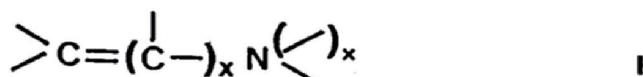


(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

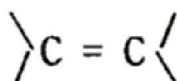
| | |
|---|---|
| (51) Int. Cl. ⁶ C08F 210/00 | (45) 공고일자 1999년 05월 15일 |
| (21) 출원번호 10-1992-0003716 | (11) 등록번호 10-0178057 |
| (22) 출원일자 1992년 03월 06일 | (24) 등록일자 1998년 11월 20일 |
| (21) 출원번호 10-1992-0003716 | (65) 공개번호 특 1992-0018096 |
| (22) 출원일자 1992년 10월 21일 | (43) 공개일자 |
| (30) 우선권주장 | 741/91 1991년 03월 06일 아일랜드(IE) 742/91 1991년 03월 06일 아일랜드(IE) 471/92 1992년 02월 13일 아일랜드(IE) |
| (73) 특허권자 | 록타이트(아일랜드) 리미티드 버나드 볼저 |
| (72) 발명자 | 아일랜드공화국 더블린 24 탈라트 화이츠타운 인더스트리얼 이스테이트 브렌단 니프세이 |
| | 아일랜드공화국 더블린 코. 루칸 헤르미타게 파크 61 존 구트리 영국 킬데르 코. 나아스 우드랜드 14 데이비드 피. 멜로디 |
| (74) 대리인 | 아일랜드공화국 더블린 15 캐슬녹 더 죄지안 빌리지 111 라기상, 장용식 |

심사관 : 조성신**(54) 공기-활성 중합성 조성물****요약**

(a) 적어도 하나의 자유 래디칼적으로 중합 가능한 단위체, 및 (b) 자유 래디칼적으로 중합 가능한 단위체의 유효한 중합을 위한 이하의 구조 I를 포함하는 식을 가진 적어도 하나의 자연 산화성 화합물로 이루어진 활성제 시스템;



(여기서 x는 0 또는 1, 그리고 채워지지 않는 결합자를 나타내는 선은 단독 또는 약산과 공동으로 탄소, 수소 또는 비탄소원소 원자와의 결합을 나타내며; 단: x=0이면, 구조 I중 질소원자는 두 번째 질소원자



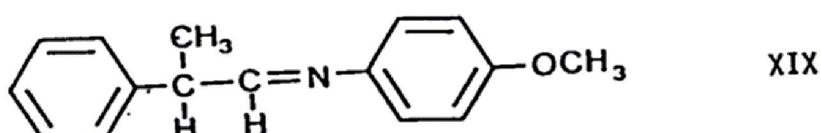
와 결합하지 않고; x=1이면 화합물내에 부가 폐닐고리의 일부를 형성하지 않는 구조 I이 있다;)으로 이루어지고 단 조성물은 과산화물, 또는 공기결핍하에서 과산화물을 생산하는 과산화물 전구체 또는 공기결핍하에서 래디칼의 중요한 근원이 되는 어느 성분도 포함하지 않는 일-부, 공기산화성 중합성 조성을.

바람직한 자연산화성화합물은 부분적으로 수소화된 피리딘, 환산케톤과 요소의 응축생산물, 쉬프염기, 인돌, 피르롤, 이미다졸, 피페라진, 카르바졸, 테트라하이드로퀴놀린, 및 그들의 치환된 유도체로 이루어진 군에서 선택되며, 특별하게는 디히드로피리딘이다.

그 조성물은 또한 이온염, 특별하게는 코발트 또는 철염을 포함할 수 있다.

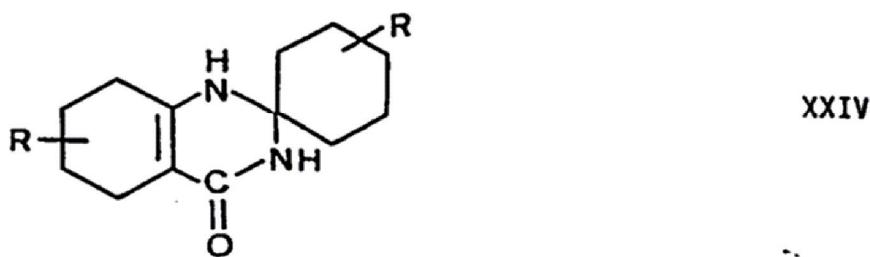
기술한 조성물은 공기결핍하에서 저장에 안정하고 공기에 노출시 활성화 되고, 그 다음 공기의 존재 또는 결핍에서 경화할 것이다.

5-메톡시-2-페닐-3-메틸인돌, 2,3-디메틸인돌, 2,5-디메틸피르롤, 2,4-디메틸피르롤, 2,4-디메틸-3-에틸피르롤, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 1-벤질-2,3-디페닐 디히드로피페라진, 3,4,5,6-테트라하이드라카르바졸, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린, 하기의 식 XIX를 갖는 쉬프염기,



△¹⁰ 도데카하이드로아크리딘, △¹⁹ 옥타하이드로퀴놀린, 2-메틸-3-페닐-3,4,5,6-테트라하이드로피리딘, 2-벤질-

3-페닐-3,4,5,6-테트라하이드로피리딘, 및 하기의 식 XXIV를 가지는 스피로락탐,



(여기서, 동일 또는 서로 다를 수 있는 R's는 이하의 식 XXV를 가지는 화합물로 예시되는 특허청구범위 제10항에서 있어서 정의한 바와 같다.)

명세서

[발명의 명칭]

공기-활성 중합성 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 공기-활성 중합성 조성물 및 그 이용에 관한 것이다.

그 조성물은 프라이머(primer)를 요구하지 않는, 종합체를 형성하기 위한 1-성분계에 이용하는데 적합하다. 그 조성물은 예를들면 접착제, 밀봉제, 표면피복제, 성형수지 및 복합매트릭스로서 유용하다. 이들 조성물은 예를들면 나사 샤프트(shaft)에 너트를, 부숴 하우징에 부숴를 접합시키기 위한 나사-잠금 화합물로 이용하는데 특히 유용하다.

아크릴 접착제의 경화는 이액성(two-part)계 산화환원(redox)계에 의해 개시된다.

개시제인 제1액상은 보통 접착제의 베이스 성분에 존재하고 제2액상은 촉진제 또는 경화성분에 존재한다. 널리 이용되는 경화제로서는 아닐린과 n-부틸알데히드의 반응생성물이 있다, 그 반응생성물은 E.I. Du Pont DeNemours and Co.에 양도된 미국 특허번호 제1780334호에서 처음 개시되었다. 아닐린과 n-부틸알데히드의 축합은 다소 복잡한 구조를 갖는 많은 제품을 생산하게 하였다. 그러나 주성분 및 활성성분은 치환된 디히드로피리딘(DHP)인 것처럼 보인다.

이액성(two-part)계 또는 프라이머를 이용하는 계로서 형성될 수 있는 접착제 조성물이 E.I. Du Pont DeNemours and Co.에 양도된 미국특허 제 3890407호에 개시되어 있다. 그 조성물은 클로로솔폰화된 폴리에틸렌 및 적어도 하나의 중합가능한 비닐단량체에서 솔포닐클로라이드와 염화 폴리에틸렌과의 혼합물로부터 선택된 황-함유 성분 그리고 1차 아민-알데히드 축합 생산물을 포함하는 촉진제로 구성되어 있다. 미국특허 제3890407호로부터 분할된 역시 E.I. Du Pont DeNemours and Co. 소유의 미국특허 제 4112013 호는 클로로솔폰화된 폴리에틸렌이 약 100의 용융 지수를 갖는 분자된 폴리에틸렌, 약 43중량%의 염소 및 중합제 100g당 약 34mmol의 솔포닐클로라이드를 함유하는 클로로솔폰화된 폴리에틸렌으로 제조되고 그 조성물은 또한 메틸-메타크릴레이트, 빙(glacial)메타크릴산과 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한 특허 제3890407호로부터 분할된 미국특허 제4106917호는 상기한 접착제 조성물을 포함하는 두 표면을 결합시키는 방법에 관한 것이다.

Loctite Corporation에 양도된 미국특허 제 3,599,438호에는 황-함유 자유라디칼 촉진제 또는 산화성 전이금속을 함유하는 화합물로 이루어진 환원활성제와 함께 알데히드 및 제1 또는 제2 아민의 축합생성물을 함유하는 결합 촉진제가 기재되어 있다. 그러한 축합반응 생성물은 또한 중합가능한 아크릴레이트 에스테르 단량체 및 퍼옥시 중합 개시제와 관련하여 사용할 수 있다고 알려져 있다 (미국특허 제 3,616,040호, Loctite Corporation).

Loctite Corporation에 양도된 미국특허 제 4430480호는 적어도 하나의 중합가능한 비닐 단량체에서 클로로솔폰화된 폴리에틸렌 용액, 적어도 하나의 자유-라디칼 개시제를 포함하는 중합 촉매로 이루어진 1액상과 부틸알데히드 및 아닐린 사이에서 형성되는 적어도 70%의 축합 반응 생성물로 이루어진 활성제 조성물을 포함하는 2액상을 포함하는 접착제 조성물에 관한 것이다.

축합 반응 생성물의 적어도 약 70중량% 농도로 강화된 N-페닐-3,5-디에틸-2-프로필-1,2-디히드로피리딘을 가진 이 형태의 개량된 접착제 조성물이 미국특허 제 4,430,480호에 의해 알려져 있다. 그러나 알데히드-아민 축합 반응 생성물에 기초한 상기 모든 조성물은 이액성계이다.

Minnesota Mining and Manufacturing Company의 영국특허 명세서 제 1113722호에는 0.05 내지 6중량%의 트리아릴 보란 복합체의 단량체와 혼합된 메타크릴레이트 단량체 및/또는 1 이상의 모노- 및 /또는 비스-아크릴산을 포함하는 자유라디칼 촉매의 존재하에서 중합가능한 호기성 조성물을 개시하고 있다. Toyo Soda Manufacturing Company Limited의 영국특허 명세서 제 1251737호에는 1:0.2 내지 1:8.0의 올비로 혼합된 트리알킬보론 화합물과 클로로탄화수소를 포함하는 촉매의 존재하에 비닐 단량체, 클로로프렌 또는 메타그릴레이트 메틸의 중합을 개시하고 있다.

디보란 아닥트(adduct) 또는 적어도 2개의 보란원자를 함유하는 단량체 단위에 기초한 올리고머인 촉매를 사용한 비닐 단량체의 중합은 Rohm and Hass Company에 양도된 미국특허 제 4167616호에 개시되어 있다. 이 조성물은 또한 산소원을 포함한다.

Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien에 양도된 미국특허 제4515724호는 자유 라디칼 중합의 개시제로서의 보론 알킬화합물에 관한 것이며, 그 화합물은 그것에 부착된 적어도 하나의 보릴 라디칼 또는 유기보론 라디칼을 갖는 지방알콜 또는 지방산의 에스테르이다.

Henkel KgaA의 유럽 특허출원 제0078994 A1호에는 공기흡입하에서도 향상된 저장안정성을 갖는 유기-보론 화합물에 기초한 올레핀 화합물의 증합을 위한 공기-활성가능한 개시제 계가 개시되어 있으며, 그것은 공기의 흡입에 의해 활성가능한 적어도 하나의 유기-보론 화합물과 이 유기-보호화합물에 대해 비활성이고 실온에서 액체내지 고체인 적어도 하나의 유기올리고머 또는 폴리머와의 균질한 혼합물로 이루어져 있다.

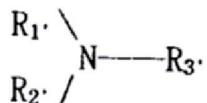
대부분의 이들 보란 조성물은 제한된 사용가능기간(pot lives)을 갖는 이액성계로 알려져 왔다. 일정분 접착제가 기술되어 있으나 형성 및 적절한 안정성 획득에 어려움이 있었다.

호기적 또는 혐기적으로 중합가능한 것으로 기술된 접착제 조성물이 미국특허 제4348503호 및 그것으로부터 분할된 미국특허 제4429088호에 기재되어 있는데, 이 조성물은 방향족 페에스테르 자유-라디칼 전구체, 유기산 및 전이금속 경화 촉진제의 용해성 화합물을 포함하는 촉매계와 함께 자유-라디칼 중합을 할 수 있는 아크릴 에스테르 단량체 및 단량체 폴리아크릴레이트 에스테르 프리폴리머를 포함한다. 그러나 이 조성물은 아민-알데히드 축합물과 같은 별도의 활성제를 요구한다.

Minnesota Mining and Manufacturing Company에 양동된 미국특허 제4452955호에는 불포화된 카르복실 작용기가 촉진제와 접촉할 시 중합을 자연시키는 자유-라디칼 중합의 저해제 그리고 알데히드 및 제1차 또는 제2차 아민의 축합 반응 생성물과 함께 적어도 하나의 알파, 베타-불포화된 카르복실 작용기를 가지는 중합성 단량체 및 촉진제로서 유기 솔피미드 또는 퍼플루로알킬솔포아닐리드를 포함하는 접착제 조성물이 개시되어 있다.

자유 라디칼 중합성 조성물이 Henkel KGA의 유럽특허 명세서 제0,356,875호에 개시되어 있다. 이 조성물은 산소 및 물에 의해 개시될 수 있고, 알파 위치에 적어도 하나의 지방족 OH 결합을 포함하는 N-알킬-치환 3차-아릴아민, 그 조성물내에서 적어도 부분적으로 용해성이 일반적으로 불포화오일의 건조를 촉진시키는데 사용되는 금속화합물, 그리고 습기와 접촉하였을 때 가수분해되어 유리 카르복실산이 될 수 있는 적어도 약 0.9의 PKa 치를 가지는 약산성 카르복실산 화합물을 포함하는 활성제계와 함께 에틸렌 불포화되고 중합성인 화합물을 포함한다.

N-알킬-치환 3차-아릴아민은 특히 일반식:



로 나타낸다.

상기 식에서 R_1 은 선택적으로 치환된 아릴 라디칼, 보다 특별하게는 선택적으로 알킬-치환된 페닐 라디칼이고, R_2 는 R_1 과 동일한 의미이거나 선택적으로 치환된 직쇄 또는 분지된 알킬 라디칼이고, R_3 는 치환될 수 있는 직쇄 또는 분지된 알킬 라디칼이나 질소 알파위치에 적어도 하나의 수소원자를 가진다.

이들 조성물은 경화반응을 실행하기 위한 물과 산소 양자의 작용에 의존한다. 따라서, 그들의 조합물(formulation)은 습윤조건에 크게 좌우된다.

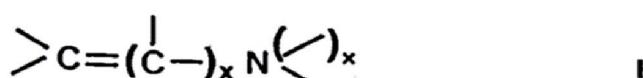
본 출원의 우선권주장일 이후에 공개된 Henkel KGaA의 W091/10687-A에는 알킬, 시클로알킬 및/또는 알데히드의 아릴 히드라존 및/또는 히드로과산화물을 형성하는 개시제로서의 케톤을 함유하는 공기의 부재하에서 안정한 라디칼-경화된 다중성분 혼합물을 기술하고 있다.

본 발명의 목적은 공기의 부재하에 저장할 때 안정하고 공기에 노출시킴으로써 활성화되고 그리고 나서 공기의 존재 또는 부재하에 경화하는 일액성(one-part) 중합성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명에 의하면 하기와 같이 구성되는 일액성 공기-활성가능한 중합성 조성물이 제공된다:

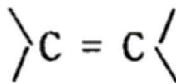
- (a) 적어도 하나의 자유-라디칼적으로 중합가능한 단량체, 및
- (b) 자유-라디칼적으로 중합가능한 단량체의 유효한 중합을 위한 이하의 구조 I를 포함하는 식을 갖는 적어도 하나의 자체-산화성 화합물을 포함하는 활성제계:

화학식 1



(상기식에서 x는 0 또는 1, 그리고 채워지지 않은 결합자를 나타내는 선은 단독 또는 약산과 공동으로 탄소, 수소 또는 헤테로원자와의 결합을 나타내며;

단 : x = 0이면, 구조 I중 질소원자는 두 번째 질소원자와 결합하지 않고;



$x = 1$ 이면 화합물내에

성분은 폐널 고리의 일부를 형성하지 않는 구조 I이 있다:)

단 조성물은 과산화물, 또는 공기 부재하에 과산화물을 생성하는 과산화물 전구체 또는 공기 부재하에 라디칼의 중요한 근원이 되는 성분을 포함하지 않는다.

약산의 존재는 여기서 예시한 대부분의 자체-산화성 화합물에 대한 만족할만한 자체 산화물을 달성하기 위해 일반적으로 바람직하다. 그러나 그러한 자체 산화성 화합물, 예를들면 여기서 기술한 요소(urea)와 환상케톤의 축합생산물은 비록 활성속도가 산의 존재에서 보다 느리다고 할지라도 산 부재하에서 충분하게 공기 활성적임이 관찰된다. 낮은 속도의 활성 그로 인한 낮은 속도의 조성물의 경화는 다소의 최종-용도 이용에 바람직하다. 그럼에도 불구하고 산 부재하에서 산소와 반응하는 자체 산화성 화합물의 경우에도 단량체에서 자체 산화성 화합물의 용해성을 향상시키기 위해 약산의 존재는 일반적으로 바람직하다.

그 조성물은 1 이상의 용해성 이온염을 또한 일반적으로 함유한다. 바람직한 이온염은 오일건조기술에 일반적으로 사용되는 타입의 금속염이다. 그 금속은 여러 가지 결합가 상태를 가져야 하고 적당한 금속염은 특히 전이금속인 다가금속의 염어야 한다.

그 금속염은 조성물내에서 적어도 부분적으로 용해되어야 하고 그 조성물내에 일반적으로 약 1 내지 약 1000ppm, 바람직하게는 약 30~300, 보다 바람직하게는 3 내지 200ppm의 범위내의 유효량만큼 존재할 수 있다. 또한 금속염은 그것에 조성물이 적용되는 기질에서는 중합의 개시에 참여할 수 있다.

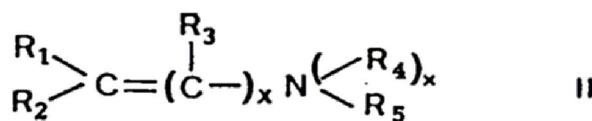
금속염의 존재는 특히 조성물의 저장안정성을 향상시키기 위해 바람직하다. 과량의 금속염은 조성물의 공기-활성을 방해할 수 있다. 철, 코발트, 망간 및 바나듐염이 바람직하다. 또한, 이들 금속의 화합물은 상호간 또는 납, 세륨, 구리, 칼슘, 바리움, 아연 및/또는 지르코늄과 같은 1 이상의 다른 금속성분과 혼합될 수 있다. 2 개의 이온염의 혼합, 즉 코발트와 철의 염은 일정 비율, 즉 Co:Fe이 9:1 내지 1:1에서 상승효과를 가질 수 있다. 조합물(formulation)의 이온강도를 증가시킬 수 있는 이온염은 또한 공기 활성 접착제 조성내에서 활성을 보인다. 이들의 대표적인 것은 4가 알킬 암모늄염, 및 틴, 칼슘 및 알루미늄의 유기용해성염이다.

금속 나프테네이트 또는 금속 아세틸 아세토네이트가 일반적으로 조성물내에서 용해성이나 다른 염 또는 유기금속도 그들이 충분하게 용해가능하다면 이용될 수 있다.

자유-라디칼적으로 중합가능한 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 말레이트 에스테르, 푸마레이트 에스테르, 불포화 폴리에스테르수지, 알키드수지, 티올-엔 조성물, 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 실리콘 및 우레탄을 포함한 비닐말단 수지와 같은 올레핀적으로 불포화된 계로부터 선택될 수 있다. 적합한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 Bachmann 등의 미국특허 제4963220호 및 Ray-Chaudhuri 등의 미국특허 제 4215209호에 개시된 것과 같은 중합성계에 이용되는 것이다. 특히 바람직한 것은 하드록시함유 메타크릴레이트이고 특히 하드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 하드록시알킬 메타크릴레이트이다. 또한 바람직하게는 메틸메타크릴레이트, 다작용성 메틸아크릴레이트, 실리콘 디아크릴레이트 및 접착제 (예를들면, Douek 등의 미국특허 제 4092376호에 개시) 또는 티올엔 (예를들면, 미국특허 제 3661744, 3898349, 4008341 또는 4808638호)의 조합에 유용한 것으로 알려진 타입의 다작용성 아클리화된 우레탄이다.

자체-산화성 화합물은 자유-라디칼 메카니즘에 의해 대기산소와 반응할 수 있는 자체 산화로 정의할 수 있다. 이 자체 산화성 화합물은 일반식 (II)를 가질 것이다:

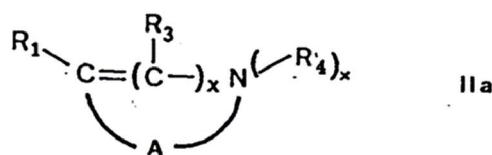
화학식 2



(상기식에서, x 는 0 또는 1이고 동일 또는 서로 다를 수 있는 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 수소, 하드로카르빌 및 헤테로하드로카르빌기, 실일기 및 상기 어느 것의 치환된 유도체로부터 독립적으로 선택되고, R_1 내지 R_5 의 어느 2개는 상호 모노- 또는 폴리-환상고리구조를 형성할 수 있고 그것은 선택적으로 융합된 고리구조일 수 있으며 그 다음에 치환될 수 있고, 단 R_1 내지 R_5 의 어느 기도 중합 반응을 방해하는 것으로 알려진 기를 포함하지 않고 구조 I을 포함하는 식의 화합물에 대한 상기 정의와 같은 단서를 가진다.)

바람직하게는 R_2 및 R_5 가 고리구조를 형성하여 자체 산화성 화합물의 일반식 IIa를 가진다

화학식 2a



(상기 식에서 A는 선택적으로 그것에 융합된 환상지방족 또는 방향족 고리를 가질 수 있고 치환될 수 있는 2가 히드로카르빌 또는 헤테로히드로카르빌기이다.)

R₁ 및 R₃기도 또한 적절하게 고리구조를 형성할 수 있다.

히드로카르빌이라는 용어는 여기서 이하의 의미를 포함한다.

(i) 알킬, 알케닐 및 알키닐을 포함하는 직쇄사슬 또는 분지된 지방족기로서 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5의 탄소원자를 함유하며: 그리고 고리구조의 일부를 형성하는 알킬렌 및 알케닐렌기로서 바람직하게는 3 내지 30, 보다 바람직하게는 5 내지 20 탄소원자를 함유하는 것;

(ii) 아릴, 알카릴 및 아르알킬기를 포함하는 방향족기.

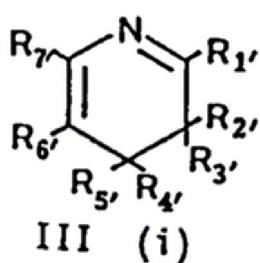
여기서 사용되는 헤테로히드로카르빌이라는 용어는 상기한대로 산소, 질소 또는 황으로부터 선택되는 헤테로 원소 원자를 함유하는 히드로카르빌기를 포함한다.

여기서 사용되는 치환된 또는 치환된 유도체라는 용어는 1 이상의 산소, 질소, 황, 또는 할로겐원자 또는 원자 함유 부분으로, 또는 1 이상의 히드로카르빌 또는 헤테로히드로카르빌기로 이어서 1 이상의 산소, 질소, 황 또는 할로겐원자 또는 원자-함유 부분으로 치환된 적절한 기를 포함한다. 할로겐은 염소, 브롬, 플루오린 또는 요오드일 수 있다.

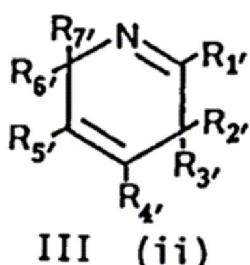
적합한 R₁-R₅기 또는 고리구조상의 치환제의 실예는 수소, C₁-C₅알킬, C₁-C₅알콕시, 페닐, 알콕시페닐, 벤질, 시클로헥실, 아미드 또는 트리알킬 실일기이다.

적합한 자체-산화성 화합물은 부분적으로 수소화된 피리딘, 환상케톤과 요소의 축합생성물, 쉬프 염기(schiff's base), 인돌, 피롤, 이미다졸, 피페라진, 카르바졸 및 테트라히드로퀴놀린 및 그것의 치환된 유도체를 포함한다. 특히 바람직하게는 이하의 III에서 선택된 일반식을 갖는 디히드로피리딘이다 :

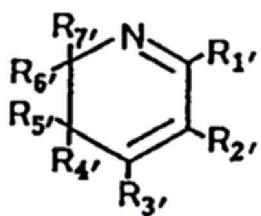
화학식 3



화학식 4

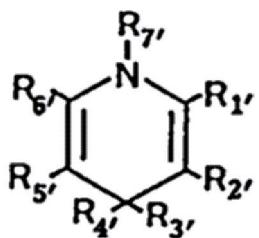


화학식 5



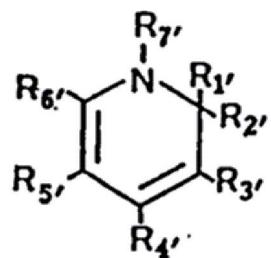
III (iii)

화학식 6



III (iv)

화학식 7



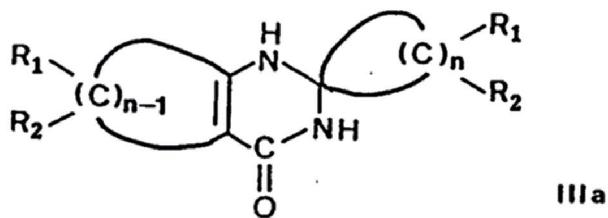
III (v)

(상기식에서, R_{1'} 내지 R_{7'} 는 상기한 R₁ 내지 R₅ 와 동일한 의미 및 단서를 가진다.)

식 III(iv) 및 III(v)의 화합물이 바람직하며, R_{7'}은 바람직하게는 수소가 아니고, 보다 바람직하게는 전자 주는 기이며,

또한 요소와 환상케톤의 축합생성물은 일반식 IIIa를 가지며:

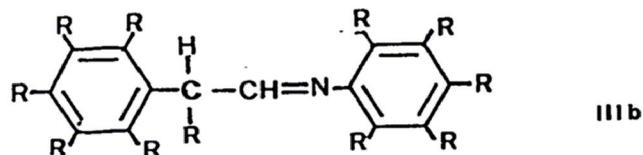
화학식 8



(상기식에서 $n = 4, 5, 6$, 또는 7 이고 R 및 R' 는 상기 정의대로이다)

또한 쉬프 염기는 이하의 식을 가지며:

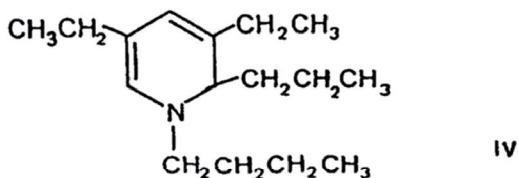
화학식 9



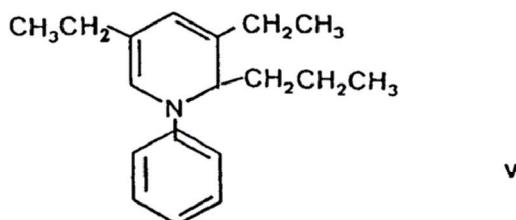
(상기식에서 동일 또는 서로 다를 수 있는 R 's는 수소, 알킬, 알콕시 또는 방향족기 및 그들의 치환된 유도체에서 선택되고, 여기서 알킬기 또는 부분(moieties)은 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5의 탄소원자를 포함하고, 방향족기는 아릴, 알카릴 및 아르알킬기를 포함한다.)

이하는 본 발명의 조성물에서 자체 신화성 화합물로서 이용하는데 적합한 화합물의 예시이다:

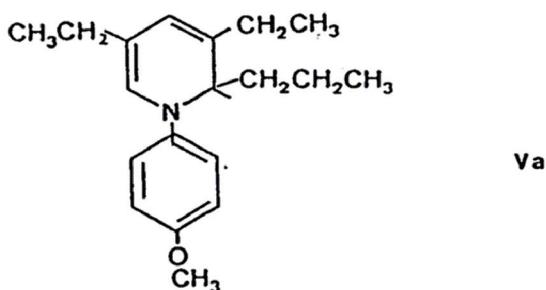
디히드로피리딘;



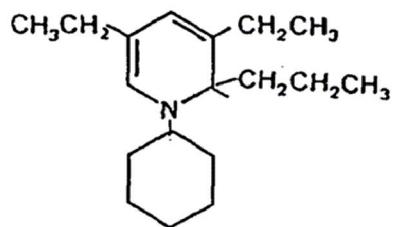
N-부틸-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘;



N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘;

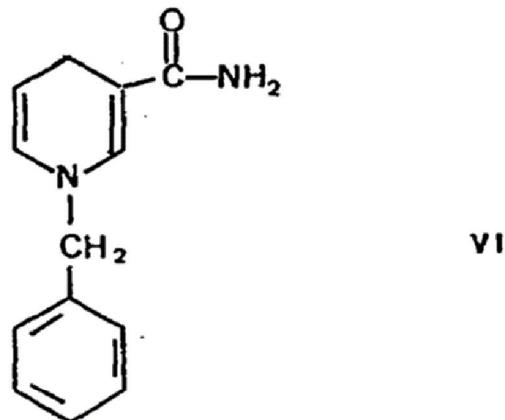


N-(4'-메톡시페닐)-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로피리딘;



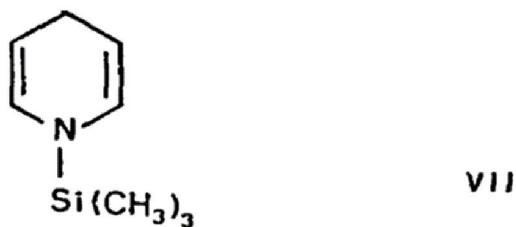
Vb

N-(시클로헥실)-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로피리딘;



VI

N-벤질-1,4-디하이드로니코틴아미드;



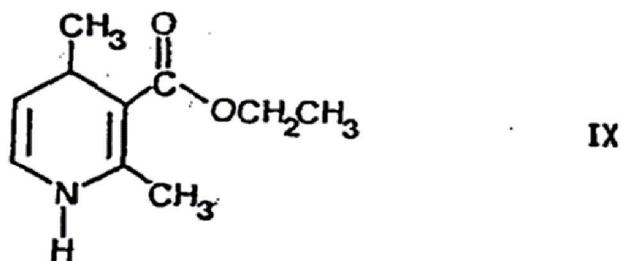
VII

N-트리메틸실일-1,4-디하이드로피리딘;



VIII

1,4-디하이드로피리딘;

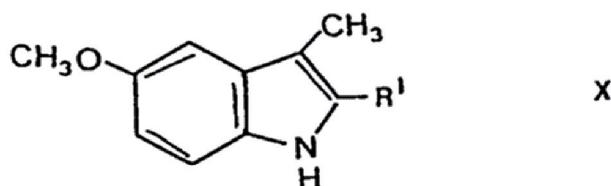


IX

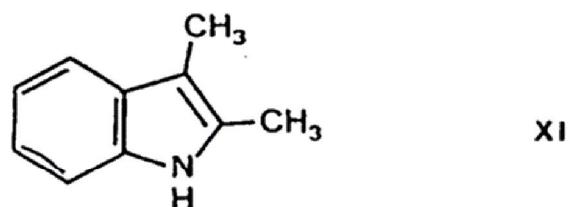
에틸-2,4-디메틸-1,4-디하이드로니코티네이트;

인돌;

식 X의 화합물:

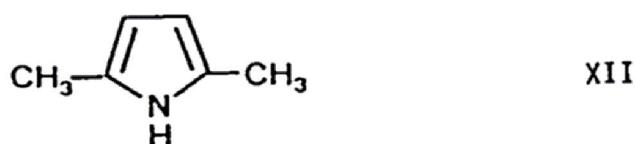


(i) $R' = C_3$, 5'-메톡시-2,3-디메틸인돌, (ii) $R' = \text{페닐}$, 5-메톡시-2-페닐-3-메틸인돌 (J. Chem. Soc [1954] p4139, R.J. Beer 등);

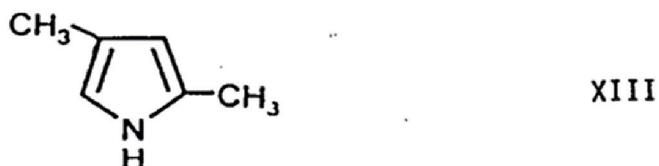


2,3-디메틸-인돌(동일문현);

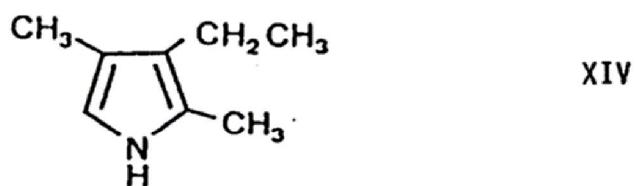
피롤:



2,5-디메틸피롤 (J.C.S. Chemm. Commun. [1996] p198 C.O. Bender R. Bonnett);



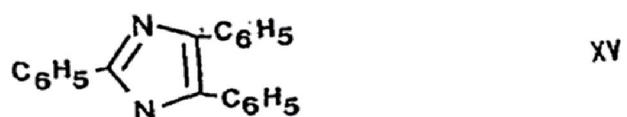
2,4-디메틸피롤 (Org. Synthesis Vol 11 p218);



2,4-디메틸-3-에틸-피롤;

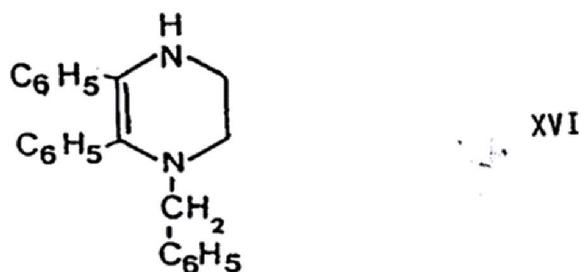
(Liebigs. Ann. Chem. P527, I [1937] Metzer, W. Fischer, H);

이미다졸:



2,4,5-트리페니이미다졸 (Compt. Rend. 261, p3133 [1965] C. DuFraiser G. Rio.);

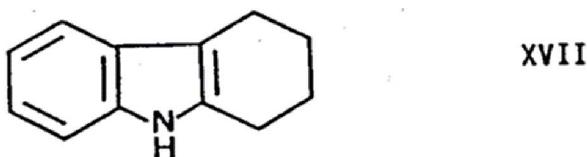
피페라진:



1-벤질-2,3-디페닐디하이드로피페라진;

(J. Org. Chem. (20) 1513 [1955] C.D. Lunsford R.E. Lutz.);

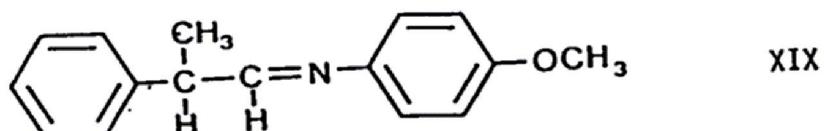
테트라하이드라카르바졸;



3,4,5,6-테트라하이드라카르바졸(J. Amer. Soc. 73 p2186 [1951] J. Amer. Chem. Soc. 73 P2196 [1951].);

쉬프 염기;

이하의 식의 화합물:



[J. Amer. Chem. Soc. 78, 2873 (1956) of Witkop, B.];

하이드로퀴놀린;



^{△¹⁰} 도데카하이드로아크리딘, [Khun. Geterotsiki. Soedin 2, 373-4, (1969) of Kaminstil, V.A., 등];

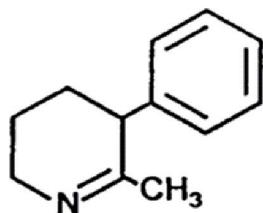


1,2,3,4,-테트라하이드로퀴놀린;



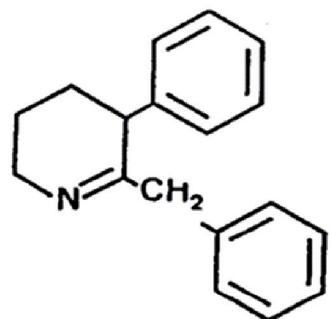
^{△¹⁹} 옥타하이드로퀴놀린, [J. Amer. Chem. Soc. 77, 6595 (1955) of Cohen L.A. 및 Witkop, B.];

테트라하이드로피리딘:



XXII

2-메틸-3-페닐-3,4,5,6-테트라하이드로피리딘, [J. Org. Chemistry, 28, 3468, (1963) of Parcell, R.F. Hank, F.P.];

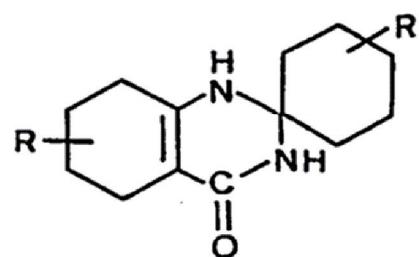


XXIII

2-벤질-3-페닐-3,4,5,6-테트라하이드로피리딘;

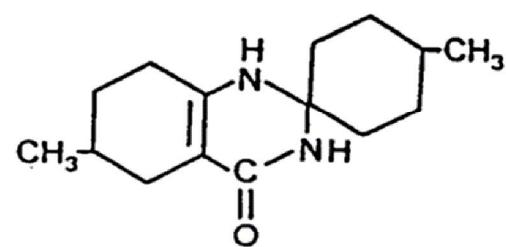
요소와 환상케톤의 축합 생성물;

식 XXIV의 스피로락탐;



XXIV

상기식에서, 동일 또는 다를 수 있는 R's는 상기 정의대로이며 실례는 이하식의 화합물이다:



XXV

[McKay 등 및 Zigeuner 등의 카나다 특허 제 667,356호, Monatschafte fur Chemie, 101 (1970), 1547-58.]

자체-산화성 화합물은 일반적으로 대기 산소에 노출되었을 때 조성물의 중합을 수행하는데 유효한 양으로 존재할 것이다. 그러면 유효량은 중합성 조성물의 중량기준에서 일반적으로 약 0.1 내지 약 20%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10%, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5%의 범위내이다.

[약산]

약산이 요구된다면 그것은 광물 산 이외의 것이다. 약산의 pKa는 보통 약 0.9를 바람직한 범위로 하여 약 0.5 이상이다. 상한점은 약 13, 보다 바람직하게는 11.50이다. 그러나 약 8, 바람직하게는 6 또는 7 이하의 pKa를 가지는 카르복실산이 특별히 적합하다.

그 카르복실산은 1 이상의 카르복실기, 적합하게는 1 내지 4이고, 보다 바람직하게는 1 또는 2의 카르복실기를 포함할 수 있다. 적합한 지방족 카르복실산은 C₁₋₁₈이고 바람직하게는 C₁₋₁₀ 모노카르복실산이다.

산의 선택은 사용되는 자체-산화성 물질에 크게 좌우된다. 적합한 산은 모노염기성 또는 폴리염기성일 수 있다. 적합한 산의 대표적이거나 제한적이 아닌 실에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말산, 푸마르산, 아크릴산 및 그들의 공중합체, 메타크릴산 및 그들의 공중합체, 피르브산, 이타콘산, 나드산, 벤조산, 프탈산, 신남산, 트리클로로아세트산 및 사카린이다. 산의 유효량은 일반적으로 중합성 조성물의 중량으로 약 0.1 내지 약 20%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10%, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5%의 범위내이다.

그 조성물은 선택적으로 환원제, 농후제, 충진제, 색소 및 자유 라디칼 중합안정제를 더 포함할 수 있다.

적합한 환원제는 아세틸페닐히드라진, 테트라메틸티오우레아 또는 티오카프로락탐이나 이에 한정되는 것은 아니다.

중합체성 농후제가 조성물내에 소량으로 50%까지 존재할 수 있고 저 또는 고분자량의 프로 폴리머 또는 폴리머와 같은 농후제일 수 있다.

적합한 중합체성 농축제는 사용의 메타크릴레이트 중합체로서 상표명 Elvacite로 E.I. du Pont de Nemours and Company에서 판매되고 또는 상표명 Ryloid로 Rhom and Hass에서 판매되는 상용의 메타크릴레이트 중합체, 또한 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체 및 폴리비스페놀 A 말레이트 (상표명 Atlac로 ICI America Inc.에서 판매)이다. 미분쇄된 실리카, 그을린 실리카 (처리 또는 비처리), 몬모릴로나이트, 진흙, 벤토나이트 등의 비활성 충진제를 첨가하는 것이 가능하다. 미분된 실리카의 사용은 페이스트(Paste) 같은 텍소트로피(thixotropi) 조성물을 초래할 수 있다.

또한 점도를 수정하거나 내충격성을 향상시키거나 다른 목적을 위해서 나무가루, 유리섬유, 무명 린터, 운모, 알루미나, 실리카 등과 같은 비활성 충진제를 접착제 조성물내에 포함시키는 것이 상례이다. 그러한 충진제가 본 발명의 조합물내에 도입될 수 있다. 적은 비율의 실란모노머가 내습성 향상 또는 유리 및 유사표면에의 접착제의 결합을 향상시키기 위해 또한 첨가될 수 있다. 염료, 화염지연제, 퀴논 및 히드로퀴논과 같은 안정제, 텍소트로피, 가소제, 항산화제 등과 같은 다른 물질이 포함될 수 있는데 그러한 첨가제는 보통 별도의 첨가를 요하지 않게 원성분으로 공급될 수 있다.

과산화물, 또는 공기 부재하에 과산화물을 생산하는 과산화물 전구체, 또는 공기 부재하에 라디칼의 중요한 근원인 어떤 성분도 조성물내에 포함되지 않아야 하며, 따라서 자유 라디칼적으로 중합능한 단량체의 중합은 그것이 산소에 노출되기전까지는 개시되지 않는다.

본 발명의 조성물은 적합하게 0.1 내지 20중량%의 자체-산화성 화합물, 0.1 내지 20중량%의 약산 (존재 할 경우) 그리고 적어도 10중량%의 자유라디칼적으로 중합가능한 단량체로 이루어지고, 선택적으로 이온 염, 농축제, 충진제, 색소, 환원제 및/ 또는 안정제로 총성분을 100%까지 첨가한다.

본 발명은 또한 두 개의 접착기면(substrate)를 결합시키는 방법을 제공하는데, 이 방법은 상기한 조성물로 적어도 하나의 접착기면을 피복하고, 중합을 촉진시키기에 충분한 시간동안 그 조성물을 산소에 노출시키고, 그리고 2개의 접촉기면을 서로 결합시키는 단계로 이루어진다. 일반적으로 적어도 약 5초, 그러나 바람직하게는 적어도 약 30초간 공기에 노출시키는 것이 적합하다.

상기한 조성물은 공기 부재하에서 제조될 때 안정하다. 공기에 노출되면 조성물의 중합이 일어나며, 일단 공기예의 최초 노출이 일어나면 공기의 존재 또는 부재하에서 중합이 계속된다. 일반적으로 공기예의 노출은 적어도 약 5초, 바람직하게는 30초 이상, 보다 바람직하게는 1 내지 5분간이어야 한다.

산소에 노출시키는 동안 조성물내에 산소를 도입시켜 활성을 촉진시키기 위해 그 조성물을 교반할 수 있다. 교반의 목적은 산소에 노출되는 조성물의 표면적을 증가시키는 것이다. 예를들면 조성물은 접촉기면에 예를들어, 스프레이에 의해 미세하게 분리된 형태, 또는 거품형태로 가해질 수 있다. 조성물이 예를 들어, 에어로졸 용기 또는 펌프-작용 아스파레이터와 같은 조성물이 조제될 때 공기를 혼입시키는 노즐을 갖는 용기예(로부터) 저장 및/ 또는 분배될 수 있다. 또한 그 조성물은 접촉기면상에서 예를 들면 젓는 것(stirring)에 의해 교반될 수 있다. 조성물의 교반은 또한 중요한 깊이를 가지고 있는 층에서 경화-용적(cure-through-volume:CTV)을 향상시킨다.

본 발명은 또한 상기한 바와 같이 에어로졸 용기 또는 작용 아스파레이터에 저장된 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물은 진정한 일성분 중합성 조성물이며 그렇기 때문에 이성분 조성물보다 사용하기가 훨씬 간단하고 또한 무-산소 조건하에서 조합되거나 비활성 가스하에 밀봉된 용기내에 저장된 때 양호한 안정성을 가진다. 본 발명 조성물의 다른 이점은 그들의 중합메카니즘이 접촉기면에 좌우되지 않기 때문에 넓은 적용범위를 가진다는 것이다. 또한 두꺼운 결합 라인에서 경화의 보다 일정한 분배를 이행하는 것이 가능하다. 또한, 그 조성물은 신속한 고정시간 및 양호한 결합강도를 가진다.

본 발명은 이하의 실시예를 참고하여 보다 충분하게 이해될 것이다.

[실시예 1]

접착제 조성물은 히드록시프로필 메타크릴레이트(10g), 아크릴산(0.5g)과 20부의 메틸 메타크릴레이트(20g), 탄화수소 오일중의 1부의 6% 코발트 나프테네이트 용액(1g)으로 이루어진 0.5g의 코발트 나프테네이트 용액의 조합으로 제조된다.

이 조성을 알루미늄 튜브에 가하고 시린지 니들을 통해 2분간 알곤 가스의 일정한 흐름에 노출시킨다. 알곤 기체하에서 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)을 이 조합물에 가한다. 이후 알루미늄 튜브를 접어서 밀봉시켜서 조합물 상단 두격(head space)에 알곤 가스를 넣어 놓는다. 알류미늄 튜브를 10-20초간 훈들어서 조합물 조성분들의 혼합물을 철저히 하게 한다.

접착제 조성물은 이하와 같이 시험한다: 접착제 시료를 알루미늄 튜브로부터 짜내서 날알 모래가 박힌

연장 랩(4 x 1인치) 상에 약 0.1mm 두께의 막을 형성하게 바르고 측정된 간격(오픈시간)으로 공기에 노출시킨다. 이후 공기를 제거하면서 랩을 접합시켜서 0.5인치 중첩의 접착조인트를 형성한다. 공기 노출에 의한 활성의 결과 신속한 고정이 관측되고 랩의 접합으로부터의 정확한 3kg 고정시간(ASTM 609)이 오픈시간의 범위에서 측정되었으며 표 1에 기록하였다.

[표 1]

| 오픈시간 (분) | 3kg 고정시간 (분) |
|-------------|-----------------|
| 0.5 | 4.5 |
| 1 | 3.0 |
| 2 | 2.0 |
| 3 | 1.5 |
| 4 | 1.5 |
| 5 | 1.5 |
| 10 | 12.0 |
| 20 | 14.0 |
| 30 | 14.0 |

상기한 과정을 사용하여 접합되고 24시간동안 경화시킨 결합의 결합 강도 데이터(ASTM 603에 따른 시험)가 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

| 오픈시간 (분) | 인장 전단 결합 강도 (N/mm ²) |
|-------------|-------------------------------------|
| 1 | 14.6 |
| 2 | 12.4 |
| 3 | 11.6 |
| 4 | 10.7 |
| 5 | 12.6 |

[실시예 2]

N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘 대신에 N-부틸-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 과정을 이용하여 접착제 조합물을 제조한다. 본 조성을 사용하여 2분의 오픈시간에서 2.5분의 3kg 고정시간 그리고 9.85N/mm²의 24시간 결합강도를 얻었다.

[실시예 3 (비교)]

히드록시프로필 메카크릴레이트(10g), 아크릴산(0.5g) 및 메틸메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g)를 포함하고 실시예 1에서 개략 설명한 과정으로 제조한 조합물을 실시예 1 기재의 과정을 사용하여 시험하였을 때 접착제로서 활성이 없는 것으로 나타났다. 그 조성은 3kg 고정시간을 나타내지 못하였고 0의 24시간 결합강도를 보였다.

[실시예 4 (비교)]

히드록시프로필 메타크릴레이트(10g), 메틸메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로파리딘(0.5g)을 포함하고 실시예 1에서 개략설명한 과정으로 제조한 조제는 실시예 1 기재를 시험하였을 때 접착제로서 활성이 없는 것으로 나타났고 3kg 고정시간을 나타내지 못하였고 0의 24시간 결합정도를 보였다.

[실시예 5]

실시예 1에서 개략설명한 과정에 따라 히드록시프로필 메타크릴레이트(10.0g), 아클리산(0.5g), 메틸메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g) 그리고 0.3g(조성물 a)이나 0.2g(조성물 b)의 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로파리딘으로 이루어진 2개의 조합물을 제조하였다.

이들 양자의 조합물을 공기노출에 의해 활성화시켰을 때 다음과 같은 고정시간 및 24시간 결합강도를 나타내었다.:

(조성물 a) 결합강도 : 12.5N/mm² 고정시간 : 2분

(조성물 b) 결합강도 : 9.3N/mm² 공정시간 : 3분

[실시예 6]

이하의 성분을 포함하는 일련의 조합물을 실시예 1의 과정을 사용하여 제조하였다:

| | 조합물 (a) | 조합물 (b) | 조합물 (c) |
|---------------------------------|------------|------------|------------|
| 히드록시프로필 메타크릴레이트 | 8g | 5g | 2g |
| 메틸 메타크릴레이트 | 2g | 5g | 8g |
| N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로파리딘 | 0.5g | 0.5g | 0.5g |
| 메틸 메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트 | 0.5g | 0.5g | 0.5g |
| 아크릴산 | 0.5g | 0.5g | 0.5g |

이들 조합물 실시예 1과 같이 공기에 노출시키고 활성화시켰을 때 표 3에 기재된 바와 같은 고정시간 및 결합강도를 얻었다.

[표 3]

| | 조합물 (a) | 조합물 (b) | 조합물 (c) |
|--------------------------------|------------|------------|------------|
| 3kg 고정시간 (분) | 2.5 | 2.0 | 1.5 |
| 24시간 결합강도 (N/mm ²) | 11.2 | 12.4 | 5.6 |

[실시예 7]

히드록시프로필 메타크릴레이트(5.0g), 50/50 폴리메틸메타크릴레이트 (저분자량)/메틸메타크릴레이트 용액(5.0g), 아크릴산(0.5g), 메틸메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로파리딘(0.5g)을 포함하는 조합물을 실시예 1 기재 과정을 사용하여 제조하였다. 본 조합물을 공기노출에 의해 활성화하고 실시예 1에 의한 회합(assemble)결합을 하였다. 4.5 분의 고정시간 및 9.7N/mm²의 24시간 결합강도를 얻었다.

[실시예 7(b)]

히드록시프로필 메타크릴레이트(8.0g), 접착제 조합물에 유용하다고 알려진 타입의 다작용성 아클리화된 폴리우레탄(2.0g), 아크릴산(0.5g), 메틸 메타크릴 레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디하이드로파리딘(0.5g)으로 이루어진 조합물을 실시예 1 기재 과정을 사용하

여 제조하였다. 본 조합물을 실시예 1 기재와 같이 시험하였을 때 2분의 고정시간을 보였다.

[실시예 8]

히드록시프로필 메타크릴레이트(10g), N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g), 메틸 메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g) 및 표 4에 기재된 각각의 산 0.5g으로 이루어진 일련의 조합물을 실시예 1 기재 과정에 의해 제조하였다. 이들 조합물을 실시예 1과 같이 시험하였을 때 얻어진 고정시간은 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

| | pKa | 3kg 고정시간 (분) |
|-----------|-------|--------------|
| 트리클로로아세트산 | 0.7 | 1.5 |
| 시아노아세트산 | 2.45 | 2.0 |
| 살리실산 | 2.97 | 2.5 |
| 벤조산 | 4.19 | 2.5 |
| 아크릴산 | 4.25 | 2.5 |
| 아세트산 | 4.75 | 2.5 |
| 사카린 | 11.46 | 2.5 |

[실시예 9]

히드록시프로필 메타크릴레이트(10g), 메틸메타크릴레이트중의 0.3% 코발트 나프테네이트(0.5g), N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g) 및 표 5에서 나타내고 있는 종량범위로 첨가된 아크릴산으로 이루어진 일련의 조합물을 실시예 1 기재 과정에 의해 제조하였다.

이들 조합물을 공기노출에 의해 활성화하고 실시예 1에 의한 회합결합을 하였다. 각 조합물에 대한 24시간 경과후 얻은 결합강도가 표 5에 설명되어 있다.

[표 5]

| 아크릴산 레벨 | 결합강도 (N/mm ²) |
|----------|---------------------------|
| (a) 1.0g | 17.82 |
| (b) 0.4g | 10.64 |
| (c) 0.3g | 3.49 |
| (d) 0.2g | 3.50 |
| (e) 0.1g | 3.04 |
| (f) 0g | 0 |

[실시예 10]

코발트 나프테네이트 대신 (a) 철 나프테네이트 (b) 구리 나프테네이트 또는 (c) 망간 나프테네이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 과정을 사용하여 조합물을 제조하였다. 이들 조합물을 실시예 1 기재와 같이 회합결합에 사용하였을 때 이하의 24시간 결합강도를 얻었다:

(a) 12.7N/mm²

(b) 2.2N/mm^2 (c) 5.5N/mm^2

[실시예 11]

실시예 1에서 제조한 것과 동일한 조합물을 사용한 다양한 동일 재료의 한쌍 접착기면을 결합하여 4분 오픈시간을 사용하여 3kg 고정시간을 측정하였다. 그 결과는 표 6에 기록되어 있다.

[표 6]

표 7

| 접착기면 | 3kg 고정시간 |
|--------------|----------|
| 폴리비닐클로라이드 | 6.5 |
| 폴리메틸메타크릴레이트 | 7.5 |
| 폴리카보네이트 | 13.0 |
| 폴리아세탈 | 7.5 |
| 나일론 66 | 6.5 |
| 페놀성 | 6.0 |
| 나무 (티크) | 9.0 |
| 유리 | 4.0 |
| 유리 충전 폴리에스테르 | 4.5 |
| 알루미늄 | 5.5 |
| 놋쇠 | 5.0 |
| 구리 | 6.0 |
| 아연도금 강 | 11.0 |
| 크롬 | 6.0 |

[실시예 12]

다알릴 디글리콜 카보네이트(5.28g) 및 티오프로피온산과 펜타에리스리톨의 테트라 에스테르(4.72g), 아크릴산(0.5g), 메틸 메타크릴레이트중의 0.3% 바나듐 아세틸 아세토네이트(0.5g), 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)을 포함하는 조합물을 제조하고 0.1 내지 0.5mm 깊이 두께의 필름으로 유리상에 바른다. 이들 필름은 20분후 공기중에서 단단히 압정이 들어가지 않는 피복으로 경화한다.

[실시예 13]

실리콘 디아크릴레이트 (UCB Chemical Sector Speciality Chemicals Division, Belgium 의에 의해 제공된 EBECRYL 350)(10g), 트리클로로아세트산(0.5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)을 포함하는 조합물을 실시예 1기재의 일반과정을 사용하여 제조한다. 본 조합물을 25mL 알루미늄 튜브에 알곤 기체하에서 저장하고 밀봉한다. 그 조합물을 이하와 같이 시험한다; 튜브로부터 짜낸 시료를 폴리에틸렌 시이트상에 발라서 깊이 0.1 내지 0.5mm의 필름두께를 만든다. 공기에 노출시키면 조합물이 활성화되고 조합물/공기 접촉면 아래쪽으로부터 중합이 시작된다. 얇은 필름에서 보다 빨리 반응하면서 2-3분 후 중합반응은 신속하게 단단한 고무물질을 생성한다.

[실시예 14]

히드록시프로필메타크릴레이트(10g), 아크릴산(0.5g), N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘 및 표 7에 기재된 염을 0.3% 함유하는 0.5g의 메틸 메타크릴레이트 용액을 포함하는 일련의 조합물을 제조한다. 실시예 1 기재 과정을 이용하여 조합물을 제조 및 시험한다. 결과는 표 7에 기록되어 있다.

[표 7]

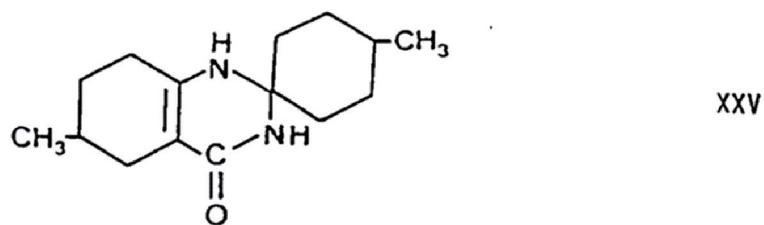
표 8

| 염 | 3kg 고정시간 (분) |
|--------------------|--------------|
| 바나듐 III 아세틸아세토네이트 | 3 |
| 디부틸틴 디라우레이트 | 8 |
| 알루미늄 III 아세틸아세토네이트 | 6 |
| 염화칼슘 | 2.5 |
| 테트라-N-부틸암모늄 브로미드 | 5.5 |
| 바나딜 아세틸아세토네이트 | 4 |

[실시예 15]

메틸메타크릴레이트(25g), 아크릴산(25g), 트리에틸렌글리콜-디메타크릴레이트(5g), 탄화수소오일중의 6% 코발트 나프테네이트(0.1g)를 포함하는 조합물을 비활성 기체에서 여러 가지 냉동/해동 사이클에 의해 탈산소시킨다. 탈산소후 식 XXV의 스피로락탐이라고 생각되는 4-메틸-시클로헥사논 및 요소의 0.5g 축합생성물을 비활성 대기에서 가하여 액체 조합물을 얻는다.

화학식 10



본 조합물의 시료는 공기에 노출시켰을 때 35분후 큰 열을 발생하면서 중합하였으나 비활성 기체하의 나머지 조합물은 액체로 남아 있었다.

[실시예 16]

히드록시프로필 메타크릴레이트(9g), 아크릴산(1g) 및 5mg의 코발트 아이오다이드 및 요소와 시클로헥사논의 0.5g의 축합생성물로 이루어진 접착제 조합물(A)을 실시예 1 기재의 일반과정을 이용하여 제조한다. 두 번째 조합물(B)은 10mg의 코발트 아이오다이드가 첨가되는 것을 제외하고는 조합물(A)과 동일한 성분을 사용하여 제조한다. 양 조합물은 공기없이 알곤하에서 저장하였을 때 안정하다. 그 조합물을 실시예 1 기재 과정을 사용하여 시험하였으며 표 8과 같은 결과가 나왔다.

[표 8]

표 9

| | 오픈시간 (분) | 결합강도 인장전단 (N/mm ²) |
|------|-------------|--------------------------------------|
| 조제 A | 5 | 4.4 |
| | 10 | 6.2 |
| 조제 B | 5 | 6.0 |
| | 10 | 8.6 |

[실시예 17]

히드록시프로필 메타크릴레이트(9g), 아크릴산(1g), 코발트 아이오다이트(50mg) 및 0.5g의 요소와 4-메틸 시클로헥사논 축합생성물을 포함하는 접착제 조합물을 실시예 1 기재 과정을 사용하여 제조한다. 그 접착제는 공기없이 저장하였을 때 안정하고 공기에 노출시켜 활성화 되었을 때 이하의 결과를 얻었다.

| 오픈시간 (분) | 결합강도 (N/mm ²) |
|-------------|------------------------------|
| 2 | 5.6 |
| 5 | 6.6 |
| 10 | 5.8 |

[실시예 18]

히드록시프로필 메타크릴레이트(9g), 아크릴산(1g), 코발트 아이오다이드(10mg) 및 0.5g의 요소와 3-메틸-시클로헥사논 축합생성물로 이루어진 접착제 조합물을 상기 실시예 기재과정을 사용하여 제조한다. 그 접착제는 비활성분위기하에서 안정하고 실시예 1과 같이 공기에 노출시켜 활성화되었을 때 이하의 결과를 얻었다.

| 오픈시간 (분) | 결합강도 (N/mm ²) |
|-------------|------------------------------|
| 2 | 6.0 |
| 5 | 6.9 |
| 10 | 7.8 |

[실시예 19]

히드록시프로필 메타크릴레이트(10g), 메틸 메타크릴레이트중의 0.3% 철나프테네이트(0.5g), 아크릴산(0.5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)으로 이루어진 접착제 조합물(19g)을 실시예 1 기재와 같이 알루미늄 튜브내에서 제조한다. 두 번째의 동일한 조합물(19b)은 아스피레이터 헤드를 아래로 단순히 밀어서 미세한 스프레이로 조합물을 분산시키게 하는 펌프작용 아스피레이터가 장착된 유리병내에 동일한 과정에 의해 제조된다. 아스피레이터를 사용하여 접착제 조합물이 접착기면에 가해졌을 때에는 주어진 오픈시간동안 보다 짧은 고정시간을 나타내면서 보다 신속하게 활성

화된다(이하 표 참조).

| 조제 | 오픈시간 (분) | 3kg 고정시간 (분) |
|-----|-------------|-----------------|
| 19a | 2 | 4 |
| 19b | 2 | 2 |

[실시예 20]

히드록시프로필 메타크릴레이트(8.5g), 메타아크릴산(0.5g), N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g) 및 히드록시프로필 메타크릴레이트중의 0.1%의 철(II) 아세틸아세토네이트(0.5g)를 포함하는 접착제 조합물을 제조하고 실시예 1과 같이 시험하며 결과는 아래와 같다. 조합물을 금속 접촉기면상에서 주걱으로 연속적으로 저어서 오픈시간 간격동안 공기로부터의 산소확산을 신중히 유도하는 추가적인 시험을 한다. 조합물을 저어주면 주어진 오픈시간동안 얻어지는 고정속도 및 결합강도 양자를 증가시킨다(이하참조, 괄호안이 저어서 시험한 결과).

| 오픈시간 (분) | 고정시간 (분) | 결합강도 (N/mm ²) |
|-------------|-------------|------------------------------|
| 2 | 6 (3.55) | 12.95 (18.8) |
| 4 | 4 (2) | 15.8 (17.6) |

[실시예 21]

히드록시프로필 메타크릴레이트(5g), 메틸 메타크릴레이트중의 33% 폴리메틸메타크릴레이트(5g), 아크릴산(0.5g), 히드록시프로필 메타크릴레이트중의 0.1% 철 나프테네이트(5g) 및 N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g)를 포함하는 접착제 조합물을 실시예 1과 같이 제조한다. 접착제와 접촉기면 사이에서 0.5mm 띠를 형성하도록 하기 위해 0.5mm 철심을 결합선상에 위치시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 조합물을 시험한다. 저어주거나 저어주지 않을 때의 접착제 성능(전기실시예와 같이)을 다시 저어준 실시예로 측정하였으며 (이하의 괄호내 참조) 보다 신속한 고정속도와 향상된 결합강도를 보였다.

| 오픈시간 (분) | 고정시간 (분) | 결합강도 (N/mm ²) |
|-------------|---------------|------------------------------|
| 2 | 10.5 (9.0) | 4.0 (7.8) |
| 4 | 8.5 (7.0) | 6.3 (7.6) |

[실시예 22]

N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g), 히드록시프로필 메타크릴레이트(9.0g), 아크릴산(0.5g) 및 철 (III) 아세틸아세토네이트 (히드록시프로필메타크릴레이트 중의 0.1%용액, 0.5g)를 포함하는 접착제 조합물을 실시예 1 기재된 과정을 이용하여 제조한다. 실시예 1과 같은 공기활성이후 접착제로서의 조합물의 성능이 이하의 표 9에 설명되어 있다.

[표 9]**표 6**

| 오픈시간 (분) | 결합강도 (N/mm) | 3kg 고정시간 (분) |
|-------------|----------------|-----------------|
| 2 | 12.4 | 4.0 |
| 4 | 16.9 | 4.0 |
| 6 | 15.9 | 3.0 |
| 10 | 16.0 | 3.5 |

[실시예 23]

아크릴산 대신 메타크릴산이 사용되는 것을 제외하고는 전기 실시예의 의해 접착제 조합물을 제조한다. 접착제 성능은 전기 실시예보다 향상되었다. 결과는 이하의 표 10에 나타나 있다.

[표 10]**표 7**

| 오픈시간 (분) | 결합강도 (N/mm) | 3kg 고정시간 (분) |
|-------------|----------------|-----------------|
| 2 | 15.4 | 8.0 |
| 4 | 19.4 | 7.0 |

[실시예 24]

N-페닐-2-프로필-3,5-디에틸-1,2-디히드로피리딘(0.5g), 아크릴산(0.5g), 하드록시프로필 메타크릴레이트(4.0g), 메틸 메타크릴레이트중의 폴리 (메틸메타크릴레이트) (30%) 용액 4.5g 및 철 (III) 아세틸아세토네이트 (하드록시프로필메타크릴레이트중의 0.1% 용액, 0.5g)를 포함하는 접착제 조합물을 실시예 1 기재 과정을 이용하여 제조한다. 실시예 1과 같이 공기활성 이후 접착제로서의 조합물 성능이 이하의 표 11에 설명되어 있다.

[표 11]**표 8**

| 오픈시간 (분) | 결합강도 (N/mm) | 3kg 고정시간 (분) |
|-------------|----------------|-----------------|
| 2 | 8.5 | 4.0 |
| 4 | 5.8 | 3.5 |
| 6 | 4.0 | 3.0 |
| 10 | 4.4 | 3.0 |