합한 염 및 산화물에는 오일 건조 기법에서 일반적으로 사용되는 유형의 용해가능한 이온성 염이 포함된다. 금속은 몇몇의 원자가 상태(valency state)를 가져야 하고, 적합한 금속 염은 다가 금속, 특히 전이 금속의 염들이다. 금속 이온은 적합하게는 그의 낮은 원자가 상태로 존재한다. 금속 염은 조성물에 적어도 부분적으로 용해될 수 있어야 하고, 일반적으로 약 1 내지 약 5000 백만분율(ppm), 특히 약 1 내지 3000 ppm, 더욱 특히 약 500 내지 30000 ppm 범위의 효과적인 양으로 조성물에 존재할 수 있다.
- [0070] 금속의 선택은 이 공정에서의 금속 성분의 온도 의존성으로 인하여 중합 개시에 대해 속도-결정 효과를 줄 수 있다. 철, 코발트, 구리, 망간 및 바나듐은 실온에서 전형적으로 고도로 활성이다. 추가적으로, 이들 금속의 화합물은, 전술한 금속이 하나 이상의 다른 금속성 성분, 예컨대 납, 세륨, 칼슘, 바륨, 아연 및/또는 지르코늄과 혼합된 것으로 사용되고/되거나 그와 병용될 수 있다.
- [0071] 금속 나프테네이트 또는 금속 아세틸아세토네이트는 일반적으로 조성물에 용해될 수 있지만, 다른 염 또는 유기 금속은 이들이 충분히 가용성인 경우 사용될 수 있다.
- [0072] 적합한 비금속 할라이드 염에는, 예를 들어 그 조성물에 적어도 부분적으로 용해될 수 있는 4차 암모늄 할라이드가 포함된다. 4차 암모늄 할라이드는 자유 라디칼 중합 속도를 가속화할 수 있다. 적합한 4차 암모늄 할라이드에는 4개의 하이드로카르빌(예를 들어, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아르알킬, 알크아릴 및/또는 아릴)기를 갖는 것이 포함된다. 바람직하게는, 하이드로카르빌 기는 독립적으로, 1 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기로부터 선택된다. 적합한 하이드로카르빌 기의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 도데실, 헥사데실, 및 옥타데실, 벤질, 페닐, 톨릴, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실이 포함된다. 예시적인 적합한 4차 암모늄 화합물에는 테트라메틸암모늄 할라이드, 테트라에틸암모늄 할라이드, 테트라프로필암모늄 할라이드, 테트라부틸암모늄 할라이드, 에틸트라이메틸암모늄 할라이드, 다이에틸다이메틸암모늄 할라이드, 트라이메틸부틸암모늄 할라이드, 및 벤질트라이부틸암모늄 할라이드가 포함된다. 임의의 할라이드(예를 들어, F, Cl, Br, I) 이온이 4차 암모늄 할라이드에서 사용될 수 있지만, 할라이드 이온은 클로라이드 또는 브로마이드인 것이 바람직하다.
- [0073] 비금속 할라이드 염(들)의 예시적인 총량은 파트 B 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 5000 백만분율(ppm), 바람직하게는 약 1 내지 3000 ppm, 더욱 바람직하게는 약 500 내지 3000 ppm 범위일 수 있지만, 다른 양으로도 또한 사용될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 접착제 전구체 조성물과 파트 A 및 파트 B 조성물은, 예를 들어 하나 이상의 충전제, 증점제, 방향제, 장애 아민 광 안정화제(HALS), UV 안정화제, 억제제(예를 들어, 이는 자유 라디칼 중합성 화합물을 수반할 수 있음), 착색제, 코팅 보조제, 요변제, 커플링제, 강인화제(toughening agent) 또는 이들의 조합과 같은 첨가제를 선택적으로 포함할 수 있다. 충전제의 예에는 실리카, 점토 및 표면 개질된 점토가 포함된다. 예시적인 강인화제에는 다양한 합성 고무(예를 들어, 메틸 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌(MBS) 공중합체, 아크릴로니트릴-부타다이엔-스티렌(ABS) 공중합체, 선형 폴리우레탄, 아크릴로니트릴-부타다이엔 고무, 스티렌-부타다이엔 고무, 클로로프렌 고무, 부타다이엔 고무) 및 천연 고무와 같은 탄성중합체 재료가 포함된다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴-부타다이엔 고무가 경화성 조성물 내에서의 전형적으로 양호한 가용성 때문에 특히 유용하다. 강인화제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, 파트 A 및 파트 B 성분은 이들이 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 7:3 내지 3:7, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 1:4, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 더욱 바람직하게는 약 1:1 비율로 혼합될 수 있도록 제조된다. 이들 성분은, 예를 들어 패들 혼합, 프로펠러 혼합기, 및 혼합/분배 노즐과 같은 통상적인 기법에 의해 함께 혼합될 수 있다.
- [0076] 일반적으로, 2-파트 접착제 키트는 파트 A와 파트 B의 각각의 개별 용기를 포함할 것이지만, 이는 필요 조건이 아니다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 파트 A 및 파트 B는 일회용 혼합 노즐에 맞물리도록 된 하나의 듀얼-배럴 주사기(dual-barrel syringe) 유형의 분배기로 공급된다.
- [0077] **본 발명의 선택된 실시양태**
- [0078] 제1 실시양태에서, 본 발명은
- [0079] 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물;

[0080] 하기 화학식 1로 표시되는 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염; 및

[0081] 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물

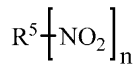
[0082] 을 포함하는 접착제 전구체 조성물을 제공한다:

[0083] [화학식 1]



[0084]

[0085] [화학식 2]



[0086]

[0087] 상기 식에서,

[0088] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0089] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0090] 각각의 X는 독립적으로 O, S, $\text{---}\overset{\text{R}^4}{\text{N}}\text{---}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{R}^4}{\text{C}}\text{---}$ 를 나타내고;

[0091] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

[0092] R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

[0093] R^5 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실 기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

[0094] n은 양의 정수를 나타낸다.

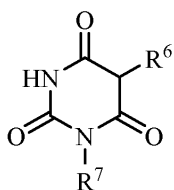
[0095] 제2 실시양태에서, 본 발명은, 하나 이상의 유기 과산화물을 추가로 포함하는, 제1 실시양태에 따른 접착제 전구체 조성물을 제공한다.

[0096] 제3 실시양태에서, 본 발명은, 니트로 화합물이 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 존재하는, 제1 실시양태 또는 제2 실시양태에 따른 접착제 전구체 조성물을 제공한다.

[0097] 제4 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 니트로 화합물이 2-니트로벤조산을 포함하는, 제1 실시양태 내지 제3 실시양태 중 어느 하나에 따른 접착제 전구체 조성물을 제공한다.

[0098] 제5 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 중 적어도 하나가 하기 화학식 3으로 표시되는, 제1 실시양태 내지 제4 실시양태 중 어느 하나에 따른 접착제 전구체 조성물을 제공한다:

[0099] [화학식 3]



[0100]

[0101] 상기 식에서,

[0102] R^6 및 R^7 은 H, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴 기, 및 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0103] 제6 실시양태에서, 본 발명은, 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물이 메타크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 제1 실시양태 내지 제5 실시양태 중 어느 하나에 따른 접착제 전구체 조성물을 제공한다.

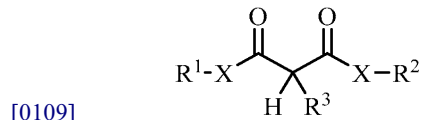
[0104] 제7 실시양태에서, 본 발명은

[0105] i) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 또는 그의 염, 및 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 니트로 화합물을 포함하는, 파트 A 조성물; 및

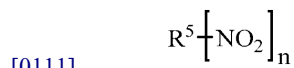
[0106] ii) 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물, 다가 금속의 하나 이상의 염 또는 산화물, 및 하나 이상의 비금속 할라이드 염을 포함하는, 파트 B 조성물

[0107] 포함하는 2-파트 접착제 키트를 제공한다:

[0108] [화학식 1]



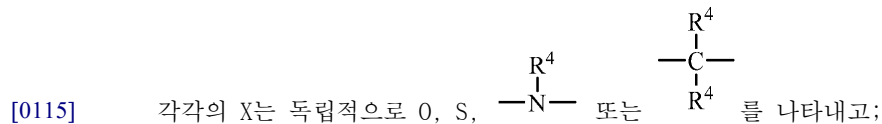
[0110] [화학식 2]



[0112] 상기 식에서,

[0113] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0114] R^3 은 수소, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌 기를 나타내고;



[0116] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌을 나타내거나,

[0117] R^1 , R^2 , R^3 , 또는 R^4 중 임의의 2개는 함께 취해져서 고리를 형성하고;

[0118] R^5 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 니트로실 기가 부재하는 n-가의 치환된 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

[0119] n은 양의 정수를 나타낸다.

[0120] 제8 실시양태에서, 본 발명은, 파트 A 조성물이 하나 이상의 유기 과산화물을 추가로 포함하는, 제7 실시양태에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다.

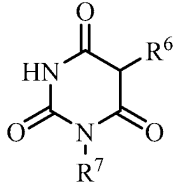
[0121] 제9 실시양태에서, 본 발명은, 파트 A 조성물 또는 파트 B 조성물 중 적어도 하나가 강인화제를 추가로 포함하는, 제7 실시양태 또는 제8 실시양태에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다.

[0122] 제10 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 니트로 화합물이 파트 A 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 존재하는, 제7 실시양태 내지 제9 실시양태 중 어느 하나에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다.

[0123] 제11 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 니트로 화합물이 2-니트로벤조산을 포함하는, 제7 실시양태 내지 제10 실시양태 중 어느 하나에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다.

[0124] 제12 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 베타-다이카르보닐 화합물 중 적어도 하나가 하기 화학식 3으로 표시되는, 제7 실시양태 내지 제11 실시양태 중 어느 하나에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다:

[0125] [화학식 3]



[0126] [0127] 상기 식에서,

[0128] R⁶ 및 R⁷은 H, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴 기, 및 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0129] 제13 실시양태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 화합물이 메타크릴레이트 단량체 또는 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 제7 실시양태 내지 제12 실시양태 중 어느 하나에 따른 2-파트 접착제 키트 조성물을 제공한다.

[0130] 제14 실시양태에서, 본 발명은 제7 실시양태 내지 제13 실시양태 중 어느 하나에 따른 2-파트 접착제 키트의 파트 A 조성물과 파트 B 조성물을 조합하는 단계를 포함하는 접착제 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0131] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0132] **실시예**

[0133] 달리 기재되지 않는다면, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비율 등은 중량 기준이다. 달리 표시되지 않는 한, 실시예에 사용된 모든 화학물질은 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.; 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)으로부터 입수할 수 있다. 실시예에서, 접두사 EX-를 갖는 것은 실시예이고, 접두사 CE-를 갖는 것은 비교 실시예(비교예)이다.

[0134] **약어 표**

약어	설명
CuDDC	구리 다이메틸다이티오카르바메이트, 미국 켈시베니아주 모리스빌 소재의 켈레스트, 인크.(Gelest, Inc.)로부터 입수가 가능함.
HEMA	2-하이드록시에틸 메타크릴레이트
PAM-100	포스페이트-함유 아크릴레이트 단량체, 미국 뉴저지주 크랜베리 소재의 솔베이-로디아(Solvay-Rhodia)로부터 시포머 콤팩트(PAM)-100 으로서 입수가 가능함.
PAM-200	포스페이트-함유 아크릴레이트 단량체, 솔베이-로디아로부터 시포머 콤팩트-200 으로서 입수가 가능함.
PAM-300	포스페이트-함유 아크릴레이트 단량체, 솔베이-로디아로부터 시포머 콤팩트-300 으로서 입수가 가능함.
THFMA	테트라하이드로푸르푸럴 메타크릴레이트

[0135] [0136] 조성물 A 내지 조성물 F의 제조

[0137] 조성물 A 내지 조성물 F의 각각을 하기 표 1에 나타난 양의 THFMA 및 개시제 분자로 구성하였다.

[0138] [표 1]

성분	조성물, 성분의 중량부 (pbw)					
	A	B	C	D	E	F
THFMA	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
1-벤질-5-페닐- 바르비투르산	0.2	0	0	0	0	0
2,2,5-트라이메틸-1,3- 다이옥산-4,6-다이온	0	0.2	0	0	0	0
2-메틸-1,3- 사이클로헥산다이온	0	0	0.2	0	0	0
3-메틸펜탄-2,4-다이온	0	0	0	0.2	0	0
다이에틸 말로네이트	0	0	0	0	0.2	0
2-아세틸사이클로헥산온	0	0	0	0	0	0.2

[0139]

[0140] *파트 A 접착제 전구체의 저장 안정성에 대한 니트로 화합물 첨가제의 효과*

[0141] 실시예 EX-1 내지 EX-11의 각각에 대하여, 조성물 A(표 1 참고) 및 표 2에 나타난 중량부의 니트로 화합물 첨가제를 바이알에서 혼합하여 파트 A 접착제 전구체를 제공하였다. 예를 들어, EX-1은 아크릴성 단량체로서 THFMA(9.5 pbw), 개시제로서 1-벤질-5-페닐바르비투르산(0.2 pbw), 및 니트로 화합물 첨가제로서 2-니트로벤조산(0.3 pbw)을 포함한다. 유사하게는, 비교예 CE-1 내지 CE-17의 각각에 대하여, 조성물 A(즉, 9.5 pbw의 THFMA 및 0.2 pbw의 1-벤질-5-페닐바르비투르산)를 표 2에 나타난 중량부의 표시된 첨가제와 조합하였다. 이어서, 각각의 바이알 및 그 내용물을, 상기 내용물이 경화될(즉, 바이알을 뒤집을 때 흐를 수 없을) 때까지 실온(약 23°C) 또는 50°C 중 어느 하나에서 저장하였고, 결과적인 저장 안정성 값을 하기 표 2에 요약하였다.

[0142] [표 2]

실시예	첨가제 (pbw)	약 23°C 에서의 저장 안정성, 경화까지의 시간	50°C 에서의 저장 안정성, 경화까지의 시간
CE-1	없음	< 1 일	< 1 시간
EX-1	2-니트로벤조산 (0.3)	> 1 개월	6 일
EX-2	4-니트로벤조산 (0.3)	> 1 개월	< 2 일
EX-3	3-니트로벤조산 (0.3)	2 일	< 40 분
EX-4	니트로벤젠 (0.3)	> 25 일	24 시간
EX-5	4-시아노벤조산 (0.3)	< 40 분	< 40 분
EX-6	3,5-다이니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	> 3 일
EX-7	3,4-다이니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	4 시간
EX-8	2,6-다이니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	1 일
EX-9	4-클로로-3-니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	3 시간
EX-10	5-클로로-2-니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	< 40 분
EX-11	3-아미노-5-니트로벤조산 (0.3)	> 25 일	3 시간
CE-2	나트륨 다이메틸다이티오카르바메이트 (0.004)	-	5 일
CE-3	CuDDC (0.004)	< 2 시간	-
CE-4	니트로메탄 (0.3)	> 25 일	< 1 시간
CE-5	N,N-다이에틸-m-톨루이딘 (0.3)	22 일	1 일
CE-6	N,N-다이에틸-p-톨루이딘 (0.3)	1 일	< 1 시간
CE-7	PAM-100 (0.3)	1 일	< 4 시간
CE-8	PAM-200 (0.3)	1 일	< 4 시간
CE-9	PAM-300 (0.3)	1 일	< 1 일
CE-10	인산 다이-n-부틸 에스테르 (0.3)	< 4 일	< 2 일
CE-11	인산 하이드록시에틸-메타크릴레이트 에스테르 (0.3)	1 일 후 약 50% 경화	< 1 일
CE-12	살리실산 (0.3)	1 일	< 2.5 시간
CE-13	p-아니스산 (0.3)	< 2 시간	< 1.5 시간
CE-14	트랜스-신남산 (0.3)	< 2.5 시간	< 1.5 시간
CE-15	벤조산 (0.3)	1 시간	< 40 분
CE-16	파라-톨루엔설폰산, 나트륨 염 (0.3)	1 시간	< 40 분

[0143]

[0144] 2-파트 접착제에서 경화 시간에 대한 니트로 화합물 첨가제의 효과

[0145] 조성물 Δ-1로서 지시된 파트 B 조성물을 하기 표 3에 열거된 성분 및 중량부를 사용하여 제조하였다.

[0146] [표 3]

성분	조성물 Δ-1, 성분의 중량부
THFMA	9.5
HEMA	0.5
벤질트라이부틸암모늄 할로라이드	0.05
미국 매사추세츠주 뉴베리포트 소재의 스트렘 케미칼즈, 인크.(Strem Chemicals, Inc.)로부터 입수가능한 미네랄 스피릿(mineral spirit) 중 구리 (II) 나프테네이트, 77%	0.02

[0147]

[0148] 표 3의 파트 B 조성물 Δ-1을 표 4에 열거된 파트 B 및 파트 A와 1:1 중량비로 바이알에서 조합하였다. 이어서, 각각의 바이알 및 그 내용물을, 상기 내용물이 경화될(즉, 바이알을 뒤집을 때 흐를 수 없을) 때까지 실온(약 23℃)에서 저장하였고, 결과적인 경화 시간을 하기 표 4에 요약하였다.

[0149] [표 4]

실시에	파트 A		파트 B	파트 A + 파트 B의 1:1 혼합물에 대한 경화 시간, 분
	아크릴레이트 + 개시제	첨가제		
CE-17	조성물 A (9.7 pbw)	없음	조성물 Δ-1 (9.7 pbw)	30
EX-12	조성물 A (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	조성물 Δ-1 (10 pbw)	50
CE-18	조성물 A (9.7 pbw)	N,N-다이에틸-m-톨루이딘 (0.3 pbw)	조성물 Δ-1 (10 pbw)	20
CE-19	조성물 A (9.7 pbw)	살리실산 (0.3 pbw)	조성물 Δ-1 (10 pbw)	55

[0150]

[0151] 니트로 화합물 첨가제를 갖는 경우와 니트로 화합물 첨가제가 없는 경우의, 2-파트 접착제에서 경화 시간에 대한 개시제 화합물의 효과

[0152] 표 5에 열거된 파트 A 조성물 각각의 성분을 바이알에서 혼합하여 접착제 전구체를 제공하였다. 이어서, 각각의 바이알 및 그 내용물을, 상기 내용물이 경화될(즉, 고체가 될 그리고 바이알을 뒤집을 때 흐를 수 없을) 때까지 실온(약 23℃) 또는 50℃ 중 어느 하나에서 저장하였다.

[0153] 표 5에 열거된 파트 A 조성물의 새로운 샘플을 표 3의 파트 B 조성물 Δ-1의 샘플과 1:1 중량비로 바이알에서 조합하였다. 이어서, 각각의 바이알 및 그 내용물을, 상기 내용물이 경화될(즉, 바이알을 뒤집을 때 흐를 수 없을) 때까지 실온(약 23℃)에서 저장하였고, 결과적인 경화 시간을 하기 표 5에 요약하였다.

[0154] [표 5]

실시예	파트 A		약 23°C 에서의 파트 A 의 저장 안정성, 경화까지의 시간	50°C 에서의 파트 A 의 저장 안정성, 경화까지의 시간	파트 A + 파트 B 의 1:1 혼합물에 대한 경화 시간
	아크릴레이트 + 개시제	첨가제			
CE-20	조성물 B	없음	> 24 일	< 3 일	30 분
EX-13	조성물 B (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	> 24 일	> 24 일	74 분
CE-21	조성물 B (9.7 pbw)	N,N-다이에틸-m-톨루이딘 (0.3 pbw)	> 24 일	> 24 일	33 분
CE-22	조성물 B (9.7 pbw)	살리실산 (0.3 pbw)	> 24 일	< 3 일	90 분
CE-23	조성물 B (9.7 pbw)	나트륨 다이베틸-다이티오카르바메이트 (0.004 pbw)	> 24 일	> 24 일	73 분
EX-14	조성물 C (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	> 20 일	< 1 일	80 분
CE-24	조성물 C	없음	< 2 시간	< 1 시간	15 분
EX-15	조성물 D (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	> 20 일	> 20 일	1.5 일
CE-25	조성물 D	없음	> 20 일	> 20 일	2 일
EX-16	조성물 E (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	> 20 일	> 20 일	경화되지 않음
CE-26	조성물 E	없음	> 20 일	> 20 일	경화되지 않음
EX-17	조성물 F (9.7 pbw)	2-니트로벤조산 (0.3 pbw)	> 20 일	> 20 일	2 일
CE-27	조성물 F	없음	> 20 일	> 20 일	4 일

[0155]

[0156]

특허증을 위한 상기 출원에서 인용된 모든 참고 문헌, 특허 및 특허 출원은 전체적으로 일관된 방식으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 포함된 참고 문헌의 부분과 본 출원 사이에 불일치 또는 모순이 있는 경우, 전술한 설명의 정보가 우선할 것이다. 관련 기술 분야의 숙련인이 청구된 본 발명을 실시할 수 있게 하도록 주어진 전술한 설명은 청구범위 및 그에 대한 모든 등가물에 의해 규정되는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.