



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

(45) 공고일자 2016년06월01일  
 (11) 등록번호 10-1626454  
 (24) 등록일자 2016년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08L 33/06 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)  
 C08K 5/357 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7009435  
 (22) 출원일자(국제) 2010년10월14일  
 심사청구일자 2015년10월14일  
 (85) 번역문제출일자 2012년04월13일  
 (65) 공개번호 10-2012-0087917  
 (43) 공개일자 2012년08월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/052616  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/047123  
 국제공개일자 2011년04월21일  
 (30) 우선권주장  
 61/251,968 2009년10월15일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US03988299 A\*  
 US04180640 A\*  
 US06620905 B1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하**  
 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라세 67  
 (72) 발명자  
**아트타르왈라, 셰비르**  
 미국 06070 코네티컷주 심스버리 뱅크스 로드 36  
**추, 키니안**  
 미국 06410 코네티컷주 체셔 알렉산더 드라이브  
 155  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 김영**

전체 청구항 수 : 총 15 항

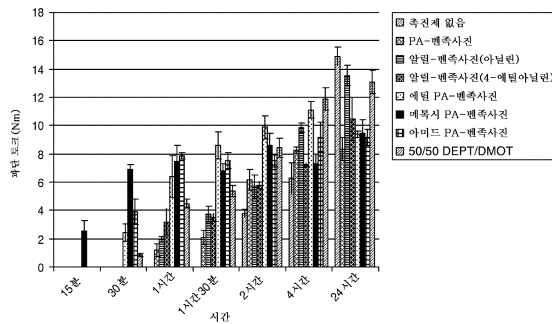
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **협기 경화성 조성물**

(57) 요약

본 발명은 벤족사진 성분을 포함하는 협기 경화성 조성물에 관한 것이고 이는 고온 조건에 대한 저항성 및/또는 가속된 경화 속도를 보여준다.

대표도



(72) 발명자

**벌케트, 다비브, 피.**

아일랜드 킬데어 살린 로드 더 파크 113

**위얼, 마틴**

아일랜드 카운티 미쓰 라토쓰 스트린스타운 17

**플렌, 다비드**

아일랜드 카운티 미쓰 나반 시몬스타운 레인

**맥게리, 리**

아일랜드 카운티 웨스트미쓰 키네가드 헤드필드 28

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

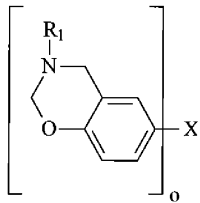
- (a) (메트)아크릴레이트 성분;
- (b) 혐기성 경화 시스템; 및
- (c) 벤족사진 성분

을 포함하며, 여기서 상기 (b) 혐기성 경화 시스템은 퍼옥시드 화합물을 자유 라디칼 중합 개시제로서 포함하는 것인 혐기 경화성 조성물.

**청구항 2**

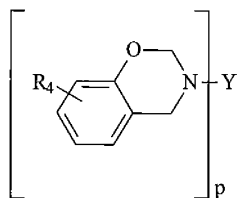
제1항에 있어서, 벤족사진 성분이 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 포함하는 것인 조성물.

<화학식 1>



(여기서, o는 1 내지 4이고, X는 직접결합(o가 2일 때), 알킬(o가 1일 때), 알킬렌(o가 2 내지 4일 때), 카보닐(o가 2일 때), 티올(o가 1일 때), 티오에테르(o가 2일 때), 설폭시드(o가 2일 때) 및 설포(o가 2일 때)으로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub>은 아릴임)

<화학식 2>



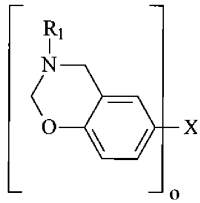
(여기서, p는 2이고, Y는 비페닐(p가 2일 때), 디페닐 메탄(p가 2일 때), 디페닐 이소프로판(p가 2일 때), 디페닐 설파이드(p가 2일 때), 디페닐 설폭시드(p가 2일 때), 디페닐 설포(p가 2일 때) 및 디페닐 케톤(p가 2일 때)으로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>4</sub>는 수소, 할로젠, 알킬 및 알케닐로 구성된 군으로부터 선택됨)

**청구항 3**

- (a) (메트)아크릴레이트 성분;
- (b) 혐기성 경화 시스템; 및
- (c) 벤족사진 성분

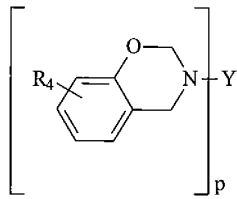
을 포함하며, 여기서 벤족사진 성분은 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 포함하는 것인 혐기 경화성 조성물.

<화학식 1>



(여기서, o는 2 내지 4이고, X는 직접결합(o가 2일 때), 알킬렌(o가 2 내지 4일 때), 카보닐(o가 2일 때), 티오에테르(o가 2일 때), 설폭시드(o가 2일 때) 및 설펜(o가 2일 때)으로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub>은 아릴임)

<화학식 2>



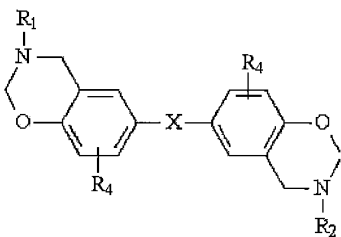
(여기서, p는 2이고, Y는 비페닐(p가 2일 때), 디페닐 메탄(p가 2일 때), 디페닐 이소프로판(p가 2일 때), 디페닐 설펜(p가 2일 때), 디페닐 설폭시드(p가 2일 때), 디페닐 설펜(p가 2일 때) 및 디페닐 케톤(p가 2일 때)으로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>4</sub>는 수소, 할로젠, 알킬 및 알케닐로 구성된 군으로부터 선택됨)

**청구항 4**

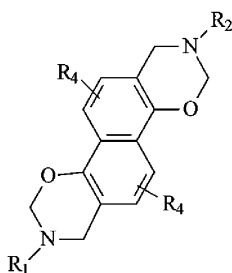
- (a) (메트)아크릴레이트 성분;
- (b) 혐기성 경화 시스템; 및
- (c) 벤족사진 성분

을 포함하며, 여기서 벤족사진 성분은 하기 화학식 3 내지 6 중 하나 이상을 포함하는 것인 혐기 경화성 조성물.

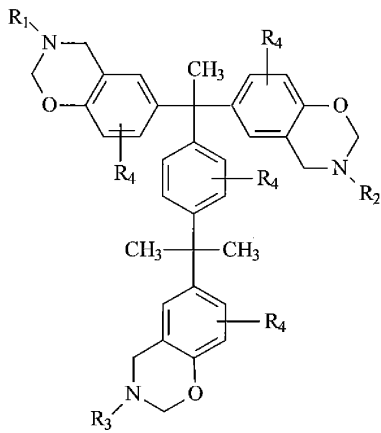
<화학식 3>



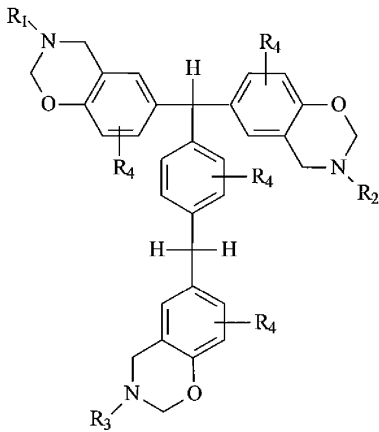
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>

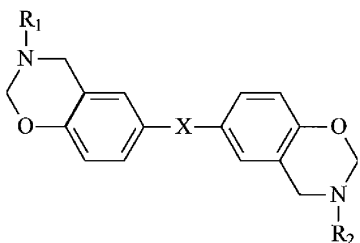


(여기서, X는 직접결합, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, S, S=O 및 O=S=O로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 동일하거나 또는 상이한 아틸이고, R<sub>4</sub>는 수소, 알킬, 알케닐 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택됨)

**청구항 5**

제4항에 있어서, 벤족사진 성분이 하기 화학식 7을 포함하는 것인 조성물.

<화학식 7>

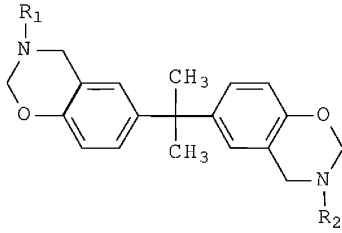


(여기서, X는 직접결합, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, S=O, O=S=O 및 S로 구성된 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 또는 상이한 아틸임)

**청구항 6**

제5항에 있어서, 벤족사진 성분이 하기 화학식 8을 포함하는 것인 조성물.

<화학식 8>



(여기서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 또는 상이한 아릴임)

**청구항 7**

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (b) 혐기성 경화 시스템이 퍼옥시드 화합물을 자유 라디칼 중합 개시제로서 포함하는 것인 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴레이트 성분이 H<sub>2</sub>C=CGCO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로 표시되고, 여기서 G는 수소, 할로겐 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬로 구성된 군으로부터 선택된 구성원이고, R<sup>1</sup>은 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알카릴, 아랄킬 및 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 구성원이며 실란, 규소, 산소, 할로겐, 카보닐, 히드록실, 에스테르, 카르복실산, 우레아, 우레탄, 카르바메이트, 아민, 아마이드, 황, 설포네이트, 및 설폰으로 구성된 군으로부터 선택된 구성원에 의한 치환 또는 중단을 가지거나 가지지 않는 것인 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴레이트 성분이 실리콘 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀-A-(메트)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀-A-(메트)아크릴레이트, 비스페놀-F-(메트)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀-F-(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸란 (메트)아크릴레이트 및 디(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 것인 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 벤족사진 성분이 강화제로 작용하는 것인 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 벤족사진 성분이 촉진제로 작용하는 것인 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 성분을 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 75 중량% 포함하는 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 반응 생성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 혐기 경화성 조성물을 목적하는 기재 표면에 적용하는 단계, 및 조성물을 경화시키기에 충분한 시간 동안 조성물을 혐기성 환경에 노출하는 단계를 포함하는, 혐기 경화성 조성물로부터 반응 생성물을 제조하는 방법.

**청구항 15**

두 개의 짝을 이룬 기재 사이에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 의해 형성된 결합을 포함하는 복합재.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 벤족사진 성분을 포함하는 혐기 경화성 조성물에 관한 것이고 이는 고온 조건에 대한 저항성 및/또는 가속된 경화 속도를 보여준다.

**배경 기술**

[0002] 혐기 경화성 조성물은 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌[R.D. Rich, "Anaerobic Adhesives" in Handbook of Adhesive Technology, 29, 467-79, A. Pizzi and K.L. Mittal, eds., Marcel Dekker, Inc., New York (1994)] 및 그 안에 인용된 참고문헌을 참조한다. 그것들의 용도는 다양하며 새로운 응용이 계속 개발되고 있다.

[0003] 종래의 혐기성 접착제는 보통 퍼옥시 개시제 및 억제제 성분과 함께, 자유-라디칼 중합성 아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함한다. 종종, 이러한 혐기성 접착제 조성물은 또한 그 조성물이 경화되는 속도를 증가시키기 위해 촉진제 성분을 포함한다.

[0004] 많은 접착제 특히 혐기성 접착제는 특정한 첨가제의 포함으로 고온에서 분해에 대한 저항성을 갖게 되었다. 예를 들어, 미국 특허 제 3,988,299(Malofsky)호는 개선된 열적 특성을 갖는 열 경화성 조성물과 관련되며, 이는 특정 아크릴레이트 단량체 및 말레이미드 화합물을 포함한다.

[0005] 문헌[L.J. Baccei and B.M. Malofsky, "Anaerobic Adhesives Containing Maleimides Having Improved Thermal Resistance" in Adhesive Chemicals, 589-601, L-H, Lee, ed., Plenum Publishing Corp. (1984)]는 150 °C 이상의 온도에서 완전히 경화된 혐기성 접착제의 내열성을 증가시키기 위해 말레이미드-특히, N-페닐 말레이미드, m-페닐렌 디말레이미드 및 메틸렌 디아닐린과 메틸렌 디아닐린 비스말레이미드의 반응 생성물-의 사용을 보고한다.

[0006] 혐기성 접착제 조성물이 열분해에 대한 저항성을 갖도록 혐기성 접착제 조성물에 이러한 말레이미드 화합물의 첨가는 반응 생성물에 허용할 수 있는 성능을 제공하지만, 이러한 제제 내에 포함하기 위한 대안의 화합물을 찾는 것이 바람직할 것이다.

[0007] 헨켈 코퍼레이션(Henkel Corporation)은 과거에 열분해에 대해 향상된 저항성을 가지는 특정 혐기성 접착제 조성물을 고안하였다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,342,545(Klemarczyk)호는 라디칼 경화성 조성물을 개시하고 청구하며, 그것의 라디칼 경화된 반응 생성물은 개선된 접착력 및 고온에서 열분해에 대한 저항성을 보여준다. 혐기성 조건하에서 경화될 수 있는 조성물은 (a) (메트)아크릴레이트 성분; (b) 내열성을 부여하는 물질로서 유효량의 잠재성 이미다졸; 및 (c) 혐기성 경화-유도 조성물과 같은, 라디칼 경화-유도 조성물을 포함한다. 상기 잠재성 이미다졸은 활성 수소를 갖는 화합물을 3차 아미노기, 에폭시 화합물 및 카르복실산 무수물과 반응시켜 수득한 첨가물이다. 그리고 내열성을 부여하는 물질은 메틸 이미다졸, 벤조일 이미다졸, 벤조일 메틸이미디졸, 프탈로일 디이미디졸 및 이들의 조합물로부터 선택된다.

[0008] 미국 특허 제 6,150,479(Klemarczyk)호는 또한 라디칼 경화성 조성물을 개시하고 청구하며, 그것의 라디칼 경화된 반응 생성물은 개선된 접착력 및 고온에서 열분해에 대한 저항성을 보여준다. 혐기성 조건하에서 경화될 수 있는 조성물은 (a) (메트)아크릴레이트 성분; (b) 예로 에폭시화 시트로넬릴 아크릴레이트; 에폭시화 시트로넬릴 메타크릴레이트; 시클로헥세닐 메탄올 아크릴레이트; 시클로헥세닐 메탄올 메타크릴레이트; 에폭시화 시클로헥세닐 메탄올 메타크릴레이트; 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트; 에폭시화 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트; 디히드로디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트; 에폭시화 디히드로디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트; 에폭시화 2-프로펜산, 2-[(3a,3,4,5,6,7,7a-헥사히드로-4,7-메타노-1H-인데닐)옥시]에틸 에스테르; 에폭시화 2-프로펜산, 2-메틸-2-[(3a,3,4,5,6,7,7a-헥사히드로-4,7-메타노-1H-인데닐)옥시]에틸 에스테르 및 이들의 조합물을 포함하는 특정 구조의 공반응체 성분; 및 (c) 혐기성 경화-유도 조성물과 같은 라디칼 경화-유도 조성물을 포함한다. 여기서, 상기 조성물에서 공반응체의 존재는 그것의 라디칼 경화된 반응 생성물에 개선된

접착력 및 열분해에 대한 저항성을 제공한다. 상기 조성물은 또한 이미디졸 유도체(예컨대 벤조일 이미디졸, 메틸 이미디졸, 벤조일 메틸이미디졸, 프탈로일 디이미디졸 및 이들의 조합물), 잠재성 이미디졸, 및 활성 수소를 갖는 화합물을 분자 내 3차 아미노기, 에폭시 화합물 및 카르복실산 무수물과 반응시켜 수득한 첨가물로부터 선택된 것과 같은 내열성을 부여하는 물질을 포함할 수 있다.

[0009] 벤족사진 자체는 일반적으로 높은 유리 전이 온도, 양호한 전기적 특성(예를 들어, 유전 상수), 및 낮은 인화성을 가지는 것으로 문헌에 보고된 바 있다.

[0010] 에폭시 수지 및 벤족사진의 블렌드는 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,607,091(Schreiber)호, 제 5,021,484(Schreiber)호, 제 5,200,452(Schreiber)호, 및 제 5,445,911(Schreiber)호를 참조한다. 그리고 에폭시 수지, 벤족사진 및 페놀성 수지의 3원 블렌드 또한 공지되어 있다. 미국 특허 제 6,207,786(Ishida)호 및 문헌[S. Rimdusit and H. Ishida, "Development of new class of electronic packaging materials based on ternary system of benzoxazine, epoxy, and phenolic resin," Polymer, 41, 7941-49 (2000)]을 참조한다. 또한 미국 특허 제 6,620,905(Musa)호 및 미국 출원 공보 제 US 2004/0123948(Dershem)호를 참조한다.

[0011] 미국 특허 제 4,569,976(Zimmermann)호는 칼럼 4의, 44-55 줄에서, 아크릴 접착제에 대한 개선된 산화환원 경화 시스템(redox cure system)의 맥락에서 다음의 사실을 보여준다: 고리 헤테로원자의 베타 위치에서 고리에 적합하게 위치한 티오우레아 치환기를 가지는 융합 고리 구조(또는 2-티오우레아 유도체로 설명된다)는 벤조푸란, 벤조티오프란, 이소벤족사졸, 벤즈피라졸, 벤즈이속사졸, 벤족사졸, 1,4-벤즈피론, 퀴놀린, 테트라히드로퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라히드로이소퀴놀린, 시놀린, 퀴나졸린, 나프토프리딘, 벤족사진 등을 포함한다. 상기 융합 고리 구조를 가지는 바람직한 활성제는 2-퀴놀릴 티오우레아, 1-이소퀴놀릴 티오우레아 및 2-나프토프리딜 티오우레아를 포함한다.

[0012] 당해 분야의 수준에도 불구하고, 혐기 경화성 조성물 같은 라디칼-경화성 조성물의 반응 생성물의 열적 성능을 개선시키기 위해 및 이러한 조성물의 경화 속도 개선을 위한 대안의 기술을 제공하기 위해 노력이 진행중에 있다.

**발명의 내용**

[0013] 본 신규한 혐기 경화성 조성물은 (a) (메트)아크릴레이트 성분; (b) 혐기성 경화-유도 조성물; 및 (c) 벤족사진 질소 원자에 대하여 2 위치에 치환을 가지지 않는 것과 같은 벤족사진 성분을 포함한다. 즉, 벤족사진 질소 원자에 부착된 탄소 원자는 바람직하게 두 개의 수소 원자를 가진다.

[0014] 본 발명은 또한 신규한 혐기 경화성 조성물 뿐만 아니라 신규한 혐기 경화성 조성물의 반응 생성물의 제조 및 이용 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 "발명의 상세한 설명" 및 그 후에 오는 실시예를 읽음으로써 더 완전히 인식될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1은 표 1에 샘플 제 1 내지 8로 언급된 조성물에 대해 시간이 지남에 따른 강도 발현(과단 토크(break torque)로 측정됨)의 플롯을 도시하고 그것의 통계된 자료는 표 2에 제시된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 신규한 혐기 경화성 조성물은 (a) (메트)아크릴레이트 성분; (b) 혐기성 경화-유도 조성물; 및 (c) 벤족사진 질소 원자에 대하여 2 위치에 치환을 가지지 않는 벤족사진 성분을 포함한다. 즉, 벤족사진 질소 원자에 부착된 탄소 원자는 두 개의 수소 원자를 가진다.

[0018] 상기 (메트)아크릴레이트 성분은  $H_2C=CGCO_2R^1$ 로 표시되는 것과 같은 많은 물질로부터 선택될 수 있고, 상기에서 G는 수소, 할로젠 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기일 수 있고,  $R^1$ 은 1 내지 약 16 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알카릴, 아릴 또는 아릴로부터 선택될 수 있으며, 임의의 이 물질은 경우에 따라, 실란, 규소, 산소, 할로젠, 카보닐, 히드록실, 에스테르, 카르복실산, 우레아, 우레탄, 카르보네이트, 아민, 아미드, 황, 설포네이트, 설폰 등으로 선택적으로 치환되거나 중단될 수 있다.

[0019] 본원에서 사용에 적합한 추가적인 (메트)아크릴레이트 단량체는 다관능성 (메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라히드رو푸란 (메트)아크릴레이트 및 디(메트)아크릴레이트와 같



은 2-또는 3-관능성 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트("HPMA"), 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트("TMPTMA"), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트("TRIEGMA"), 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디-(펜타메틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 디글리콜 디아크릴레이트, 디글리세롤 테트라메타크릴레이트, 테트라메틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 에톡시화 비스페놀-A-(메트)아크릴레이트("EBIPMA")와 같은 비스페놀-A 모노 및 디(메트)아크릴레이트, 및 에톡시화 비스페놀-F-(메트)아크릴레이트와 같은 비스페놀-F 모노 및 디(메트)아크릴레이트를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

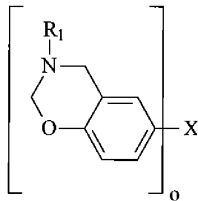
[0020] 계속해서 본원에서 사용될 수 있는 다른 (메트)아크릴레이트 단량체는 미국 특허 제 5,605,999(Chu)호에 의해 알려지고 청구된 것과 같은, 구조 (메트)아크릴레이트 부분("SiMA")를 포함하고, 이것의 개시는 이로써 분명히 본원에 참고문헌으로 인용된다.

[0021] 물론, 이러한 (메트)아크릴레이트 단량체의 조합물도 또한 사용될 수 있다.

[0022] 상기 (메트)아크릴레이트 성분은 조성물의 총 중량에 대해 조성물의 약 10 내지 약 75 중량 백분율, 예를 들면 약 50 내지 약 70 중량 백분율을 포함해야 한다.

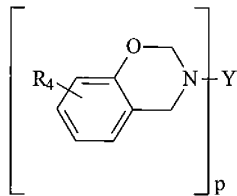
[0023] 벤족사진 성분은 고온 조건에 대한 저항성을 개선시키는 것 및/또는 경화 속도를 가속화시키는 것을 제공하기 위해 신규한 조성물에 포함될 수 있다. 벤족사진 성분은 하기 화학식 1 또는 화학식 2를 포함할 수 있다.

[0024] <화학식 1>



[0025] (여기서, o는 1 내지 4이고, X는 직접결합(o가 2일때), 알킬(o가 1일때), 알킬렌(o가 2 내지 4일때), 카보닐(o가 2일때), 티올(o가 1일때), 티오에테르(o가 2일때), 설폰사이드(o가 2일때), 또는 설폰(o가 2일때)으로부터 선택되고, R1은 아릴이다)

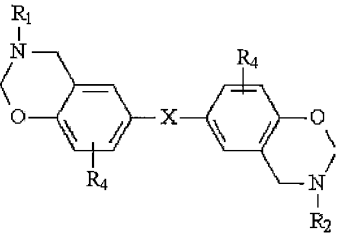
[0027] <화학식 2>



[0028] (여기서, p는 2이고, Y는 비스페닐(p가 2일때), 디페닐 메탄(p가 2일때), 디페닐 이소프로판(p가 2일때), 디페닐 설피드(p가 2일때), 디페닐 설폰사이드(p가 2일때), 디페닐 설폰(p가 2일때) 또는 디페닐 케톤(p가 2일때)로부터 선택되고, R4는 수소, 할로젠, 알킬 또는 알케닐로부터 선택된다)

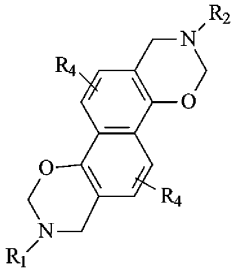
[0030] 더 특별하게, 벤족사진 성분은 하기 화학식 3 내지 6 중 하나 이상을 포함한다.

[0031] <화학식 3>



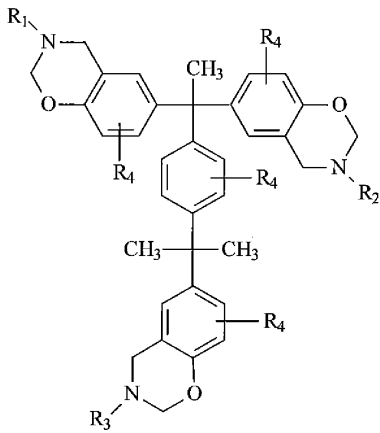
[0032]

[0033] <화학식 4>



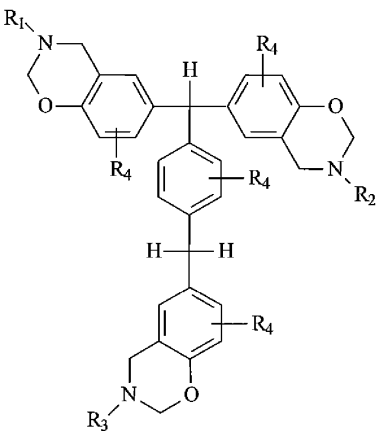
[0034]

[0035] <화학식 5>



[0036]

[0037] <화학식 6>

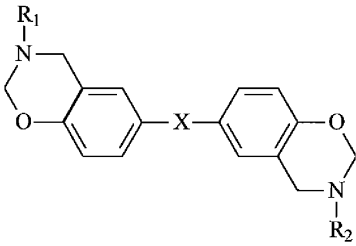


[0038]

[0039] 여기서, X는 직접결합, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, S, S=O 또는 O=S=O로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>은 동일한 또는 상이한 아릴이고, R<sub>4</sub>는 수소, 알킬, 알케닐 또는 아릴로부터 선택된다.

[0040] 또는, 벤족사진은 하기 화학식 7을 포함한다.

[0041] <화학식 7>

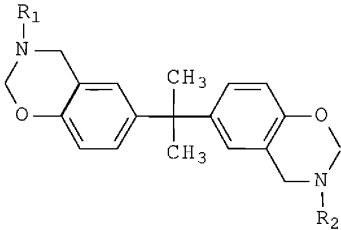


[0042]

[0043] 여기서, X는 직접결합, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, S=O, O=S=O, 또는 S로부터 선택되고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 또는 상이하며 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸로부터 선택된다.

[0044] 더 특별하게, 벤족사진 성분은 하기 화학식 8을 포함한다.

[0045] <화학식 8>

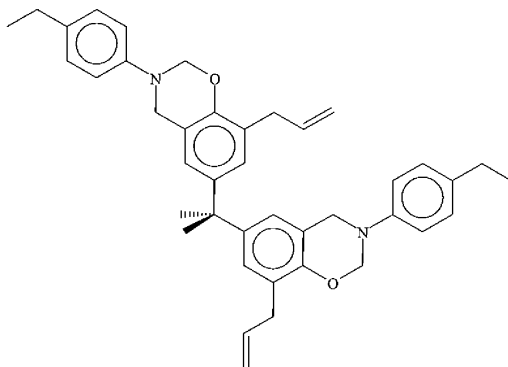


[0046]

[0047] 여기서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하며 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸로부터 선택되지만 특히 바람직한 실시양태에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 아릴이다.

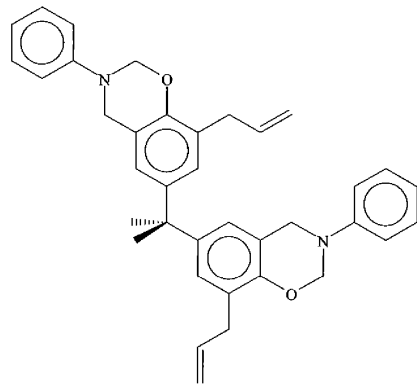
[0048] 특정 예의 2관능성의 벤족사진은 하기의 화학식 9 또는 화학식 10을 포함한다.

[0049] <화학식 9>



[0050] 알릴-BOZ-1

[0051] <화학식 10>

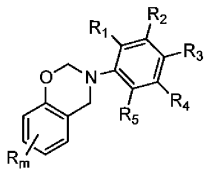


알릴-BOZ-2

[0052]

[0053] 벤족사진은 또한 단일-관능성의 벤족사진일 수 있다. 예를 들어, 단일-관능성의 벤족사진은 하기 화학식 11을 포함할 수 있다.

[0054] <화학식 11>

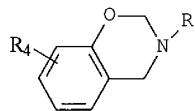


[0055]

[0056] 여기서, R은 C<sub>1-40</sub> 알킬, C<sub>2-40</sub> 알케닐로부터 선택되고, 각각의 것은 하나 이상의 O, N, S, C=O, COO, 및 NHC=O, 및 C<sub>6-20</sub> 아릴기에 의해 선택적으로 치환되거나 중단되고; m은 0 내지 4이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 C<sub>1-40</sub> 알킬, C<sub>2-40</sub> 알케닐, C<sub>1-40</sub> 알콕시, C<sub>2-40</sub> 알켄옥시로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 것은 하나 이상의 O, N, S, C=O, COOH, 및 NHC=O, 및 C<sub>6-20</sub> 아릴에 의해 선택적으로 치환되거나 중단되고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 존재한다.

[0057] 또는, 상기 단일-관능성의 벤족사진은 하기 화학식 12을 포함할 수 있다.

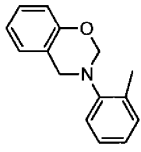
[0058] <화학식 12>



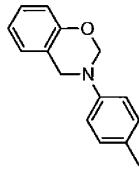
[0059]

[0060] 여기서, R은 이용할 수 있는 치환가능한 자리의 하나, 일부 또는 전부에서 치환을 가지거나 가지지 않은 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 알킬, 또는 아릴이고, R<sub>4</sub>는 수소, 할로겐, 알킬 및 알케닐로부터 선택되며, 예로 R은 아릴 고리이고 R<sub>4</sub>는 수소이다.

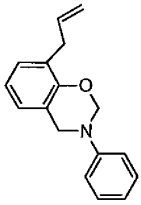
[0061] 서술된 단일관능성 벤족사진의 대표적인 예는 다음을 포함한다.



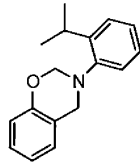
#5



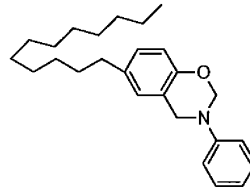
#6



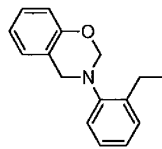
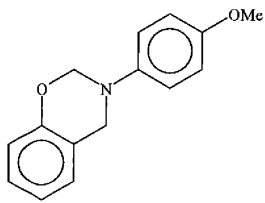
#7



#13



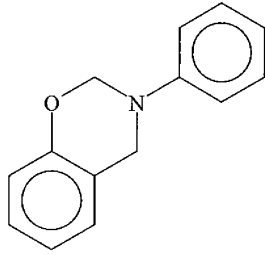
#8



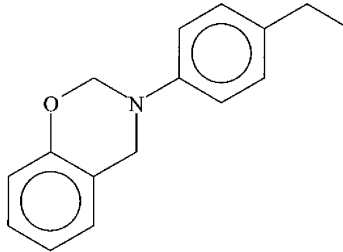
#12

[0062]

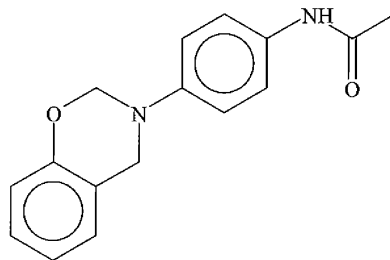
PA-BOZ



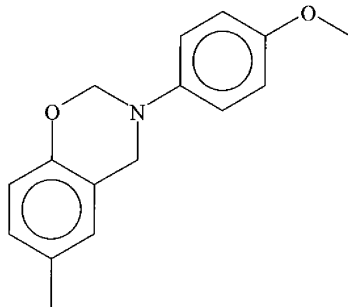
Et-PA-BOZ



AM-PA-BOZ



Met-PA-BOZ



[0063]

[0064]

벤족사진이 상기 신규한 조성물에 포함되는 목적에 따라, 벤족사진 성분은 조성물의 총 중량에 대해 조성물의 약 0.01 내지 약 60 중량 백분율, 예를 들어 약 0.10 내지 약 30 중량 백분율을 포함한다. 벤족사진이 고온 조건에 대한 저항성을 개선하기 위해 사용되는 경우, 벤족사진 성분은 5 내지 60 중량 백분율, 예를 들어 약 10 내지 15 중량 백분율의 양으로 사용되어야 하고; 벤족사진이 혐기성 경화-유도 조성물과 함께 경화 속도를 가속시키기 위해 사용되는 경우, 벤족사진 성분은 0.01 내지 5 중량 백분율, 예를 들어 약 0.01 내지 2.5 중량 백분율의 양으로 사용되어야 한다.

[0065]

상기 신규한 조성물의 경화를 유도 및 가속화하기 위한 바람직한 혐기성 경화-유도 조성물(또는, 혐기성 경화 시스템)은 사카린, 말레산, 및 퀴논 예컨대, 나프타퀴논 및 안트라퀴논과 같은 안정화제를 포함할 수 있다. 전통적으로, 이러한 혐기성 경화-유도 조성물은 또한 N,N-디에틸-p-톨루이딘("DE-p-T") 및 N,N-디메틸-o-톨루이딘("DM-o-T")과 같은 톨루이딘 및 아세틸 페닐히드라진("APH")을 포함할 것이다. 그러나, 여기서 이러한 물질은 선택적이다. 예를 들어, 미국 특허 제3,218,305(Krieble)호, 제 4,180,640(Melody)호, 제 4,287,330(Rich)호 및 제 4,321,349(Rich)호를 참조한다. 여기서, 벤족사진 성분은 일부 또는 전부의 톨루이딘에 대한 대체물로써 사용될 수 있다.

[0066]

상기 신규한 조성물은 금속 촉매 예컨대, 철 및 구리 같은 다른 종래의 성분을 또한 포함할 수 있다. 금속 촉매는 일반적으로 일성분(one-part) 혐기성 제제에서 바람직하지 않다(금속을 침전시키기 위해서 금속이온 봉쇄

제의 사용을 이유로). 이성분 혐기성 제제에서, 금속 촉매는 피옥시 화합물 같은 개시제를 포함하지 않는 제제의 부분에 첨가될 수 있다.

- [0067] 자유 라디칼 중합반응의 다수의 공지된 개시제는 전형적으로 CHP, 파라-메탄 히드로피옥시드, t-부틸 히드로피옥시드("TBH") 및 t-부틸 퍼벤조에이트와 같은 히드로피옥시드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아닌, 신규한 조성물 내에 혼입된다. 다른 피옥시드는 벤조일 피옥시드, 디벤조일 피옥시드, 1,3-비스(t-부틸피옥시)이소프로필벤젠, 디아세틸 피옥시드, 부틸 4,4-비스(t-부틸피옥시)발레레이트, p-클로로벤조일 피옥시드, 쿠멘 히드로피옥시드, t-부틸 쿠밀 피옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트, 디-t-부틸 피옥시드, 디쿠밀 피옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸피옥시헥산, 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸-피옥시헥-3-인, 4-메틸-2,2-디-t-부틸피옥시헥탄 및 이들의 조합물을 포함한다.
- [0068] 상기 혐기성 경화-유도 조성물은 조성물의 총 중량당 약 0.1 내지 약 10 중량 백분율, 예를 들면 약 1 내지 약 5 중량 백분율의 양으로 사용될 수 있다.
- [0069] 전통적인 혐기 경화성 조성물에 추가적 성분이 포함되어 경화성 조성물 또는 그것의 반응 생성물 중 어느 하나의 물리적 특성을 바꾼다. 예를 들어, 당해 분야-통상의 기술자가 그렇게 하는 것이 바람직할 것이라고 믿는 경우에, 증점제, 비-반응성 가소제, 충전제, 강인화 성분(예컨대, 탄성중합체 및 고무, 말레이미드 같은 공-반응체), 및 다른 공지된 첨가제가 그 안에 혼입될 수 있다.
- [0070] 본 발명은 또한 상기 신규한 혐기성 접착제 조성물 뿐만아니라, 상기 조성물의 반응 생성물의 제조 및 이용 방법을 제공한다.
- [0071] 본 발명의 조성물은 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 종래의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 신규한 조성물의 성분은 그 성분이 상기 조성물 내에서 수행하도록 예정된 역할 및 기능을 유지하면서 임의의 편리한 순서로 함께 혼합될 수 있다. 공지된 기구를 사용하는 종래의 혼합 기술이 사용될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 조성물은 다양한 기재에 적용되어 본원에서 서술된 바람직한 편의 및 장점을 가지고 수행할 수 있다. 예를 들어, 적절한 기재는 강, 황동, 구리, 알루미늄, 아연, 유리 및 다른 금속 및 합금, 세라믹 및 열경화성 수지로부터 구성될 수 있다. 상기 신규한 조성물은 그것들을 가스켓 하는데 및 복합 응용에서 사용에 적합하게 만드는 이로운 특성을 가질 수 있다. 본 발명의 조성물은 강 및 알루미늄에서 특히 양호한 접착 강도를 보여준다. 적절한 프라이머(primer)는 신규 조성물의 경화 속도를 향상시키기 위해 선택된 기재의 표면에 도포될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,811,473(Ramos)호를 참조한다.
- [0073] 본 발명은 또한 본 발명의 혐기성 접착제 조성물로부터 반응 생성물을 제조하기 위한 방법을 제공하고, 이 방법의 단계는 바람직한 기재 표면에 조성물을 도포하는 것 및 조성물을 경화시키기 충분한 시간 동안 혐기성 환경에 조성물을 노출시키는 것을 포함한다.
- [0074] 본 발명의 상기 설명으로 보아, 광범위한 실용적 기회가 제공됨이 분명하다. 하기의 예는 오직 예시 목적을 위해 제공되며 어떤 방식으로든 본원에서 알리는 내용을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0075] 실시예
- [0076] 합성 예
- [0077] PA-BOZ로 언급되는 단일-관능성 벤족사진과 같은 벤족사진은 하기와 같이 제조될 수 있다:
- [0078] 아닐린(93 g, 1.0 몰), 파라포름알데히드(60.0 g, 2.0 몰), 페놀(94.0 g, 1.0몰), 및 톨루엔(2000 ml)을 기계적 교반이 있는 5000 ml의 3-목 둥근-바닥 플라스크에 넣었다. 응축기와 함께 딥 스타크 습기-받이 트랩(Dean Stark moisture-receiving trap)을 사용하여 이 반응으로부터 발생하는 물을 모았다. 환류를 위해 4 시간 동안 이 혼합물을 가열하였고 그동안 교반을 계속 하였다. 총량 36 ml(2.0 몰)의 물을 모았다. 그 반응 혼합물을 실온까지 식도록 두었고 실리카 겔의 얇은 층을 통과시켰다. 그리고는, 용매를 회전 증발로 제거하였고 남은 액체에 4 시간 동안 질소 기체를 살포하였다. Et-PA-BOZ는 아닐린을 파라-에틸-아닐린으로 등몰의 양으로 바꿈으로써 이 방법으로 만들 수 있다. AM-PA-BOZ는 아닐린을 N-아세틸-파라-페닐렌 디아민으로 등몰의 양으로 바꿈으로써 이 방법으로 만들 수 있다. Met-PA-BOZ는 아닐린을 파라-에틸-아닐린으로 등몰의 양으로 바꿈으로써 이 방법으로 만들 수 있다.
- [0079] 디알릴비스페놀-A 벤족사진은 실온에서 500 ml 비커에 30.8 g(330.7 mmol)의 아닐린을 51.0 g(165.4 mmol)의 2,2'-디알릴비스페놀 A에 교반하며 첨가함으로써 제조할 수 있다. 그리고는 이 교반 혼합물을 얼음 조(ice-

bath)에 넣었고 5 °C 이하로 식혔다. 파라포름알데히드(19.9 g; 663.3 mmol)을 교반하면서 20 분에 걸쳐 여러 번 나누어 첨가하였다. 그리고는 이 혼합물을 실온까지 오르도록 두었고 15 분 동안 교반하였다. 그리고는 온도를 점차적으로 80 °C까지 올리고 1 시간 동안 교반하였다. 그리고는 온도를 120 °C까지 올리고 2 시간 동안 교반하였다. 그리고는 조생성물 혼합물을 클로로포름에 용해시켰고 4N NaOH로 세 번 세척하고 그 다음에 탈이온수로 몇번의 세척을 하여 정제하였다. 그리고는 클로로포름을 회전 증발기로 제거하여 바람직한 생성물을 생산하였다. 이 보고된 방법은 문헌[K.S. Santhosh Kumar et al., "Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerisation and polymer properties", Eur. Polym. J., 43, 2504-2514 (2007)]에 게재되어 있다.

[0080] BOZ 촉진제를 가진 혐기성 접착제의 제제

[0081] 8 개의 조성물을 제조하였고, 이들 각각은 중량 백분율로 하기의 표 1에 제시된 바와 같이 (메트)아크릴레이트 성분(PEGMA 포함), 및 다른 성분을 포함하였다:

[0082] [표 1]

성분		샘플 번호/ 양 (wt%)							
종류	물질	1	2	3	4	5	6	7	8
(메트)아크릴레이트	PEGMA	75.1	74.8	76.7	76.7	74.7	74.7	74.7	74.7
가소제	플렉솔(FLEXOL)	21.60	19.7	19.8	19.8	20.0	20.0	20.0	20.0
신규한 경화 촉진제	PA-BOZ	0	0.25	0	0	0	0	0	0
	알릴-BOZ 1	0	0	0.25	0	0	0	0	0
	알릴-BOZ 2	0	0	0	0.25	0	0	0	0
	Et-PA-BOZ	0	0	0	0	0.25	0	0	0
	Met-PA-BOZ	0	0	0	0	0	0.25	0	0
	AM-PA-BOZ	0	0	0	0	0	0	0.25	0
종래의 경화 촉진제	1:1 DE-p-T/DM-o-T	0	0	0	0	0	0	0	0.25
혐기성 경화 유도 조성물	CHP	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	사카린	1	1	1	1	1	1	1	1
	나프타퀴논	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	킬레이터	1	1	1	1	1	1	1	1

[0083]

[0084] 처음에 상기 조성물은 언급된 바와 같이 적절한 양의 성분을 실온에서 기계적 혼합을 하면서 첨가하여 제조하였다.

[0085] 경우에 따라, 고체 성분의 용해 및/또는 분산을 감안하여 적절한 시간 동안 상기 성분을 혼합하였다. 추가적 사용을 위해 이렇게 형성된 제제를 제제의 표면과 덮개 사이에 에어 포켓(air pocket)이 남아있도록 확실히 하면서 비커를 덮어 보관하였다.

[0086] 본 발명에 따른 상기 제제는 시간이 지남에 따라 실온의 개방 용기에서 보존-안정성(shelf-stability)을 보여준다.

[0087] BOZ 촉진제를 가진 혐기성 접착제의 적용 및 상온 경화

[0088] 상기 언급된 것처럼 제조된 샘플 제제를 이중으로 다섯 개 세트의 탈지된 3/8 × 16 연강 너트 및 볼트 조립체(assembly)에 적용하였고, 이를 약 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 4 및 24 시간 동안 실온에서 경화하도록 하였다. 경화 시간 후에, 과단 강도(break strength) 및 우세 강도(preval strength)에 대해 체결구(fastener)를 평가하였고, 그에 대한 자료는 하기의 표 2 및 도 1에서 보여진다.



[0089] [표 2]

탈지된 강 너트/볼트에서의 파단/우세(N.m)

시간 (시간)	샘플 번호							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0.25	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2.5/1.1	0/0	0/0
0.5	0/0	0/0	0/0	0/0	2.4/0.9	6.9/4.2	3.9/0.8	0.8/0.2
1	0/0	1.2/0.3	2.0/0.5	3.2/0.7	6.4/1.4	7.5/5.0	7.8/3.1	4.5/1.0
1.5	0/0	2.1/0.7	3.7/0.9	3.5/0.9	8.6/2.1	6.8/4.0	7.5/3.5	5.4/1.3
2	3.8/0.9	6.2/2.4	5.7/1.8	5.8/1.7	9.9/3.5	8.6/6.3	7.5/3.8	8.4/3.2
4	6.3/2.5	8.3/4.3	9.8/3.5	7.2/3.0	11.1/3.9	7.3/4.7	9.2/3.6	11.9/5.5
24	14.9/9.0	8.3/4.5	13.5/3.8	10.5/3.8	9.4/4.1	9.5/5.4	9.2/4.2	13.1/6.4

[0090]

[0091]

이러한 자료는 본 발명에 따른 조성물(샘플 2 내지 7)이 기재에 적용 및 경화될때 전통적인 험기성 (메트)아크릴레이트-기재 접착제와 같이 실온에서 기능했다는 것을 보여준다. 실제로, 촉진제를 첨가하지 않은 샘플 제 1호와 비교할 때 및 심지어 디에틸-p-톨루이딘 및 디메틸-o-톨루이딘의 조합물을 가지는 샘플 제 8호와 비교할때도, 본 신규한 조성물은 향상된 경화 속도를 보여주었다.

[0092]

BOZ 강인화제를 가진 험기성 접착제의 제제

[0093]

처음에, 상이한 정도로 벤족사진 성분을 가지거나 가지지 않은 록타이트(LOCTITE) 272를 평가하여 상대적인 고온 강도(hot strength) 값을 결정하였다.

[0094]

록타이트 272는 60 내지 100 % 양의 방향족 디메타크릴레이트 에스테르(CAS 제 24448-20-2), 10 내지 30 % 양의 말레이미드 수지(CAS 제 3006-93-7), 1 내지 5 % 양의 히드록시알킬 메타크릴레이트(CAS 제 27813-02-1), 1 내지 5 % 양의 쿠벤 히드로퍼옥시드(CAS 제 80-15-9), 1 내지 5 % 양의 실리카(무정형, 흡드(fumed), 무결정)(CAS 제112945-52-5), 및 0.1 내지 1 % 양의 APH(CAS 제 114-83-0)로 만들어진다.

[0095]

하기의 표 3에서, 록타이트 272를 하나의 대조군으로서 사용하였고 샘플 9로 언급한다. 샘플 10 내지 11은 록타이트 272 및 제시된 양의 벤족사진과 함께 배합하였다.

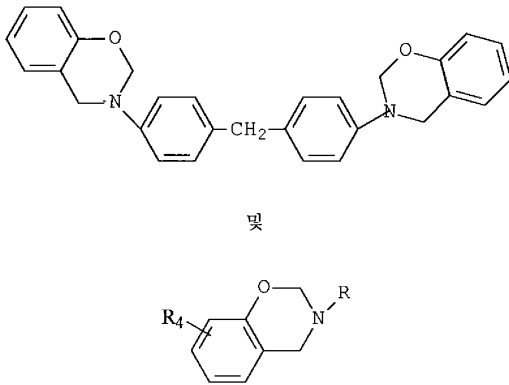
[0096]

[표 3]

샘플 번호	벤족사진
9	0
10	30
11	60

[0097]

[0098] 여기서 벤족사진 성분은 60/40 중량비의 하기 화학식들의 블렌드이다.



[0099]

[0100] 여기서, R은 아릴 고리이고 R<sub>4</sub>는 수소이다.

[0101] 하기 표 4 내지 6과 관련하여, 강 너트 및 볼트에 적용할 때, 샘플 9(벤족사진 없음)는 실온에서 24 시간 동안 경화되도록 한 후에는 10.7 N.m의 분리 강도(breakaway strength)를 그리고 150 °C의 온도에서 24 시간 후에는 오직 9.4 N.m의 분리 고온 강도를 보여주었다. 고온 강도에서 이러한 감소는 87 %의 고온 강도의 유지로 해석하였다.

[0102] 대조적으로, 샘플 10 및 11(각각 벤족사진 함유)은 실온에서 24 시간 동안 경화하도록 한 후에는 각각, 11.0 및 8.7 N.m의 분리 강도를 그리고 150 °C의 온도에서 24 시간 후에는 13.0 및 19.4 N.m의 분리 고온 강도를 보여주었다. 고온 강도에서 이러한 증가는 각각 118 % 및 223 %의 고온 강도의 유지로 해석하였다. 그러므로, 유지된 강도의 면에서, 샘플 9는 150 °C에서 주어진 시간 후에 13 %의 감소를 보여주었고 반면에 샘플 10 및 11은 150 °C에서 주어진 시간 후에 극적인 증가를 보여주었고, 이것은 벤족사진이 샘플에 대해 가지는 긍정적인 영향을 시사한다.

[0103] [표 4]

샘플 번호	RTC 에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	150 °C에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	150 °C에서 24 시간 후 유지된 고온 강도 (vs. 100 % 초기 강도)
9	10.7	9.4	87
10	11.0	13.0	118
11	8.7	19.4	223

[0104]

[0105] [표 5]

샘플 번호	RTC 에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	200 °C에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	200 °C에서 24 시간 후 유지된 고온 강도 (vs. 100 % 초기 강도)
9	10.7	8.1	76
10	11.0	12.2	111
11	8.7	16.5	190

[0106]

[0107] [표 6]

샘플 번호	RTC 에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	233 °C에서 24 시간 후 분리 강도, N.m	233 °C에서 24 시간 후 유지된 고온 강도 (vs. 100 % 초기 강도)
9	10.7	7.5	69
10	11.0	9.7	89
11	8.7	14.0	161

[0108]

도면

도면1

