(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09J 4/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년04월21일
(11) 등록번호 10-0549740
(24) 등록일자 2006년01월31일

(21) 출원번호 10-1998-0032072
(22) 출원일자 1998년08월06일

(65) 공개번호 10-1999-0023423
(43) 공개일자 1999년03월25일

(30) 우선권주장 97-212217 1997년08월06일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1

(72) 발명자 기무라, 미끼오
일본 745 야마구찌껭 도꾸야마시 미까게쪼 1방 1고가부시끼가이샤 도꾸야마 내

아이자와, 마사유끼
일본 745 야마구찌껭 도꾸야마시 미까게쪼 1방 1고가부시끼가이샤 도꾸야마 내

(74) 대리인 위혜숙

심사관 : 홍상표

(54) 접착제

요약

본 발명은 금속, 특히 귀금속 및 귀금속 합금에 대해 우수한 접착성을 갖는 접착제에 관한 것이다. 본 발명의 접착제는 6-메타크릴로일옥시헥실-2-티오우라실-5-카르복실레이트, 2,2-비스(4-(메타크릴옥시에톡시)페닐)프로판과 같은 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 및 필요한 경우 충전재로 이루어진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금속, 특히 귀금속 및 귀금속 합금에 대해 우수한 접착성을 갖는 접착제에 관한 것이다. 본 발명의 접착제는 의료 또는 전자 재료, 정밀기계 및 보석과 같은 많은 분야에서 수지를 금속, 특히 치과 분야에 유용한 금속에 접착하기 위해 사용될 수 있다.

충치 등에 의해 손상된 치아를 치료하기 위해, 통상적으로 금속 인공보철재를 치아에 접착시키는 방법이 행해져 왔다. 이러한 금속 인공보철재를 치아에 접착시키기 위한 접착제로서, 일본 특허공개 제 21607/1983호 및 제 293951/1986호에 개시된 인산 에스테르 단량체 또는 카르복실산 단량체의 화합이 일어나는 치과용 접착제가 사용되어 왔다. 이들 접착제를 적용하는 경우, 접착제를 사용하여 각 인공보철재를 코팅하기 전에 접착력을 증가시키기 위해 각 접착 표면을 전처리한다. 특히, 치아를 인산으로 대표되는 산성 수용액에 의해 전처리하는 한편, 인공보철재의 표면을 모래 분사하여 그 표면을 거칠어지게 한다.

상기 방법에 의한 접착은 철, 니켈, 크롬, 코발트, 주석, 알루미늄, 구리 및 티타늄과 같은 기초 금속과 이들 금속을 주성분으로 포함하는 기초 금속 합금에 대해 우수한 접착성을 나타낸다는 것이 확인되어 왔다. 그러나, 귀금속 합금(주성분으로서 금, 백금, 팔라듐 및 은을 포함하는 합금)에 대한 접착력은 충분하지 못하다. 따라서, 귀금속을 대상으로 할 때, 귀금속 합금 표면의 모래 분사와 이 표면에 대한 주석 도금 또는 가열 산화 처리의 추가적인 수행에 의해 그 접착성을 증가시킨다.

그런데, 이러한 주석 도금 또는 가열 산화 처리의 공정은 복잡하다. 보다 간단한 방법으로서, 티오인산기를 갖는 화합물(일본 특허공개 제 138282/1989호), 티오인산 디클로라이드기를 갖는 화합물(일본 특허공개 제 117595/1993), 트리아진디티온 유도체(제 83254/1989호) 및 메르캅토티아디아졸 유도체(일본 특허공개 제 113763/1996호)와 같은 특정 관능기를 가지는 중합성 화합물을 포함하는 표면 처리제를 미리 모래 분사된 귀금속 합금의 표면상에 코팅하는 방법이 제안되었다. 이에 따라 공정이 간단해졌다.

그런데, 귀금속 및 귀금속 합금은 표면 처리제에 의한 표면 처리를 항상 필요로 하는 것은 아니므로, 귀금속 및 귀금속 합금에 대해 충분한 접착성을 갖는 접착제를 개발하는 것이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

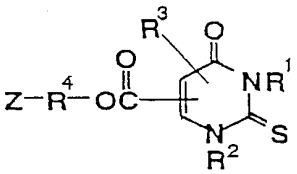
따라서, 본 발명의 목적은 금속, 특히 귀금속 및 귀금속 합금에 대해 충분한 접착성을 가지는 접착제를 제공하는 것이다.

이를 해결하기 위해 상기한 문제에 대해 광범위하게 조사한 결과, 본 발명자들은 라디칼 중합성 티오우라실 유도체를 포함하는 접착제가 귀금속에 대한 접착성에 매우 효과적이라는 것을 알아내었다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 다음의 화학식 Ⅰ로 표시되는 라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 티오우라실 유도체, 라디칼 중합성 단량체, 및 중합 개시제로 이루어진 접착제에 관한 것이다.

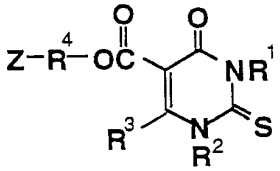
<화학식 I>



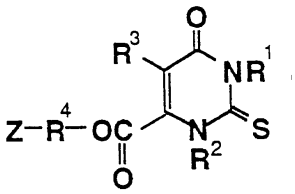
상기 식에서, R^1 및 R^2는 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타내고, R^3은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내며, R^4는 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 2가의 유기 잔기를 나타내며, z는 라디칼 중합성 불포화 결합을 가지는 유기 잔기를 나타낸다.

화학식 Ⅰ의 티오우라실 유도체의 예로는 다음의 화학식 1 및 2로 표시되는 것이 있을 수 있다.

화학식 1



화학식 2



(상기 식에서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 z는 상기에서 정의한 바와 같다.)

본 발명의 다른 태양은 상기 접착제에 충전재가 더 포함된 접착제에 관한 것이다.

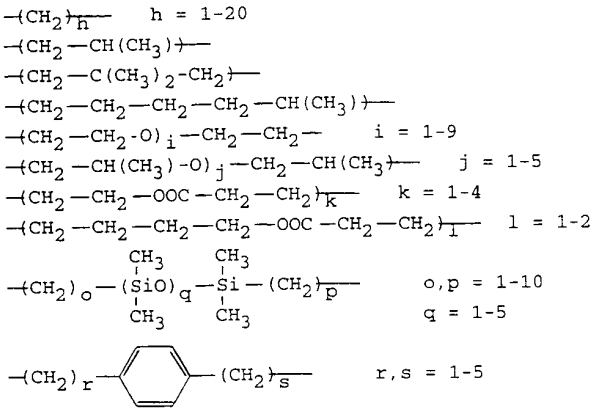
이하, 본 발명의 바람직한 실시태양을 상세히 설명한다.

라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 본 발명의 화학식 I 로 표시되는 티오우라실 유도체(이하 중합성 티오우라실 유도체로 불려짐)에서, R^1 및 R^2는 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타낸다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기가 있다.

상기 화학식 I 에서, R^3은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. 알킬기의 예로는 R^1 및 R^2와 동일한 기가 있을 수 있다.

또한, 화학식 I 에서, R^4는 어떠한 제한도 없이 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 임의의 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 따라서, 이는 알킬렌기와 같은 2가의 사슬 또는 분지 사슬 탄화수소기 뿐만 아니라, 주쇄 중에 에테르 결합, 에스테르 결합, 실록산 결합 또는 페닐렌기를 갖는 유기 기를 포함한다.

R^4 기의 특정 예로는 다음과 같은 것이 있다.

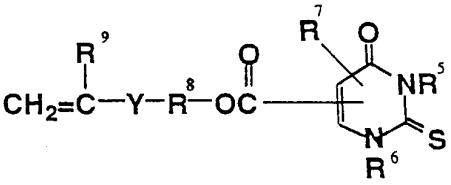


(어떠한 기중의 좌측 말단 탄소원자는 z기에 결합되어 있고, 우측 말단 탄소원자는 산소 원자에 결합되어 있다.)

화학식 Ⅰ에서, z는 라디칼 중합성 불포화 결합을 가지는 유기 기를 나타낸다. z는 어떠한 제한도 없이 라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 임의의 기일 수 있다. 특히, z는 메타크릴로일옥시기, 아크릴로일옥시기, 4-비닐벤질옥시기, 스티릴기, 알릴옥시기 및 알릴기일 수 있다. 이들 기 중에서, 메타크릴로일옥시기 및 아크릴로일옥시기가 중합성 및 취급 용이성의 관점상 바람직하다.

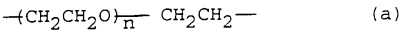
중합성 티오우라실 유도체의 대표적인 예는 다음의 화학식 Ⅰ-1로 표시된다.

<화학식 Ⅰ-1>

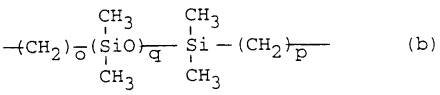


상기 식에서, R^5 및 R^6은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타내고, R^7은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내며, R^8은 2 내지 12개의 탄소원자를 갖는 2가의 포화 탄화수소기 또는 다음의 화학식 (a), (b) 및 (c)로 표시되는 기이고, Y는 -COO-기, $-CH_2O-$기 또는 $-C_6H_4-CH_2O-$기(어떠한 기에서, 좌측 말단 탄소 원자는 불포화 탄소에 결합되어 있고, 우측 말단 산소 원자는 R^8기에 결합되어 있다)를 나타내며, R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

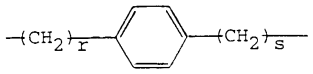
<화학식 a, b, c>



(a)



(b)



(c)

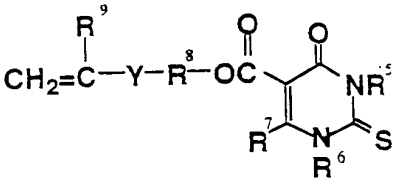
(위 화학식 (a), (b) 및 (c)에서 n은 1 내지 5의 정수, o 및 p는 1 내지 10의 정수, q는 1 내지 5의 정수, r 및 s는 1 내지 5의 정수임)

상기 화학식 (b) 또는 (c)로 표시되는 기의 바람직한 예는 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 또는 $-(CH_2)_t-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_u-$(t 및 u는 1 내지 5이고, 실록산 결합을 가지는 기의 좌측 말단 탄소는 Y 기에 결합되어 있고, 우측 말단 탄소원자는 산소원자에 결합되어 있다)를 포함한다.

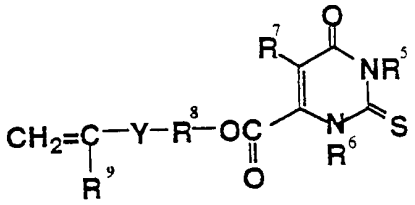
본 발명의 명세서에서, $-C_6H_4-$는  으로 표시되는 페닐렌기를 의미하는 것으로, o-페닐렌, m-페닐렌 및 p-페닐렌을 포함한다.

화학식 Ⅰ-1의 티오우라실 유도체의 특정 예로는 다음의 화학식 3 및 4로 표시되는 것이 있다.

화학식 3

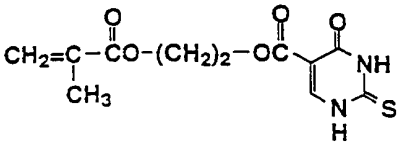


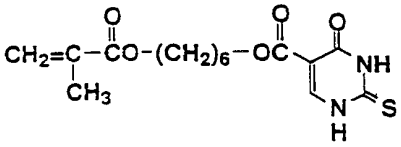
화학식 4

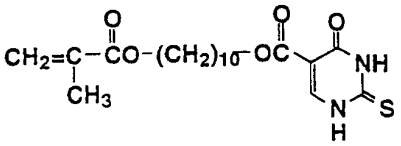


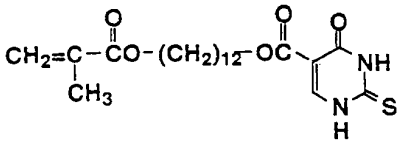
(R^5,R^6,R^7,R^8,R^9 및 Y는 상기한 바와 같다)

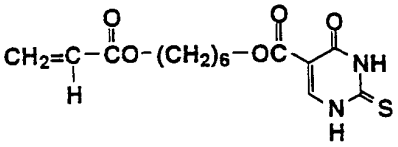
본 발명에 사용되는 중합성 티오우라실 유도체의 특정 예는 아래와 같다.

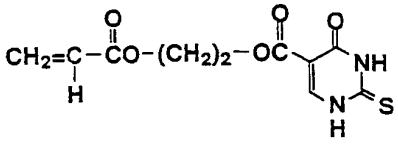


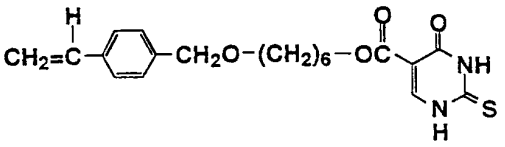


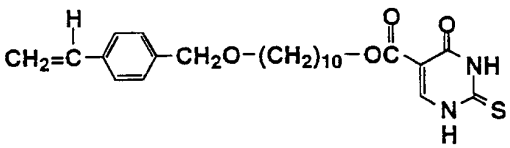


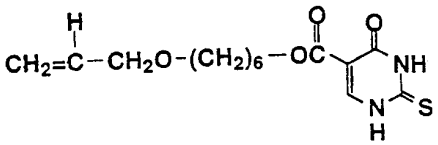


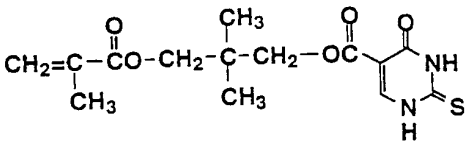


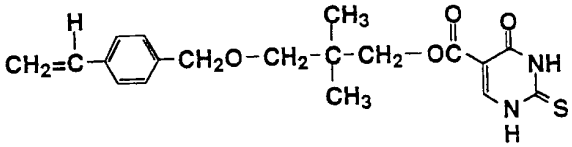


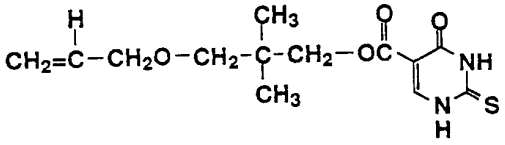


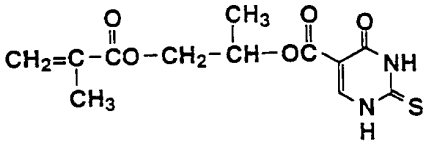


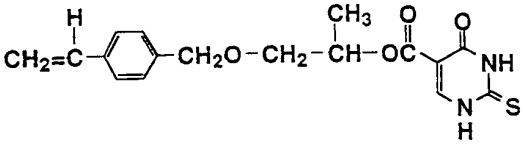


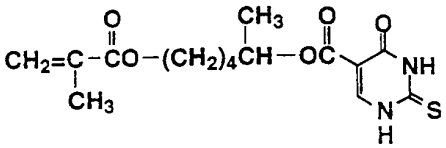


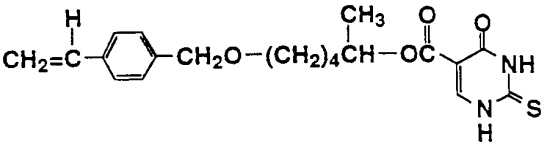


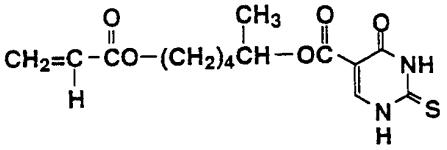


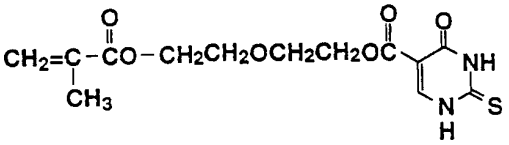


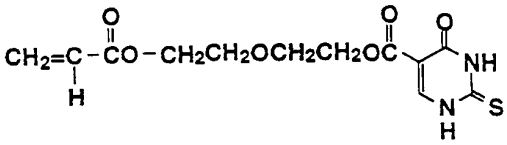


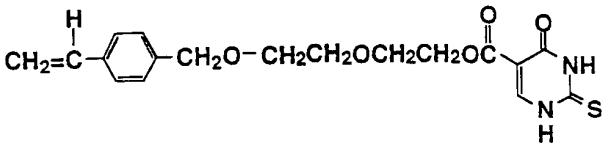


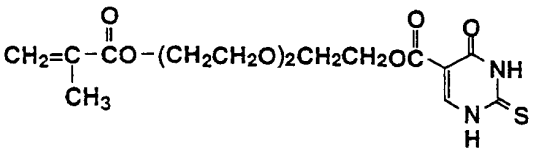


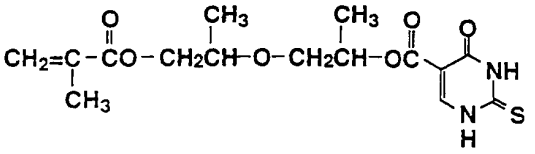


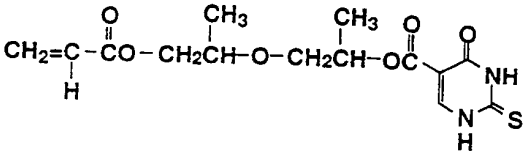


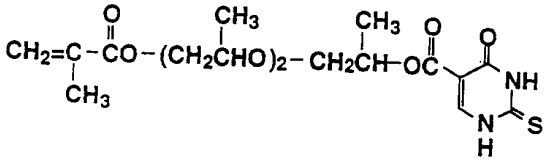


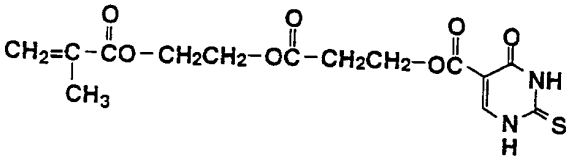


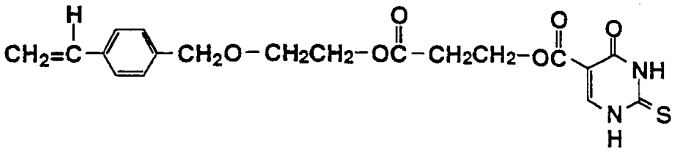


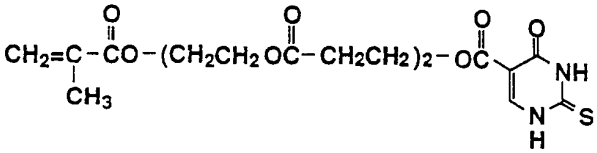


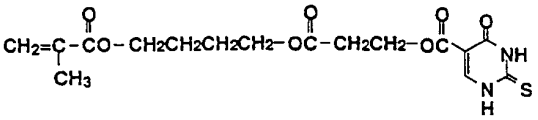


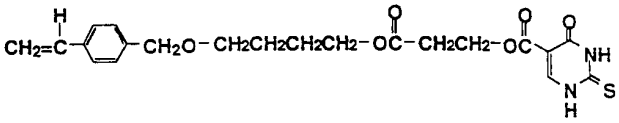


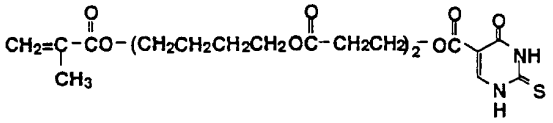


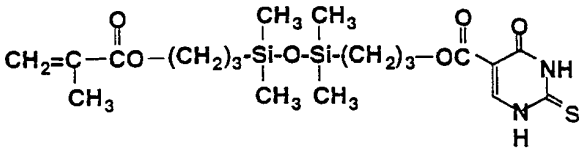


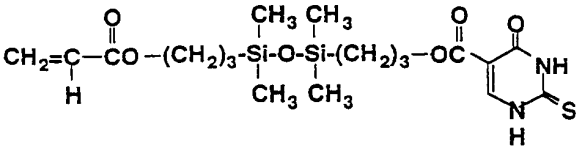


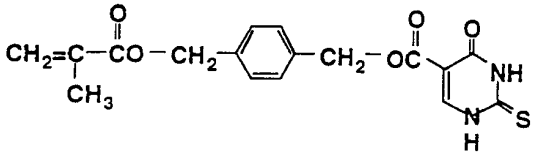


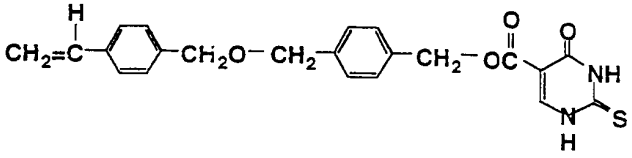


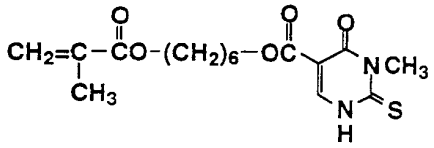


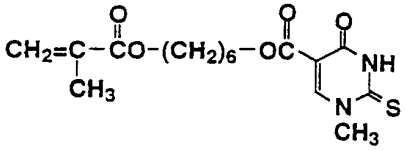


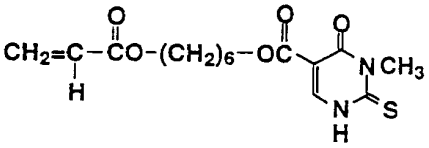


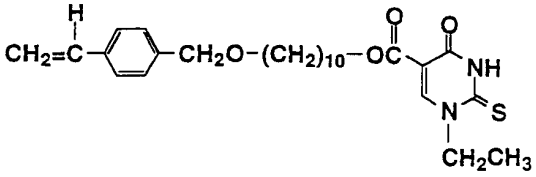


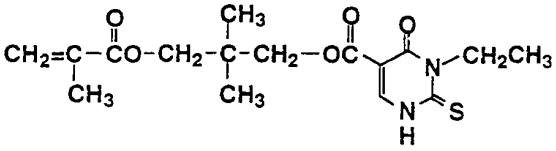


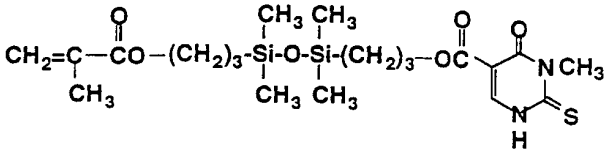


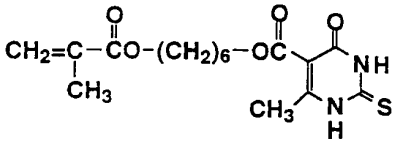


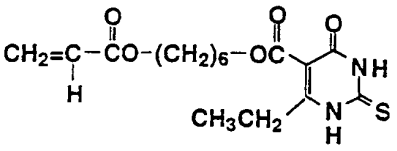


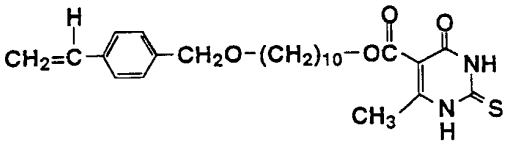


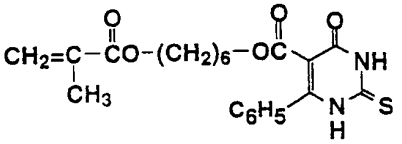


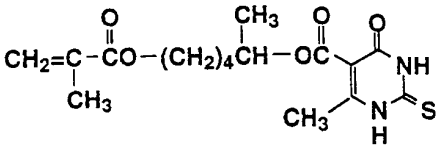


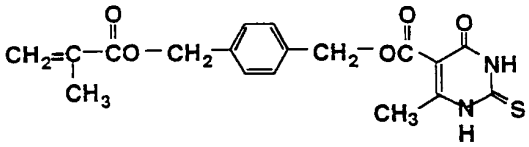


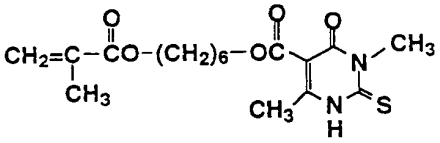


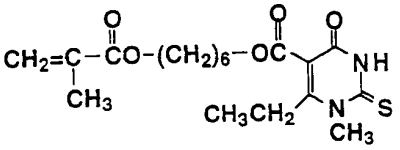


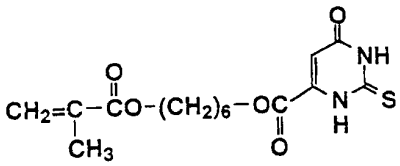


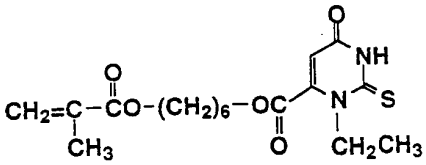


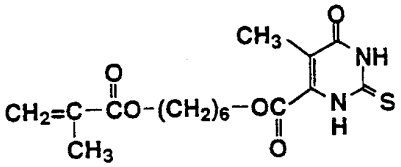


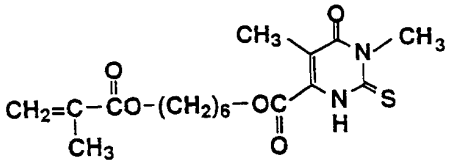








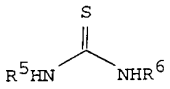




화학식 Ⅰ로 표시되는 본 발명의 티오우라실 유도체의 제조방법은 특히 제한되지 않고, 임의의 방법이 사용될 수 있다. 화학식 3 및 4의 티오우라실 유도체를 제조하기 위한 상업적으로 바람직한 방법의 예는 다음과 같다.

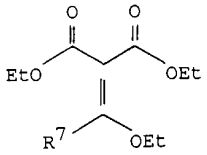
먼저, 화학식 3의 티오우라실 유도체의 제조방법을 기술한다. 화학식 5로 표시되는 티오우레아 유도체를 화학식 6으로 표시되는 말론산 유도체와 축합시켜, 화학식 7의 카르베톡시티오우라실 유도체를 제조한다.

화학식 5



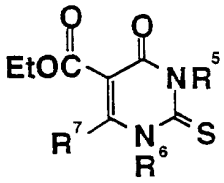
(상기 식에서, R^5 및 R^6은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타낸다)

화학식 6



(상기 식에서, R^7은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다)

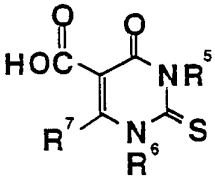
화학식 7



(상기 식에서, R^5, R^6 및 R^7은 상기에서 정의한 바와 같다).

다음에, 상기 카르베톡시티오우라실을 가수분해시켜 다음의 화학식 8로 표시되는 카르복시티오우라실 유도체를 제조한다.

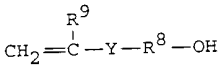
화학식 8



(상기 식에서, R^5, R^6 및 R^7은 상기에서 정의한 바와 같다).

그후, 상기 유도체를 다음의 화학식 9로 표시되는 중합성 불포화 결합을 갖는 알코올과 반응시켜 화학식 3의 중합성 티오우라실 유도체를 생성한다.

화학식 9



(상기 식에서, R^8은 2 내지 12개의 탄소원자를 갖는 2가의 포화 탄화수소기, $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 기, 또는 $-(CH_2)_0-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_p-$ 기(O, P = 1 내지 5)를 나타내고(실록산 결합을 가지는 기의 좌측 말단 탄소는 Y 기에 결합되

어 있고, 우측 말단 탄소원자는 산소원자에 결합되어 있다.), Y는 -COO-기, $-CH_2O-$기 또는 $-C_6H_4-CH_2O-$기(임의의 기에서, 좌측 말단 탄소 원자는 불포화 탄소에 결합되어 있고, 우측 말단 산소 원자는 R^8기에 결합되어 있다)이고, R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

화학식 5로 표시되는 티오우레아 유도체들은 임의의 공지된 화합물들을 포함할 수 있다. 바람직하게는 예를 들어 티오우레아, 메틸티오우레아, 에틸티오우레아, 프로필티오우레아 및 부틸티오우레아를 사용할 수 있다.

화학식 6으로 표시되는 말론산 유도체들은 디에틸 말로네이트와 트리에틸 오르토카르복실레이트를 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

트리에틸 오르토카르복실레이트의 예로는 트리에틸 오르토포르메이트, 트리에틸 오르토아세테이트, 트리에틸 오르토프로피오네이트, 및 트리에틸 오르토벤조에이트를 들 수 있다.

더 구체적으로는 화학식 6의 말론산 유도체는 용매의 존재하에 1몰의 디에틸 말로네이트 및 2 내지 3몰의 나트륨 에톡시드를 충전시키고, 1몰의 트리에틸 오르토카르복실레이트를 서서히 적가시킴으로써 수득할 수 있다.

화학식 9로 표시되는 중합가능한 불포화 결합을 갖는 알콜로서는 예를 들어 Y가 -COO-기인 경우 (메트)아크릴산과 글리콜과의 에스테르화 반응, 또는 (메트)아크릴로일 클로라이드와 글리콜과의 에스테르화 반응에 의해 수득되는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 Y가 $-CH_2O-$기인 경우 알릴 클로라이드와 글리콜을 반응시킴으로써 수득되는 알콜을 사용할 수 있다. 예를 들어 Y가 $-C_6H_4-CH_2O-$기인 경우 4-비닐벤질 클로라이드와 글리콜을 반응시킴으로써 수득되는 알콜을 사용할 수 있다.

글리콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 펜타메틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜, 옥타메틸렌 글리콜, 데카메틸렌 글리콜, 도데카메틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-프로판 디올, 1,2-부탄 디올, 1,5-헥산 디올, p-크실렌 글리콜 및 1,3-비스(히드록시프로필)테트라메틸디실록산을 들 수 있다.

구체적으로는 화학식 9에서 Y가 -COO-기인 경우 상응하는 알콜 (9)는 1몰의 (메트)아크릴산, 1 내지 4몰의 글리콜, 및 0.01 내지 0.1몰의 산 촉매를 충전시키고, 이들 물질들을 반응시킴으로써 수득한다. 산 촉매는 바람직하게는 p-톨루엔술폰산 및 벤젠술폰산일 수 있다.

또는, 탈수할로겐화제로서 1 내지 4몰의 글리콜 및 1몰의 3급 아민 또는 분자체 3A를 용매 존재하에 충전시키고 1몰의 (메트)아크릴로일 클로라이드를 서서히 적가하여 에스테르화 반응을 수행시킨 후 알콜 (9)가 수득될 수도 있다. 바람직하게는 3급 아민으로서 피리딘 및 트리에틸아민을 사용한다.

화학식 9에 있어서 Y가 $-CH_2O-$기인 경우 상응하는 알콜 (9)는 용매의 존재하에 1 내지 4몰의 글리콜 및 1 내지 1.2몰의 염기성 촉매를 충전시키고, 1몰의 알릴 클로라이드를 서서히 적가시켜 상기 화합물들을 반응시킴으로써 수득한다. 염기성 촉매는 바람직하게는 수소화 나트륨일 수 있다.

화학식 9에 있어서 Y가 $-C_6H_4-CH_2O-$인 경우 상응하는 알콜 (9)는 용매의 존재 하에서 1 내지 2몰의 글리콜 및 1 내지 1.2몰의 염기성 촉매를 충전시킴으로써 얻을 수 있으며, 1몰의 4-비닐벤질 클로라이드를 서서히 적가하여 상기 화합물들을 반응시킨다. 바람직하게는 염기성 산은 수소화 나트륨일 수 있다.

일반적으로, 상기 반응 생성물은 의도하는 일치환 생성물 (9) 및 이치환 생성물일 수 있다. 일치환 생성물 (9)는 증류 또는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리 정제할 수 있다.

화학식 5의 티오우레아 유도체와 화학식 6의 말론산 유도체와의 축합 반응에 있어서, 화학식 6의 말론산 유도체의 화학식 5의 티오우레아 유도체에 대한 반응 몰 비는 바람직하게는 0.5 내지 1.5몰일 수 있다. 상기 반응에 사용되는 반응 촉매는 임의의 공지된 물질일 수 있다. 일례로 나트륨 에톡시드를 들 수 있으며, 그 양은 바람직하게는 화학식 5의 티오우레아 유도체를 기준으로 0.5 내지 1.5 몰배일 수 있다.

상기 반응에 사용되는 용매의 예로 에탄올을 들 수 있다. 반응 온도는 40 내지 80℃, 바람직하게는 60 내지 80℃로부터 선택될 수 있다. 반응 시간은 특별히 한정시킬 수는 없지만 일반적으로 약 1시간 내지 10시간으로부터 선택한다. 반응 시간은 반응 온도와 관련하여 결정할 수 있다.

반응 후의 침전 염을 물에 용해시키고 산을 첨가하여 용액을 산성화시킴으로써 화학식 7로 표시되는 카르베톡시티오우라실 유도체를 수득한다.

화학식 5의 티오우레아에 있어서, R^5와 R^6 중 어느 하나가 알킬기를 나타내는 경우 화학식 7의 카르베톡시티오우라실 유도체는 이 알킬기의 N 원자상의 치환 위치에 기인하는 이성질체들의 혼합물로서 수득될 수 있다. 상기 화합물들은 칼럼 크로마토그래피로 분리 정제시킬 수 있다.

화학식 5의 티오우레아 유도체와 화학식 6의 말론산 유도체와의 반응에 의해 수득되는 화학식 7의 카르베톡시티오우라실 유도체의 가수분해에 사용되는 반응제는 임의의 공지된 약제일 수 있다. 하지만 바람직하게는 칼륨 tert-부톡시드의 디메틸 술폭시드 용액을 사용한다.

반응제의 양은 바람직하게는 카르베톡시티오우라실 유도체를 기준으로 6 내지 20 몰배, 바람직하게는 12 내지 16몰배이다. 반응 온도는 실온 내지 80℃, 바람직하게는 실온 내지 40℃로부터 선택될 수 있다. 반응 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만 일반적으로 1시간 내지 24시간으로부터 선택될 수 있고 반응 온도와 관련하여 결정될 수 있다.

반응 후에 물을 반응 혼합물에 첨가하고 또한 산을 첨가하여 용액을 산성화시킴으로써 화학식 8로 표시되는 카르복시티오우라실 유도체를 수득한다.

화학식 8로 표시되는 카르복시티오우라실 유도체와 화학식 9로 표시되는 중합가능한 불포화 결합을 갖는 알콜과의 에스테르화 반응에 있어서, 화학식 9로 표시되는 중합가능한 불포화 결합을 갖는 알콜의 화학식 8로 표시되는 카르복시티오우라실 유도체에 대한 반응 몰 비는 1 내지 5일 수 있지만, 바람직하게는 1 내지 3이다.

이때 사용되는 에스테르화 촉매의 예로는 p-톨루엔 술폰산, 벤젠술폰산, 및 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드를 들 수 있다. 상기와 같은 반응 촉매의 양은 바람직하게는 카르복시티오우라실 유도체에 대하여 0.1 몰배 내지 1 몰배일 수 있다.

상기 반응에 사용되는 용매의 예로는 테트라히드로푸란, 아세톤 및 톨루엔을 들 수 있다. 바람직하게는 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 또는 부틸히드록시톨루엔과 같은 중합 억제제를 소량 첨가하는 것이 바람직하다.

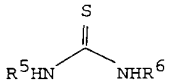
반응 온도는 실온 내지 80℃, 바람직하게는 실온 내지 70℃로부터 선택할 수 있다. 반응 시간은 특별히 한정할 수는 없지만 일반적으로 1 내지 50시간으로부터 선택할 수 있다. 반응 시간은 반응 온도와 관련하여 반응된 물질이 중합되지 않도록 결정할 수 있다.

반응 후 침전 물질을 여과시키고 용매를 감압 하에서 증류시키며 에틸 아세테이트와 같은 불활성 용매를 사용하여 농축물을 실리카 겔 칼럼에 통과시켜 분리 정제하여 고순도의 생성물을 수득한다.

다음에는, 화학식 4로 표시되는 중합가능한 티오우라실 유도체의 제조 방법을 설명한다.

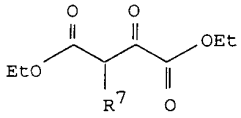
하기 화학식 5의 티오우레아 유도체를 하기 화학식 10의 숙신산 유도체와 축합시켜 하기 화학식 11의 카르베톡시티오우라실 유도체를 생성시키고, 그 후 카르베톡시티오우라실 유도체를 가수분해시켜 하기 화학식 12의 카르복시 티오우라실 유도체를 수득한다.

<화학식 5>



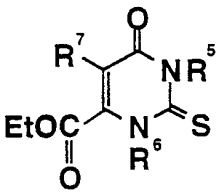
(상기 식 중, R^5 및 R^6은 상기에 기술한 바와 같음)

화학식 10



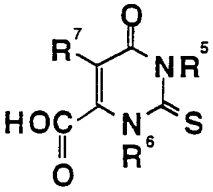
(상기 식 중 R^7은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타냄)

화학식 11



(상기 식 중, R^5, R^6 및 R^7은 상기에 정의된 바와 같음)

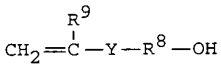
화학식 12



(상기 식 중, R^5, R^6 및 R^7은 상기 화학식에서 정의된 바와 같음)

이어서, 상기 카르복시티오우라실 유도체와 하기 화학식 9로 표시되는 중합가능한 불포화 결합을 갖는 알콜을 반응시켜 상기 화학식 4의 중합가능한 티오우라실 유도체를 수득한다.

<화학식 9>



상기 식 중, R^8은 탄소 원자수 2 내지 12의 2가 포화 탄화수소기, 또는 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$기, 또는 $-(CH_2)_O-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-(CH_2)_P-$기 (여기서, o, p=1 내지 5, 실록산 결합을 갖는 기의 왼쪽 말단의 탄소는 Y기에 결합되어 있고, 오른쪽 말단의 탄소 원자는 산소 원자에 결합되어 있음)를 나타내고, Y는 -COO-기, $-CH_2O-$기, 또는 $-C_6H_4-CH_2O-$기(임의의 기에 있어서, 왼쪽 말단의 탄소 원자는 불포화 탄소에 결합되어 있고 오른쪽 말단의 산소 원자는 R^8기에 결합되어 있음)이고, R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

화학식 5로 표시되는 티오우레아 유도체로는 화학식 3의 화합물을 제조하기 위하여 사용되는 동일한 공지의 화합들을 제한 없이 사용할 수 있다.

화학식 10으로 표시되는 숙신산 유도체는 제한 없이 임의의 공지된 화합물일 수 있다. 바람직하게는 예를 들어 디에틸 2-옥소숙시네이트, 디에틸 2-메틸-2'-옥소숙시네이트, 디에틸 2-에틸-2'-옥소숙시네이트 및 디에틸 2-부틸-2'-옥소숙시네이트를 사용할 수 있다.

중합가능한 불포화 결합을 갖는 화학식 9로 표시되는 알콜은 화학식 3의 화합물의 제조에 사용되는 화합물과 동일한 화합물일 수 있다.

화학식 5의 티오우레아 유도체와 화학식 10의 숙신산 유도체와의 축합 반응에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 숙신산 유도체의 화학식 5로 표시되는 티오우레아 유도체에 대한 반응 몰비는 바람직하게는 0.5 내지 1.5몰이다.

이때 사용되는 반응 촉매는 임의의 공지된 화합물일 수 있다. 나트륨 에톡시드 등을 예로 들 수 있다. 첨가되는 반응 촉매의 양은 화학식 5의 티오우레아 유도체에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 1.0 몰배이다.

상기 반응에 사용되는 용매는 에탄올 등일 수 있다. 반응 온도는 40 내지 80℃, 바람직하게는 60 내지 80℃로부터 선택될 수 있다. 반응 시간은 특히 제한되지 않지만 일반적으로 약 1 내지 10시간으로부터 선택될 수 있고 반응 온도와 관련하여 결정될 수 있다.

반응 후 침전염을 물에 용해시키고 산을 첨가하여 용액을 산성화시켜 화학식 11로 표시되는 카르베톡시티오우라실 유도체를 생성시킨다.

화학식 5로 표시되는 티오우레아에 있어서, R^5와 R^6 중 어느 하나가 알킬기를 나타내는 경우 화학식 11로 표시되는 카르베톡시티오우라실 유도체는 알킬기의 N 원자상의 치환 위치에 따른 이성질체들의 혼합물로서 수득될 수 있다. 상기 화합물은 칼럼 크로마토그래피로 분리 정제시킬 수 있다.

화학식 5로 표시되는 티오우레아 유도체와 화학식 10으로 표시되는 숙신산 유도체를 반응시킴으로써 수득되는 화학식 11의 카르베톡시티오우라실 유도체의 가수 분해는 화학식 7로 표시되는 카르베톡시티오우라실 유도체의 경우와 동일한 방식으로 행해질 수 있다.

화학식 12로 표시되는 카르복시티오우라실 유도체와 중합가능한 불포화 결합을 갖는 화학식 9의 알콜과의 반응은 화학식 8로 표시되는 카르복시티오우라실과 중합가능한 불포화 결합을 갖는 화학식 9로 표시되는 알콜과의 반응에서와 동일한 방식으로 행해질 수 있다.

본 발명의 접착제에서 사용되는 중합가능한 티오우라실 유도체의 혼합량은 특별히 제한되지는 않는다. 접착력의 관점에서 티오우라실 유도체의 혼합량은 라디칼 중합성 단량체 100 중량부 당 바람직하게는 0.005 내지 30 중량부, 더 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 특히 바람직하게는 0.05 내지 5 중량부이다. 중합가능한 티오우라실 유도체의 혼합량이 너무 많거나 또는 너무 적을 경우 귀금속 및 귀금속 합금에 대한 접착력이 적어지게 된다.

본 발명의 접착제에 있어서 라디칼 중합성 단량체를 혼합한다. 라디칼 중합성 단량체는 특별히 제한되지는 않는다. 라디칼 중합성 단량체로서 공지의 라디칼 중합성 단일관능성 또는 다관능성 단량체, 또는 산성기를 갖는 공지의 라디칼 중합성 단량체 (이하에서 "산성기를 갖는 중합성 단량체"라고 칭해짐)를 사용할 수 있다.

상기 라디칼 중합성 단량체에 있어서, 라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 기의 예로는 메타크릴로일옥시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴아미드기, 아크릴아미드기, 스티릴기, 및 알릴기를 들 수 있다. 이들 중에서 메타크릴로일옥시기 또는 아크릴로일옥시기를 갖는 (메트)아크릴레이트 형의 중합 단량체가 중합성, 접착성 및 취급 용이성 면에서 바람직하다.

바람직하게는 일반적으로 사용되는 단일관능성의 라디칼 중합성 단량체의 구체예로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 메톡시디에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트와 같은 단일관능성 (메트) 아크릴레이트형 단량체; N-메틸올 (메트)아크릴아미드와 같은 단일관능성 (메트)아크릴아미드형 단량체; 및 스티렌 및 α-메틸스티렌과 같은 단일관능성 스티렌형 단량체가 있다.

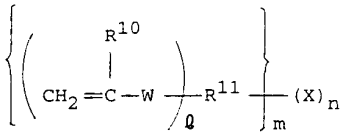
일반적으로 사용되는 다관능성의 라디칼 중합 단량체의 바람직한 예로는 2,2-비스(4-(3-메트)아크릴로일옥시-2-히드록시프로폭시)페닐)프로판, 2,2'-비스(4-(메트)아크릴로일옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시 테트라에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시펜타에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메트)아크릴로일옥시디프로폭시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시에톡시페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시-페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시디-프로폭시페

닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)-아크릴로일옥시이소프로폭시페닐)프로판 및 1-(메트)아크릴로일옥시메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸 말레산 수소와 같은 방향족 이관능성 (메트)아크릴레이트형 단량체; 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 디-2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디카르바메이트 및 N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드와 같은 지방족 이관능성 (메트)아크릴레이트형 단량체; N,N'-메틸렌(비스)아크릴아미드와 같은 이관능성 (메트)아크릴아미드형 단량체; 디비닐벤젠 및 α-메틸스티렌 이량체와 같은 이관능성 스티렌형 단량체; 디알릴 프탈레이트 및 디알릴 카르보네이트와 같은 이관능성 알릴형 단량체; 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트와 같은 삼관능성 (메트)아크릴레이트형 단량체; 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트와 같은 사관능성 (메트)아크릴레이트형 단량체가 있다.

산성기를 갖는 중합성 단량체는 분자 당 1개 이상의 산성기 및 1개 이상의 중합가능한 불포화기를 갖는 중합 단량체에 한정시킬 수는 없지만 임의의 공지된 화합물들을 사용할 수 있다.

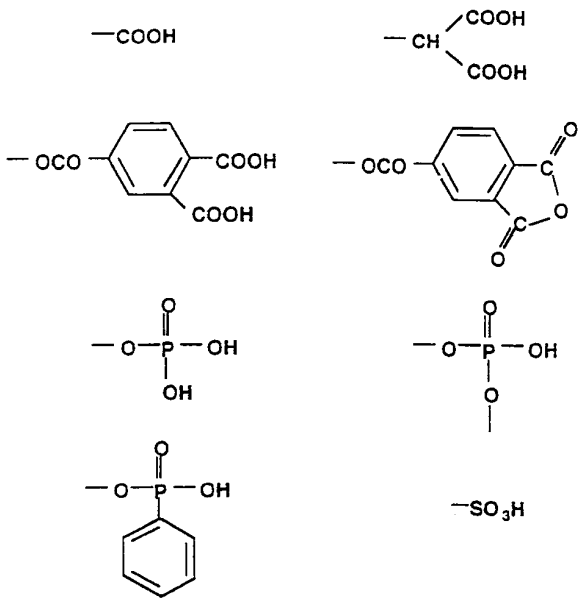
산성기는 바람직하게는 인산기, 카르복실산기, 무수 카르복실산기, 및 술폰산기를 포함할 수 있다. 인산기, 카르복실산기, 무수 카르복실산기, 및 술폰산기를 갖는 중합 단량체는 하기 화학식 13으로 표시된다.

화학식 13

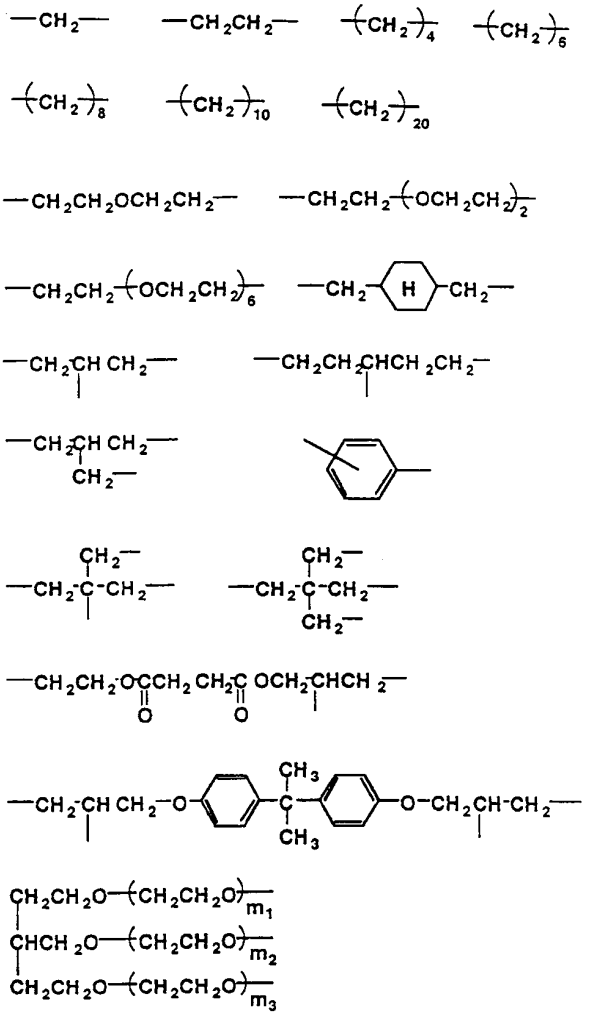


상기 식 중, R^{10}은 수소 원자 및 메틸기를 나타내고, W는 옥시카르보닐기 (-COO-), 아미드기 (-CONH-), 또는 페닐렌기 ($-C_6H_4-$)를 나타내고, R^{11}은 결합, 또는 에테르 결합 및(또는) 에스테르 결합을 가질 수 있는 탄소 원자수 1 내지 30의 2가 내지 6가의 유기 잔기를 나타내고, X는 인산기, 카르복실산기, 무수 카르복실산기, 또는 술폰산기를 갖는 기이고, ℓ은 1 내지 4의 정수이고, m 및 n은 1 또는 2의 정수를 나타내는데, 단 R^{11}이 2가일 경우 ℓ은 1이고, m 및 n은 1 또는 2이고; R^{11}이 3가일 경우 ℓ, m 및 n은 1 또는 2이고; R^{11}이 4가일 경우, ℓ은 2 또는 3이고 m 및 n은 1 또는 2이고; R^{11}이 5가일 경우 ℓ은 3 또는 4이고 m 및 n은 1 또는 2이고; R^{11}이 6가일 경우 ℓ은 4이고 m은 2이고 n은 1 또는 2이고; W가 옥시카르보닐기 또는 아미드기일 경우 R^{11}은 결합으로 되지 않는다.

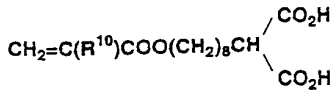
화학식 13에 있어서, X는 인산기, 카르복실산기, 무수 카르복실산기 또는 술폰산기를 갖는 기를 나타내며 그의 구조는 특별히 제한되지 않는다. 상기 구조의 X기의 바람직한 예로는 다음과 같은 것이 있다.

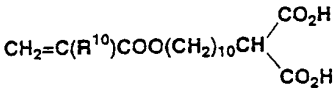


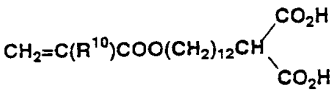
화학식 13에 있어서, R^{11}의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 결합, 또는 에테르 결합 및(또는) 에스테르 결합을 가질 수 있는 공지된 탄소원자수 1 내지 30의 2가 내지 6가의 유기 잔기가 사용될 수 있다. 상기 유기 잔기는 하기와 같이 구체적으로 예시된다. R^{11}이 결합인 경우는 W기 및 X기가 직접적으로 결합되어 있음을 의미한다. W가 옥시카르보닐기 또는 아미드기일 경우, R^{11}은 결합되지 않지만 상기 유기 잔기로 된다.

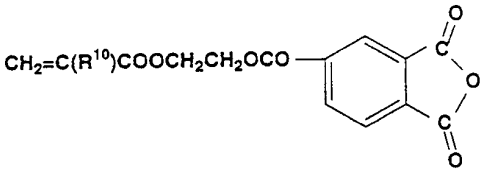


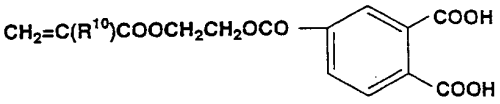
화학식 13으로 표시되는 산성기를 갖는 중합성 단량체의 바람직한 구체예로는 다음과 같은 것이 있다.

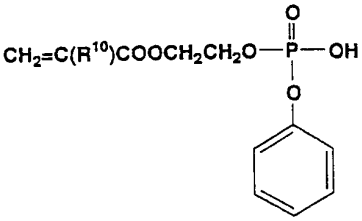


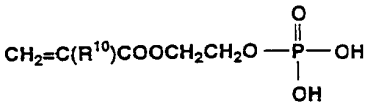


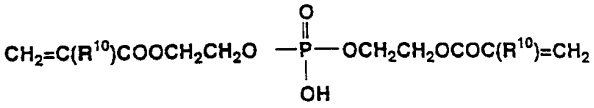


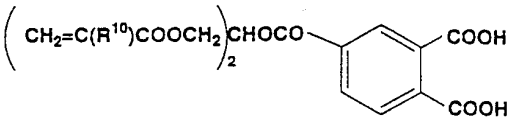


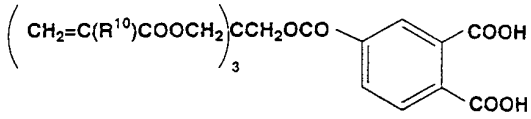


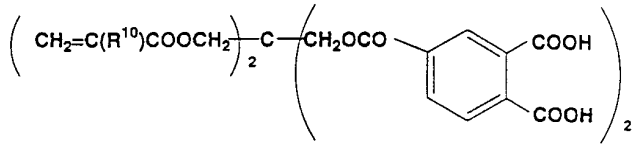


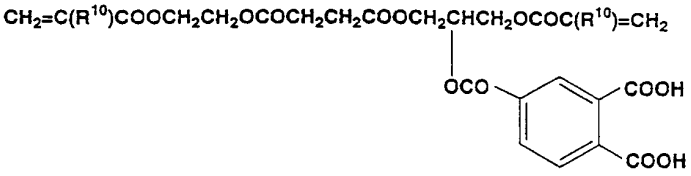


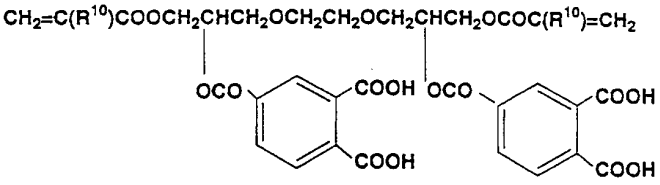


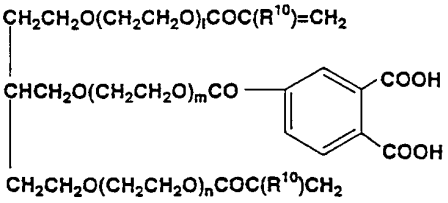






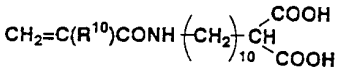


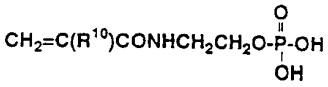


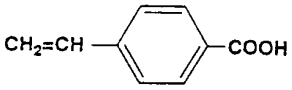


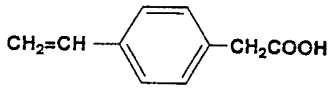
l + m + n = 3.5

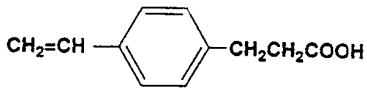




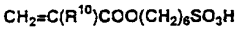




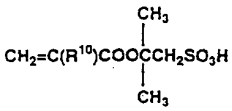


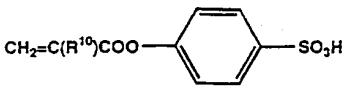




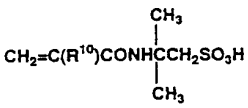


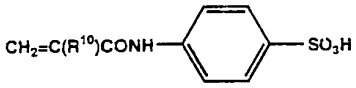




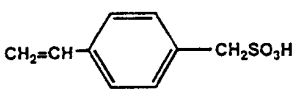












(상기에서, R^{10}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄).

다른 경우로, 산성기를 갖는 중합성 단량체로서 포스폰산 산성기가 비닐기에 직접적으로 결합되어 있는 비닐포스폰산, 또는 아크릴산, 메타크릴산, 및 비닐술폰산 등을 들 수 있다.

상기 라디칼 중합성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 접착제가 치아와 같은 생명체의 경 조직 또는 기초 금속에 대한 접착성을 필요로 하는 치과용 수지 접합제로서 사용되고 동시에 귀금속에 대한 접착제로서 사용될 경우, 산성기를 갖는 중합성 단량체를 라디칼 중합성 단량체의 일부로 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우, 산성기를 갖는 중합성 단량체는 전체 라디칼 중합성 단량체를 기준으로 10 중량부 내지 50 중량부의 양, 특히 15 중량부 내지 40 중량부의 양으로 혼합시켜야 한다.

본 발명의 접착제에 있어서, 중합 개시제를 혼합시킨다. 이 중합 개시제는 상기 라디칼 중합성 단량체를 중합시킬 수 있는 임의의 공지된 라디칼 중합성 개시제를 포함할 수 있다.

전형적인 중합 개시제로는 유기 페록시드 및 아민, 유기 페록시드, 아민 및 술핀산 염, 산성 화합물 및 아릴 보레이트, 바르비투르산 및 알킬보란과 같은 화학적 중합 개시제, 및 아릴 보레이트 및 광 산 생성제, α-디케톤 및 3급 아민, 티옥산톤, 3급 아민 및 α-아미노아세토페논과 같은 광중합 개시제가 있다.

유기 페록시드의 예로는 t-부틸히드로페록시드, 큐멘 히드로페록시드, 디-t-부틸 페록시드, 디큐밀 페록시드, 아세틸 페록시드, 라우로일 페록시드, 및 벤조일 페록시드가 있다. 상기 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상의 화합물들의 혼합물로서 사용될 수 있다.

바람직한 아민은 아미노기가 아릴기에 결합되어 있는 2급 또는 3급 아민이다. 구체예로는 N-메틸아닐린, N-메틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N,N-디-n-부틸아닐린, N,N-디벤질아닐린, N,N-디메틸-p-톨루이딘, N,N-디에틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸-m-톨루이딘, p-브로모-N,N-디메틸아닐린, m-클로로-N,N-디메틸아닐린, p-디메틸아미노벤즈알데히드, p-디메틸아미노아세토페논, p-디메틸아미노벤조산, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트, 아밀 p-디메틸아미노벤조에이트, N,N-디메틸안쓰라닐산, 메틸 에스테르, N,N-디히드록시에틸아닐린, N,N-디히드록시에틸-p-톨루이딘, p-디메틸아미노페네틸 알콜, p-디메틸아미노스틸벤, N,N-디메틸-3,5-크실리딘, 4-디메틸아미노피리딘, N,N-디메틸-α-나프틸아민, N,N-디메틸-β-나프틸아민, 트리부틸아민, 트리프로필아민, 트리에틸아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디메틸헥실아민, N,N-디메틸도데실아민, N,N-디메틸스테아릴아민, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 및 2,2'-(n-부틸이미노)디에탄올이 있다. 상기 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상의 화합물들의 혼합물로서 혼합될 수 있다.

술피네이트 염의 예로는 벤젠술핀산 나트륨, 벤젠술핀산 리튬, p-톨루엔술핀산 나트륨, p-톨루엔술핀산 리튬, p-톨루엔술핀산 칼륨, m-니트로벤젠술핀산 나트륨, 및 p-플루오로벤젠술핀산 나트륨을 들 수 있다.

아릴 보레이트의 예로는 테트라페닐 보레이트, 테트라(p-플루오로페닐) 보레이트, 테트라(p-클로로페닐) 보레이트, 트리알킬(p-플루오로페닐) 보레이트, 트리알킬(3,5-비스트리플루오로메틸) 페닐 보레이트, 디알킬디페닐 보레이트, 디알킬디(p-클로로페닐) 보레이트, 디알킬디(p-플루오로페닐) 보레이트, 디알킬디(3,5-비스트리플루오로메틸) 페닐보레이트, 모노알킬 트리페닐보레이트, 모노알킬트리(p-클로로페닐) 보레이트, 모노알킬트리(p-플루오로페닐)보레이트, 모노알킬트리(3,5-비스트리플루오로메틸) 페닐 보레이트 (알킬기는 n-부틸기, n-옥틸기, 및 n-도데실기를 포함함)가 있으며, 상기 화합물들은 나트륨 염, 리튬 염, 칼륨 염, 마그네슘 염, 테트라부틸 암모늄 염, 및 테트라메틸암모늄 염일 수 있다.

바르비투르산은 5-부틸바르비투르산 및 1-벤질-5-페닐-바르비투르산을 포함한다.

알킬보란의 예는 바람직하게는 트리부틸 보란 및 그의 부분 산화물을 포함한다.

광 산 생성제의 예로는 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메틸티오페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2,4-디클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-브로모페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스-(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(α,α,β-트리클로로에틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-스티릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(o-메톡시스티릴)-4,6-비스-

(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-부톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 및 2-(3,4,5-트리메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진과 같은 할로메틸기 치환 s-트리아진 유도체; 염화물, 브롬화물, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 및 트리플루오로메탄 술포네이트 형태의 디페닐 요오도늄, 비스-(p-클로로페닐)요오도늄, 디톨릴요오도늄, 비스(p-tert-부틸페닐)요오도늄, 비스(m-니트로페닐)요오도늄, p-tert-부틸페닐페닐 요오도늄, 메톡시페닐페닐 요오도늄, 및 p-옥틸옥시페닐페닐 요오도늄과 같은 디페닐 요오도늄 염 화합물이 있다.

상기와 같은 광 산 생성제를 감광화 및 분해시킬 수 있는 쿠마린형 염료를 첨가하는 것이 바람직하다. 사용되는 쿠마린형 염료의 바람직한 예로는 3-티에노일 쿠마린, 3-(4-메톡시벤조일)쿠마린, 3-벤조일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)쿠마린, 3-티에노일-7-메톡시쿠마린, 7-메톡시-3-(4-메톡시벤조일)쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-7-메톡시쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(4-메톡시벤조일)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 7-디에틸아미노-3-(4-메톡시벤조일)-쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 7-디에틸아미노-3-(4-시아노벤조일)쿠마린, 7-디에틸아미노-3-(4-디메틸아미노벤조일)쿠마린, 3-신나모일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(p-디에틸아미노신나모일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-아세틸-7-디에틸아미노쿠마린, 3-카르복시-7-디에틸 아미노쿠마린, 3-(4-카르복시벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3,3'-카르보닐비스 쿠마린, 3,3'-카르보닐비스(7-디에틸아미노)쿠마린, 2,3,6,7-테트라히드로-1,1,7,7-테트라메틸-10-(벤조티아조일)-11-옥소-1H,5H,11H-[1]-벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리진, 3,3'-카르보닐비스(5,7-디메톡시)-3,3'-비스쿠마린, 3-(2'-벤즈이미다조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2'-벤족사조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(5'-페닐티아디아조일-2')-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2'-벤조티아조일)-7-디에틸아미노쿠마린 및 3,3'-카르보닐비스(4-시아노-7-디에틸아미노)쿠마린이 있다.

바람직하게 사용되는 α-디케톤으로는 캄포르퀴논, 벤질, α-나프틸, 아세토나프텐, 나프토퀴논, p,p'-디메톡시벤질, p,p'-디클로로벤질, 1,2-페난트렌퀴논, 1,4-페난트렌퀴논, 3,4-페나트렌퀴논 및 9,10-페난트렌퀴논이 있다.

티옥산톤은 2-클로로티옥산톤 및 2,4-디에틸티옥산톤을 포함한다.

α-아미노아세토페논은 2-벤질-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1;2-벤질-디에틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1;2-벤질-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-프로파논-1;2-벤질-디에틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-프로파논-1;2-벤질-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-펜타논-1;2-벤질-디에틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-펜타논-1을 포함한다.

상기 중합 개시제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 중합 개시제들의 혼합량은 특별히 제한되지는 않지만 라디칼 중합성 단량체 100 중량부 당 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부일 수 있다.

본 발명의 접착제에 의해 경화된 제품의 기계적 강도 및 방수성을 증가시키는 관점에서 본 발명의 접착제에 충전재를 혼합시키는 것이 바람직하다. 충전재를 혼합시킴으로써 접착제의 점도 또는 분산성을 조절할 수 있다. 상기 충전재로서는 임의의 공지된 유기 및 무기 충전재를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

유기 충전재의 예로는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트/에틸 메타크릴레이트 공중합체, 에틸 메타크릴레이트/부틸 메타크릴레이트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/트리메틸롤프로판 트리메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 염소처리 폴리에틸렌, 나일론, 폴리술폰인 폴리에테르 술폰 및 폴리카르보네이트를 들 수 있다.

무기 충전재의 예로는 석영, 비결정질 실리카, 실리카 지르코니아, 플루오로알루미노실리케이트, 점토, 산화 알루미늄, 활석, 운모, 카올린, 유리, 황산 바륨, 산화 지르코늄, 산화 티탄, 질화 규소, 질화 알루미늄, 질화 티탄, 탄화 규소, 탄화 붕소, 탄산 칼슘, 수산화 인회석 및 인산 칼슘을 들 수 있다.

바람직하게는 실란 커플링제에 의해 대표되는 표면 처리제를 사용하여 상기 무기 충전재를 처리하여 중합 단량체와의 친밀성을 증가시키거나 또는 기계적 강도 또는 방수성을 증가시킬 수 있다. 표면 처리는 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 바람직하게는 실란 커플링제는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리스(β-메톡시 에톡시)실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필-트리스(β-메톡시에톡시)실

란, γ-클로로프로필트리메톡시실란, γ-클로로프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란 및 헥사메틸디실라잔을 포함한다.

바람직하게는 상기 다양한 무기 충전재 및 라디칼 중합성 단량체와의 혼합물을 경화시킴으로써 수득되는 복합체를 분쇄시킴으로써 수득된 무기 유기 복합 충전재를 사용할 수 있다.

상기 충전재의 형태는 특별히 제한되지는 않으며 분쇄된 충전재 또는 구형 충전재일 수 있다. 충전재의 입자 직경은 특히 제한되지는 않지만 그들의 작업성 면에서 상기 충전재의 입자 직경은 100 μm 이하일 수 있다.

충전재의 혼합량은 원하는 점도, 기계적 강도 등에 따라 적당히 결정될 수 있다. 특히 접착제의 경화체에 기계적 강도가 필요한 경우 충전재를 라디칼 중합성 단량체 100 중량부 당 바람직하게는 100 내지 1200 중량부, 더 바람직하게는 300 내지 1000 중량부의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 충전재에 있어서, 필요할 경우 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르 또는 부틸히드록시톨루엔과 같은 중합 억제제 또는 자외선 흡수제, 안료, 유기 용매 및 증점제를 접착제의 특성을 감소시키지 않는 범위에서 첨가시킬 수 있다. 유기 용매로는 에탄올, 2-프로판올, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌글리콜과 같은 알콜, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤, 및 헥산, 톨루엔, 디클로로메탄 및 에틸 아세테이트를 들 수 있다. 상기 유기 용매는 필요할 경우 혼합물로서 사용될 수 있다.

본 발명의 접착제에 있어서 동일 포장물 내에 모든 성분들이 포함될 필요는 없다. 예를 들어 중합가능한 티오우라실 유도체, 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제 및 충전재를 구성성분으로서 사용할 경우 포장물의 형태는 보관 안정성이 손상되지 않는 조건 하에서 적당히 결정될 수 있다. 예를 들어 중합가능한 티오우라실 유도체, 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제 및 충전재로 이루어진 페이스트, 및 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제 및 충전재로 이루어진 페이스트를 개별적으로 포장하고, 사용시 상기 페이스트들을 혼합시킬 수 있다. 또한 중합가능한 티오우라실 유도체 및 라디칼 중합성 단량체를 주요 성분으로 함유하는 액체, 및 중합 개시제 및 충전재를 주요 성분으로 함유하는 분말을 개별적으로 포장하고 사용시 혼합시킬 수 있다.

본 발명의 접착제는 중합가능한 티오우라실 유도체를 함유하기 때문에 금속, 특히 귀금속 또는 귀금속 합금에 대하여 우수하게 접착한다. 또한 접착제가 충전재를 포함할 경우 접착제를 중합시킴으로써 수득되는 경화체는 우수한 기계적 강도를 갖는다.

본 발명의 접착제는 치과용 접착 재료로서 바람직하며 특히 치아를 금속 보철재에 접착시키는 데 특히 유효하다.

실시예

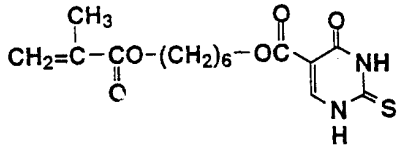
본 발명은 다음 실시예들에 의하여 상술될 것이지만, 본 발명은 이 실시예들에 제한되지는 않는다.

제조 실시예 1

질소 분위기 하에서 1,6-헥산디올(47.3 g, 0.40 mol), 분자체 3A 분말(40 g) 및 아세토니트릴(470 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 메타크릴로일 클로라이드(20.9 g, 0.2 mol)의 아세토니트릴 용액 30 ml를 적하 깔때기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가한 이후에, 혼합물을 가열하고 5 시간 동안 환류한다. 그 후에, 실온으로 냉각하고, 분자체 3A 분말을 반응 혼합물로부터 여과한다. 이 여과액으로부터, 아세토니트릴을 감압하에서 증류한다. 그 잔류물에, 염화 메틸렌 300 ml를 가하고, 염화 메틸렌 용액을 물로 세척한다. 염화 메틸렌 층을 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 용매를 감압하에서 증류한다. 이 잔류물로부터, 무색 투명 액체인 6-히드록시헥실 메타크릴레이트(33.3 g)을 분리하고 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 6-히드록시헥실 메타크릴레이트(5.59 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 혼합물을 3일 동안 실온에서 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성되지만, 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 이 여과액으로부터, 테트라히드로푸란을 감압하에서 증류한다. 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 가한다. 에틸 아세테이트 및 헥산의 혼합된 용매를 전개 용매로서 사용하여, 6-메타크릴로일옥시헥실 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [A] (1.13 g, 3.3 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 A>



NMR (δ, ppm); 1.3 - 1.7 (8H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
1.87 (3H, -CH_3)
4.09, 4.13(4H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
5.65, 6.01 (2H, CH_2=C-)
7.94 (1H, -N-CH=C-)
12.7 (2H, -NH-)

MASS $(M+1)^+$ = 341

원소분석 ; $C_{15}H_{20}N_2O_5S$

C H N

이론치 52.93 5.92 8.23

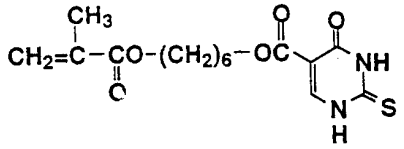
실측치 52.96 5.92 8.25

제조 실시예 2

질소 분위기 하에서 1,10-데칸디올(34.9 g, 0.20 mol), 분자체 3A 분말(20 g) 및 테트라히드로푸란(350 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 메타크릴로일 클로라이드(10.5 g, 0.1 mol)의 테트라히드로푸란 용액 (30 ml)를 적하 깔때기를 사용하여 실온에서 적가한다. 첨가한 이후에, 혼합물을 가열하고 5 시간 동안 환류한다. 그 후에, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 분자체 3A 분말을 반응 혼합물로부터 여과한다. 이 여과액으로부터, 테트라히드로푸란을 감압하에서 증류한다. 잔류물에, 염화 메틸렌 300 ml를 가하고, 염화 메틸렌 용액을 물로 세척한다. 염화 메틸렌 층을 무수 황산 나트륨상에서 건조하고, 용매를 감압하에서 증류한다. 이 잔류물로부터, 무색 투명 액체인 10-히드록시데실 메타크릴레이트(14.5 g)을 분리하고 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 10-히드록시데실 메타크릴레이트(7.27 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 혼합물을 3일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성된다. 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 10-메타크릴로일옥시데실 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [B] (1.15 g, 2.9 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 B>



NMR (δ, ppm); 1.3 - 1.7 (16H, -COO-CH_2(CH_2)$_8$$CH_2$-OCO-)
1.87 (3H, -CH_3)
4.08, 4.13(4H, -COO-CH_2(CH_2)$_8$$CH_2$-OCO-)
5.65, 6.01 (2H, CH_2=C-)
7.93 (1H, -N-CH=C-)
12.8 (2H, -NH-)

MASS (M+ 1)+ = 397

원소분석 ; $C_{19}H_{28}N_2O_5S$

C H N

이론치 57.56 7.12 7.07

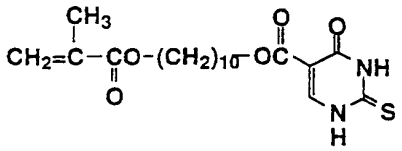
실측치 57.51 7.16 7.08

제조 실시예 3

1,6-헥산디올(47.3 g, 0.40 mol) 및 분자체 3A 분말(40 g)의 아세토니트릴 용액(470 ml)를 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 아크릴로일 클로라이드(18.1 g, 0.2 mol)의 아세토니트릴 용액 (30 ml)를 적하 깔때기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가한 이후에, 혼합물을 가열하고 5 시간 동안 환류한다. 반응 후에, 제조 실시예 2에서와 같이 처리하여 무색 투명 액체인 6-히드록시헥실 아크릴레이트(28.9 g)를 분리하고 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 6-히드록시헥실 아크릴레이트(5.17 g, 30.0 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시킨다. 혼합물을 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성된다. 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후, 제조 실시예 1에서의와 같이 분리 및 정제 처리하여 6-아크릴로일옥시헥실 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [C] (1.01 g, 3.3 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 C>



NMR (δ, ppm); 1.3 - 1.7 (8H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
4.09, 4.13(4H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
5.82, 6.12, 6.45 (3H, CH_2=CH-)
7.93 (1H, -N-CH=C-)
12.7 (2H, -NH-)

MASS (M+ 1)+ = 327

원소분석 ; $C_{14}H_{18}N_2O_5S$

C H N

이론치 51.52 5.56 8.58

실측치 51.56 5.57 8.57

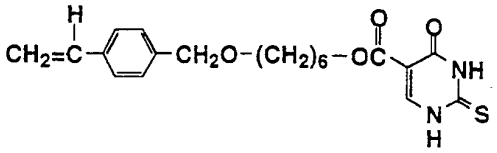
제조 실시예 4

질소 분위기 하에서 60 % 수소화 나트륨(1.92 g, 48 mmol)의 테트라히드로푸란 용액(20 ml)을 포함하는 300 ml 삼구 플라스크 안에, 1,6-헥산디올(4.72 g, 40 mmol)의 테트라히드로푸란 용액(30 ml)를 실온에서 서서히 적가한다. 이어서, 클로로메틸스티렌(6.1 g, 40 mmol)의 테트라히드로포란 용액(30 ml)을 서서히 적가한다. 첨가가 끝난 이후에, 용액을 가열하고 4 시간 동안 환류한다. 그 후에, 용액을 실온으로 냉각시키고, 묽은 염산을 반응 혼합물에 가하여 반응을 중단시킨다.

수성층을 에테르로 추출하고, 배합된 유기층을 탄산수소 나트륨 포화 수용액 및 염화 나트륨 포화 수용액으로 세척한다. 생성되는 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조하고, 용매를 감압하에서 증류하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 1-히드록시-6-(p-비닐 벤질옥시)헥산(7.97 g)을 분리하고 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 1-히드록시-6-(p-비닐 벤질옥시)헥산(7.03 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시킨다. 혼합물을 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성된다. 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 6-(p-비닐벤질옥시)헥실 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [D] (1.17 g, 3.0 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 D>



NMR (δ, ppm); 1.3 - 1.7 (8H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-$OCH_2$-)
3.49, 4.1 (4H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-$OCH_2$-)
4.53 (2H, -OCH_2-C_6H_4)
5.27, 5.84, 6.71 (3H, CH_2=CH-)
7.3 - 7.4 (4H, C_6H_4)
7.93 (1H, -N-CH=C-)
12.7 (2H, -NH-)

MASS (M+ 1)+ = 389

원소분석 ; $C_{20}H_{24}N_2O_4S$

C H N

이론치 61.84 6.23 7.21

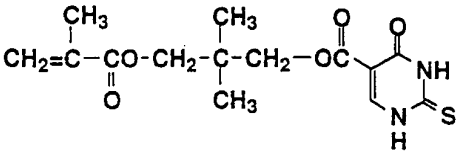
실측치 61.81 6.27 7.24

제조 실시예 5

질소 분위기 하에서 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(20.8 g, 0.2 mol), 분자체 3A 분말 (20 g) 및 테트라히드로푸란(350 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 메타크릴로일 클로라이드(10.5 g, 0.1 mol)의 테트라히드로푸란 용액(30 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 4 시간 동안 환류한다. 반응 후에, 제조 실시예 3에서와 같이 처리하여 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 메타크릴레이트 (13.1 g)을 분리하고 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 3-히드록시-2,2-디메틸 프로필 메타크릴레이트(5.18 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 용액을 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성된다. 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후에, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 3-메타크릴로일옥시-2,2-디메틸프로필 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [E] (0.91 g, 2.8 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 E>



NMR (δ, ppm); 0.91 (6H, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$)
1.87 (3H, $CH_2=C-CH_3$)
4.1, 4.18 (4H, $-COO-CH_2C(CH_3)_2CH_2-OCO-$)
5.66, 6.02, (2H, $CH_2=C-$)
7.93 (1H, $-N-CH=C-$)
12.8 (2H, $-NH-$)

MASS (M+ 1)+ = 327

원소분석 ; $C_{14}H_{18}N_2O_5S$

C H N

이론치 51.52 5.56 8.58

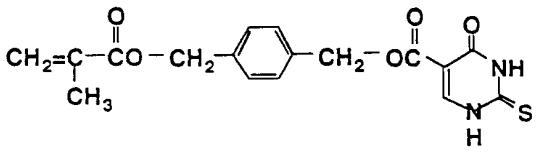
실측치 51.54 5.55 8.57

제조 실시예 6

질소 분위기 하에서 p-자일렌글리콜(55.2 g, 0.40 mol), 분자체 3A 분말 (40 g) 및 아세토니트릴(470 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 메타크릴로일 클로라이드(20.9 g, 0.2 mol)의 아세토니트릴 용액(30 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 5 시간 동안 환류한다. 그 후에, 용액을 실온으로 냉각하고, 분자체 3A를 반응 혼합물로부터 여과한다. 아세토니트릴을 여과액으로부터 감압하에 증류한다. 염화 메틸렌(300 ml)을 잔류물에 가하고, 염화 메틸렌 용액을 물로 세척한다. 염화 메틸렌 층을 무수 황산 나트륨으로 건조하고 용매를 감압하에서 증류한다. 이 잔류물로부터, 백색 고체인 4-(히드록시메틸)벤질메타크릴레이트(34.8 g)을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 분리하고 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 4-(히드록시메틸)벤질 메타크릴레이트(6.48 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 용액을 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성되지만, 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후에, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 4-(메타크릴로일옥시메틸)벤질 2-티오우라실-5-카르복실레이트 [F] (0.91 g, 2.5 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 F>



NMR (δ, ppm); 1.90 (3H, $-CH_3-$)
5.17, 5.23 (4H, $-COO-CH_2-C_6H_4-CH_2-OCO-$)
5.70, 6.07 (2H, $CH_2=C-$)
7.40 (4H, $-C_6H_4-$)
8.00 (1H, $-N-CH=C-$)
12.8 (2H, $-NH-$)

MASS (M+ 1)+ = 361

원소분석 ; $C_{17}H_{16}N_2O_5S$

C H N

이론치 56.66 4.47 7.77

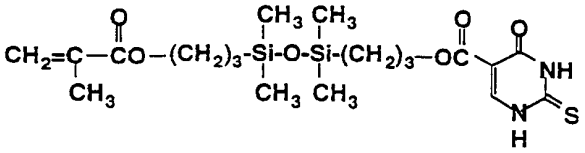
실측치 56.42 4.31 7.82

제조 실시예 7

질소 분위기 하에서 1,3-비스(히드록시프로필)테트라메틸 디실록산(100 g, 0.40 mol), 분자체 3A 분말 (40 g) 및 아세토니트릴(470 ml)을 포함하는 1-l 삼구 플라스크 안에, 메타크릴로일 클로라이드(20.9 g, 0.2 mol)의 아세토니트릴 용액(30 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 5 시간 동안 환류한다. 그 후에, 용액을 실온으로 냉각하고, 분자체 3A 분말을 반응 혼합물로부터 여과한다. 아세토니트릴을 여과액으로부터 감압하에 증류한다. 염화 메틸렌(300 ml)을 잔류물에 가하고, 염화 메틸렌 용액을 물로 세척한다. 염화 메틸렌 층을 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 용매를 감압하에서 증류한다. 이 잔류물로부터, 무색 투명 액체인 1-(메타크릴로일옥시프로필)-3-(히드록시프로필)테트라메틸디실록산(46.2 g)을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 분리하고 정제한다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 1-(메타크릴로일옥시프로필)-3-(히드록시프로필)테트라메틸디실록산(9.54 g, 30 mmol), 5-카르복시-2-티오우라실(1.72 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성되고, 그리고 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후에, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 [G]의 화합물(1.13 g, 2.4 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 G>



NMR (δ, ppm); 0.06 (12H, -Si-CH_3)
0.51 (4H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-)
1.69 (4H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-)
1.87 (3H, -CH_3)
4.23 (4H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-)
5.67, 6.03 (2H, CH_2=C-)
7.96 (1H, -N-CH=C-)
12.8 (2H, -NH-)

MASS (M+ 1)+ = 473

원소분석 ; $C_{19}H_{32}N_2O_6SSi_2$

C H N

이론치 48.28 6.82 5.93

실측치 48.35 6.74 5.73

제조 실시예 8

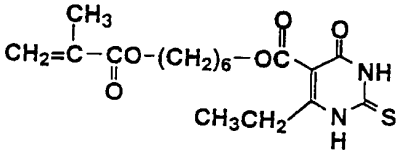
나트륨 에톡시드(13.6 g, 0.2 mol)의 에탄올 용액(200 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 디에틸 말로네이트(16.0 g, 0.1 mol)의 에탄올 용액(50 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 환류한다. 이어서, 트리에틸 오르토 프로피오네이트(17.6 g, 0.1 mol)의 에탄올 용액(100 ml)을 적하 깔대기를 사용하여 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 6 시간 동안 환류한다. 용액을 실온으로 냉각하고, 에탄올을 감압하에서 증류한다. 물(200 ml)을 잔류물에 가하고, 이어서 에테르로 추출한다(3 회). 에테르 층을 염화 나트륨 포화 수용액으로 세척하고, 무수 황산 나트륨으로 건조하고, 농축시킨다. 잔류물을 감압하에서 증류하여 디에틸 1-에톡시-1-에틸메틸렌말로네이트(17.2 g)을 얻는다.

나트륨 에톡시드(3.4 g, 0.05 mol)의 에탄올 용액(50 ml)을 포함하는 500 ml 삼구 플라스크 안에, 디에틸 1-에톡시-1-에틸메틸렌말로네이트(12.2 g, 0.05 mol)의 에탄올 용액(50 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 환류한다. 이어서, 티오우레아(3.8 g, 0.05 mol)의 에탄올 용액(50 ml)을 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 생성되는 용액에 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 3 시간 동안 환류한다. 용액을 실온으로 냉각하고, 반응 혼합물을 물(200 ml)을 포함하는 비이커에 가한다. 진한 염산을 생성되는 용액에 가할 때, 담황색 고체가 침전된다. 침전된 고체를 여과하여 에틸 6-에틸-2-티오우라실-5-카르복실레이트(7.3 g)을 얻는다.

칼륨 tert-부톡시드(43.7 g, 389 mmol) 및 디메틸 술폭시드(400 ml)를 2-ℓ 가지형 플라스크에 넣고 용해시킨다. 이 용액에, 에틸-6-에틸-2-티오우라실-5-카르복실레이트(5.70 g, 25.0 mmol)을 서서히 적가하고, 용액을 1 시간 동안 실온에서 반응시킨다. 반응 후에, 메탄올(500 ml)을 반응 혼합물에 가하고, 침전된 여과액을 여과한다. 생성되는 침전물을 물중에 용해시키고, 염산을 수용액에 가하여 5-카르복시-6-에틸-2-티오우라실(3.10 g)을 얻는다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 6-히드록시헥실 메타크릴레이트(5.59 g, 30 mmol), 5-카르복시-6-에틸-2-티오우라실(2.00 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성되고, 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후에, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 6-메타크릴로일옥시 헥실 6-에틸-2-티오우라실-5-카르복실레이트 [H] (1.14 g, 3.10 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 H>



NMR (δ, ppm); 1.02 (3H, $-CH_2\underline{CH_3}$)
1.3 - 1.7 (8H, $-COO-CH_2(\underline{CH_2})_4CH_2-OCO-$)
1.87 (3H, $C=C-\underline{CH_3}$)
2.05 (2H, $-\underline{CH_2}CH_3$)
4.09, 4.13 (4H, $-COO-\underline{CH_2}(CH_2)_4CH_2-OCO-$)
5.65, 6.01 (2H, $\underline{CH_2}=C-$)
12.5 (2H, $-\underline{NH}-$)

MASS (M+ 1)+ = 369

원소분석 ; $C_{17}H_{24}N_2O_5S$

C H N

이론치 55.42 6.57 7.60

실측치 55.42 6.59 7.63

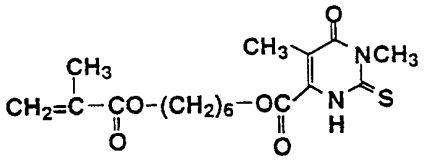
제조 실시예 9

나트륨 에톡시드(13.6 g, 0.20 mol)의 에탄올 용액(200 ml)을 포함하는 1-ℓ 삼구 플라스크 안에, 디에틸 2-메틸-2'-옥소숙시네이트(40.4 g, 0.20 mol)의 에탄올 용액(100 ml)를 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 환류한다. 이어서, 메틸티오우레아(18.0 g, 0.2 mol)의 에탄올 용액(100 ml)을 적하 깔대기를 사용하여 실온에서 서서히 적가한다. 첨가 이후에, 용액을 가열하고 3 시간 동안 환류한다. 용액을 실온으로 냉각하고, 반응 혼합물을 물 500 ml를 포함하는 비이커에 가한다. 진한 염산을 생성되는 용액에 가할 때, 담황색 고체가 침전된다. 침전된 고체를 여과하고, 칼럼 크로마토그래피를 사용하여 침전된 고체를 분리하고 정제하여, 에틸 3,5-디메틸-2-티오우라실-6-카르복실레이트(16.2 g)을 얻는다.

칼륨 tert-부톡시드(43.7 g, 389 mmol) 및 디메틸 술폭시드(400 ml)를 2-ℓ 가지형 플라스크에 넣고 용해시킨다. 이 용액에, 에틸 3,5-디메틸-2-티오우라실-6-카르복실레이트(5.70 g, 25.0 mmol)을 서서히 적가하고, 용액을 1 시간 동안 실온에서 반응시킨다. 반응 후에, 메탄올 500 ml를 반응 혼합물에 가하고, 침전물을 여과한다. 침전물을 물중에 용해시키고, 염산을 수용액에 가하여 담황색 고체인 6-카르복시-3,5-디메틸-2-티오우라실(2.88 g)을 얻는다.

N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(2.27 g, 11 mmol), 6-히드록시헥실 메타크릴레이트(5.59 g, 30 mmol), 6-카르복시-3,5-디메틸-2-티오우라실(2.00 g, 10 mmol) 및 테트라히드로푸란(50 ml)를 200 ml 삼구 플라스크에 넣어 용해시키고, 3 일 동안 실온에서 연속적으로 교반시킨다. 반응이 진행되는 동안, 백색 침전물이 형성되지만, 반응이 끝난 후에, 백색 침전물을 여과한다. 그 후에, 제조 실시예 1에서와 같이 분리 및 정제 처리하여 다음 화학식 6-메타크릴로일옥시헥실 3,5-디메틸-2-티오우라실-6-카르복실레이트 [I] (1.13 g, 3.07 mmol)을 얻는다. NMR(d6DMSO), MASS 및 원소분석의 결과는 다음과 같다.

<화학식 I>



NMR (δ, ppm); 1.3 - 1.7 (8H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
1.87 (3H, CH_2=C-CH_3)
2.36 (3H, C=C-CH_3)
3.68 (3H, N-CH_3)
4.09, 4.13 (4H, -COO-CH_2(CH_2)$_4$$CH_2$-OCO-)
5.65, 6.01 (2H, CH_2=C-)
12.3 (1H, -NH-)

MASS (M+ 1)+ = 369

원소분석 ; $C_{17}H_{24}N_2O_5S$

C H N

이론치 55.42 6.57 7.60

실측치 55.48 6.54 7.61

다음 실시예 또는 비교예에 기재되는 화합물에 사용되는 약자 또는 구조는 다음과 같이 나타내어진다.

(1) 약자 또는 구조

MAC-10 : 11-메타크릴로일옥시-1,1-운데칸디카르복실산

PM2 : 비스(2-메타크릴로일옥시에틸)인산수소

4-META : 4-메타크릴로일옥시에틸트리멜리테이트 무수물

AMPS : 2-아크릴아미드-2-메틸술폰산

3G : 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트

D-2. 6E : 2,2-비스(4-(메타크릴로일옥시에톡시)페닐)프로판

NPG : 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트

BPO : 과산화 벤조일

DMPT : N,N-디메틸-p-톨루이딘

DEPT : N,N-디히드록시에틸-p-톨루이딘

PBNa : 나트륨 테트라페닐보레이트

PTSNa : 나트륨 p-톨루엔술피네이트

CQ : 캄포르퀴논

DMBE : 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트

DMEM : N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트

DMA : p-디메틸아미노아세토페논

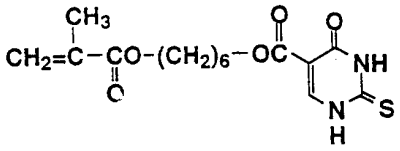
F1 : γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란으로 9 μm의 평균 입자 직경을 갖는 석영 분말(비구형 분쇄제품)을 표면 처리하여 얻는 충전재

F2 : γ-메타크릴로일옥시프로필-트리메톡시실란으로 0.2 μm의 평균 입자 직경을 갖는 구형 실리카-지르코니아를 표면 처리하여 얻는 충전재

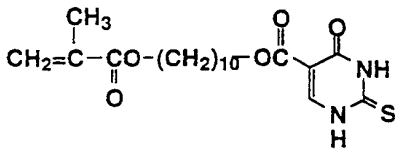
F3 : 촉매로서, F2 200 중량부 및, 비스-GMA 60 중량부 및 3G 40 중량부의 혼합 용액으로 이루어지는 아조비스이소부티로니트릴을 사용하여 페이스트를 열 경화시켜서 얻어지는 경화 생성물을 분쇄하여 얻는 평균 입자 직경 20 μm를 갖는 무기 유기 복합 충전재

F4 : 폴리메틸 메타크릴레이트를 분쇄하여 얻는 평균 입자 직경 50μm를 갖는 유기 충전재

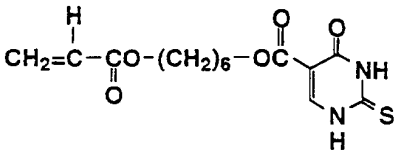
<화학식 A>



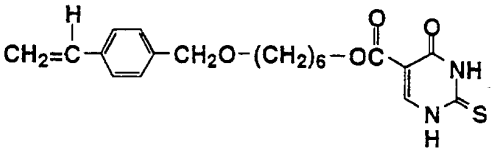
<화학식 B>



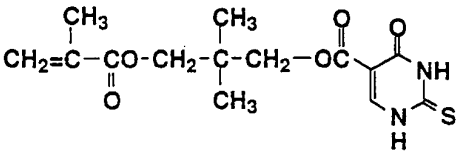
<화학식 C>



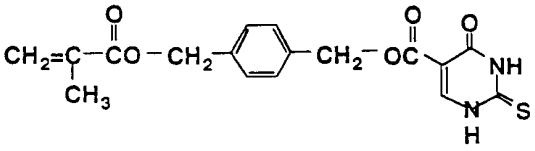
<화학식 D>



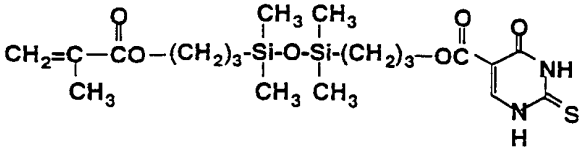
<화학식 E>



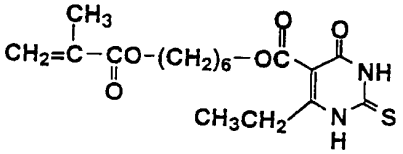
<화학식 F>



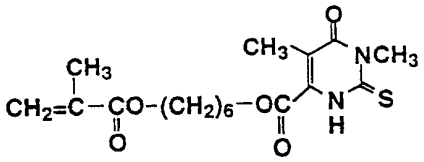
<화학식 G>



<화학식 H>



<화학식 I>



(2) 순금 및 치과용 귀금속 합금에 대한 접착력

부착되는 재료인, 치과용 금-은-팔라듐 합금 "킨파라(KINPARA) 12"(토와 기켄(Towa Giken)사 제품, 10 x 10 x 3 mm) 및 순금 플레이트(10 x 10 x 3 mm)를 #1500 내수성 연마지로 연마하고 이어서 모래 분사한다. 처리된 표면에, 4 mmϕ의 구멍을 갖는 접착 테이프를 붙여서 부착 영역을 고정시킨다. 이 표면에, 실시예 또는 비교예들의 접착제를 직접 채운다. 그 후에, 미리 모래분사된 8 mmϕ x 18 mm 크기를 갖는 순은 둥근 막대(실시예 1 내지 2) 또는 SUS 304 둥근 막대(실시예 3 내지 28 및 비교예 1 내지 3)를 접착 표면에 대해 눌러 접착을 수행한다. 과도의 접착제를 제거한다. 1 시간 후에, 접착 시험 조각을 37℃에서 물중에 담근다. 24 시간 이후에, 시마즈 세이사꾸쇼(Shimadzu Seisakusho)사 제품인 오토그래프(autograph, 가로 헤드 속도 10 mm/분)를 사용하여 인장 접착 강력을 측정한다. 6 개의 시험 조각 측정치를 평균내고, 측정 결과를 나타낸다.

실시예 1

티오우라실 유도체 A 0.02 g, 2,2-비스-(4-(메타크릴로일옥시에톡시)페닐)프로판(D-2.6E) 10 g, 과산화 벤조일 0.2 g 및 캄포르퀴논 0.2 g으로 이루어진 조성물 A, 및 2,2-비스-(4-(메타크릴로일옥시에톡시)페닐)프로판(D-2.6E) 10 g, N,N-디메틸-p-톨루이딘(DMPT) 0.2 g, 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMEM) 0.2 g으로 이루어진 조성물 B를 개별적으로 제조한다. 사용하기 직전에, 조성물 A 및 B를 질량비 1:1로 혼합하여 접착제를 형성한다. 순금 및 치과용 귀금속 합금 "KINPARA 12"에 대한 접착력을 측정한다. 결과로서, 접착제는 순금에 대한 20.5 MPa의 높은 접착력 및 KINPARA 12에 대한 21.7 MPa의 높은 접착력을 갖는다.

실시예 2 내지 28

표 1 및 2에서 나타내어지는 조성을 갖는 조성물 A 및 조성물 B를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조한다. 사용하기 직전에, 조성물 A 및 B를 질량비 1:1로 혼합하여 표 3 및 4에서 나타나는 접착 조성물을 제조한다. 순금 및 치과용 귀금속 합금 "KINPARA 12"에 대한 접착력을 측정한다. 결과는 표 3 및 4에 나타나 있고, 모든 조성물은 높은 접착력을 갖는다.

비교예 1 내지 3

실시예 1의 표 5에 표시된 조성물 A 및 조성물 B를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조한다. 사용하기 직전에, 조성물 A 및 조성물 B를 질량비 1:1로 혼합하여 표 6에 나타낸 접착 조성물을 형성하고, 순금 및 치과용 귀금속 합금 "KINPARA 12"에 대한 접착력을 측정한다. 그 결과, 티오우라실 유도체를 가하지 않는 예(비교예 1)에서 표 6에 나타낸 바와 같이, 모든 금속에 대한 접착력은 낮았다. 또한, 라디칼 중합성 단량체를 가하지 않았을 때(비교예 2), 양 조성물들은 분말이며, 접착 시험은 불가능하였다. 또한, 중합 개시제를 가하지 않았을 때(비교예 3), 생성되는 접착제는 경화되지 않으므로, 모든 금속에 대한 접착력은 0 MPa이었다.

[표 1a]

조성 A(중량부)					
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
실시예 1	A (0.2)	-	D-2.6E (100)	BPO+CQ (2)+(2)	-
실시예 2	A (0.2)	-	D-2.6E (100)	BPO (2)	-
실시예 3	A (0.2)	MAC-10+PM2 (30)+(30)	D-2.6E (40)	BPO+CQ (2)+(2)	-
실시예 4	A (30)	MAC-10 (50)	D-2.6E (50)	-	-
실시예 5	A (2.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 6	A (2.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E (70)	BPO (2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 7	A (1.0)	MAC-10 (60)	3G (40)	BPO (2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 8	A (1.0)	MAC-10 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)+(2)	F1 (350)
실시예 9	A (1.0)	PM2 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (1)+(1)	F1+F2 (150)+(150)
실시예 10	A (2.0)	4-META (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)+(2)	F2 (400)
실시예 11	A (5.0)	AMPS (30)	NPG (70)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 12	-	MAC-10 (60)	NPG (40)	-	F1+F2 (200)+(200)
실시예 13	-	MAC-10+PM2 (10)+(40)	D-2.6E (50)	-	F1 (3)
실시예 14	-	MAC-10+AMPS (70)-(10)	D-2.6E (20)	-	F1+F2 (200)+(250)

[표 2a]

조성 A(중량부)					
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
실시예 15	A (4.0)	MAC-10 (50)	D-2.6E (50)	BPO (2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 16	B (2.0)	MAC-10 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 17	C (0.6)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F3 (450)
실시예 18	C (2.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 19	C (20)	MAC-10 (80)	NPG (20)	BPO (2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 20	D (1.0)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (0.2)	F4 (400)
실시예 21	E (2.0)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 22	F (1.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)

실시예 23	F (2.0)	MAC-10+PM2 (20)+(40)	D-2.6E (40)	BPO (1)	F3 (450)
실시예 24	F (4.0)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 25	F (1.0)	PM2+4-META (40)+(10)	D-2.6E (50)	-	F1+F2 (200)+(200)
실시예 26	G (2.0)	PM2 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 27	H 2.0)	MAC-10 (70)	D-2.6E (30)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 28	I (0.2)	MAC-10+AMPS (20)+(10)	D-2.6E (70)	BPO (2)	F1 (5)

[표 2b]

조성 B(중량부)				
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체	중합 개시제	충전재
실시예 15	-	D-2.6E (100)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 16	-	D2.6E+NPG (40)+(60)	DMPT+DMEM (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 17	-	NPG (100)	DEPT (2)	F3 (450)
실시예 18	-	D-2.6E+3G (40)+(60)	DMPT+DMBE (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 19	-	NPG (100)	DEPT (2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 20	-	D-2.6E+NPG (40)+(60)	DMPT+PBNa (0.2)+(0.2)	F4 (400)
실시예 21	-	D-2.6E+NPG (20)+(80)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 22	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 23	-	D-2.6E+NPG (50)+(50)	DEPT (1)	F3 (450)
실시예 24	-	D-2.6E (100)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 25	-	D-2.6E+NPG (70)+(30)	PBNa (6)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 26	-	D-2.6E+NPG (20)+(80)	DEPT+DMBE (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 27	-	D-2.6E (100)	DEPT+DMEM+PBNa (2)+(2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 28	-	D-2.6E+NPG (20)+(80)	DMPT+PBNa (2)+(4)	F1 (5)

[표 3a]

최종 조성(중량부)

	티오 우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
실시예 1	A (0.1)	-	D-2.6E (100)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)+(1)+(1)+(1)	-
실시예 2	A (0.1)	-	D-2.6E+3G (50)+(50)	BPO+DEPT (1)+(1)	-
실시예 3	A (0.1)	MAC-10+PM2 (15)+(15)	D-2.6E (70)	BPO+CQ+DMPT+DMA (1)+(1)+(1)+(1)	-
실시예 4	A (15.0)	MAC-10 (25)	D-2.6E+3G (55)+(20)	PBNa (10)	-
실시예 5	A (1.0)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 6	A (1.0)	MAC-10 (15)	D-2.6E (85)	BPO+DEPT (1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 7	A (0.5)	MAC-10 (30)	3G (70)	BPO+DMPT+PTSNa (1)+(1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 8	A (0.5)	MAC-10 (40)	D-2.6E+3G+NPG (10)+(30)+(20)	BPO+CQ+DMPT+DMBE (1)+(1)+(1)+(1)	F1 (350)
실시예 9	A (0.5)	PM2 (40)	D-2.6E+NPG (30)+(30)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (0.5)+(0.5)+(0.5)+(0.5)	F1+F2 (150)+(150)
실시예10	A (1.0)	4-META (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ+DMPT+DMEM+PTSNa (1)+(1)+(1)+(1)+(1)	F2 (400)
실시예11	A (5.0)	AMPS (15)	NPG (85)	BPO+CQ+DEPT+DMBE+PBNa (1)+(1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예12	A (7.5)	MAC-10 (30)	NPG (70)	PBNa (7.5)	F1+F2 (200)+(200)
실시예13	A (0.1)	MAC-10+PM2 (5)+(20)	D-2.6E (75)	PBNa (0.5)	F1 (3)
실시예14	A (1.0)	MAC-10+AMPS (35)+(5)	D-2.6E (60)	PBNa (3)	F1+F2 (200)+(250)

[표 3b]

	접착력/MPa	
	순금	KINPARA 12
실시예 1	20.5	21.7
실시예 2	19.7	20
실시예 3	20	19.9
실시예 4	18.5	18.7
실시예 5	25.7	26.7
실시예 6	24.8	25.9
실시예 7	25.1	25.8
실시예 8	24.8	24.6
실시예 9	22.9	23
실시예 10	23.9	23.7
실시예 11	22.6	21.9
실시예 12	21.9	20.7
실시예 13	21.1	20.9
실시예 14	24.6	25.3

[표 4a]

조성 A(중량부)

	티오 우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
실시예 15	A (2.0)	MAC-10 (25)	D-2.6E (75)	BPO+DMPT+PTSNa (1)+(1)+(1)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 16	B (1.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E+NPG (30)+(30)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 17	C (0.3)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (20)+(50)	BPO+DEPT (1)+(1)	F3 (450)
실시예 18	C (10)	MAC-10 (20)	D-2.6E+3G (50)+(30)	BPO+CQ+DMPT+DMBE (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 19	C (10)	MAC-10 (40)	NPG (60)	BPO+DEPT (1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 20	D (0.5)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (40)+(30)	BPO+DMPT+PBNa (0.1)+(0.1)+(0.1)	F4 (400)
실시예 21	E (1.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (30)+(40)	BPO+DMPT+PTSNa (1)+(1)+(1)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 22	F (0.5)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 23	F (1.0)	MAC-10+PM2 (10)+(20)	D-2.6E+NPG (45)+(25)	BPO+DEPT (0.5)+(0.5)	F3 (450)
실시예 24	F (2.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E (70)	BPO+DMPT+PTSNa (1)+(1)+(1)	F1+F2 (250)+(250)
실시예 25	F (0.5)	PM2+4-META (20)+(5)	D-2.6E+NPG (60)+(15)	PBNa (3)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 26	G (1.0)	PM2 (40)	D-2.6E+3g (20)+(40)	BPO+CQ+DEPT+DMBE (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (300)+(300)
실시예 27	H (1.0)	MAC-10 (35)	D-2.6E (65)	BPO+CQ++DEPT+DMEM+PTSNa (1)+(1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (200)+(200)
실시예 28	I (0.1)	MAC-10+AMPS (10)+(5)	D-2.6E+NPG (45)+(40)	BPO+DMPT+PBNa (1)+(1)+(2)	F1 (5)

[표 4b]

접착력/MPa		
	순금	KINPARA 12
실시예 15	25.1	25.3
실시예 16	25.8	26.8
실시예 17	23.9	22.9
실시예 18	24.3	25
실시예 19	20.5	21.3
실시예 20	20.5	21.1
실시예 21	24.8	24.7
실시예 22	22.3	23.1
실시예 23	24.8	25.3
실시예 24	24.1	25.1
실시예 25	23.9	24.8
실시예 26	23.3	22.9
실시예 27	24.6	25.6
실시예 28	22.3	21.8

[표 5a]

조성 A(중량부)					
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
비교예 1	-	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
비교예 2	A (0.2)	-	-	BPO+CQ (2)+(2)	F1+F2 (250)+(200)
비교예 3	A (0.2)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	-	F1+F2 (250)+(250)

[표 5b]

조성 B(중량부)				
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체	중합 개시제	충전재
비교예 1	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
비교예 2	-	-	DEPT+DMBE (2)+(2)	F1+F2 (250)+(200)
비교예 3	-	D-2.6E (100)	-	F1+F2 (250)+(250)

[표 6a]

최종 조성(중량부)					
	티오우라실 유도체	라디칼-중합성 단량체		중합 개시제	충전재
		산성기 함유 중합성 단량체	기타 중합성 단량체		
비교예 1	-	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (250)+(250)
비교예 2	A (0.1)	-	-	BPO+CQ+DEPT+DMBE (1)+(1)+(1)+(1)	F1+F2 (250)+(200)
비교예 3	A (0.1)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	-	F1+F2 (250)+(250)

[표 6b]

접착력/MPa		
	순금	KINPARA 12
비교예 1	12.3	10.9
비교예 2	0	0
비교예 3	0	0

발명의 효과

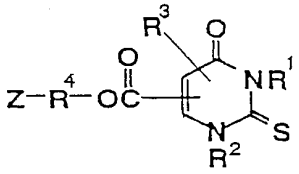
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 접착제는 라디칼 중합성 티오우라실 유도체를 포함함으로써 금속, 특히 귀금속 및 귀금속 합금에 대해 양호한 접착성을 가지는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 화학식 Ⅰ로 표시되는 불포화 티오우라실 유도체, 라디칼 중합성 단량체, 및 중합 개시제로 이루어진 접착제.

<화학식 Ⅰ>

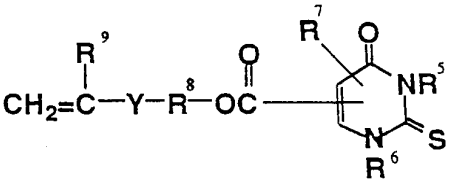


(상기 화학식에서, R^1 및 R^2는 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타내고, R^3은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내며, R^4는 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 2가의 유기 잔기를 나타내며, z는 라디칼 중합성 불포화 결합을 가지는 유기 잔기를 나타냄).

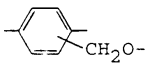
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기의 화학식 Ⅰ로 표시되는 불포화 티오우라실 유도체가 다음의 화학식 Ⅰ-1로 표시되는 불포화 티오우라실 유도체인 접착제.

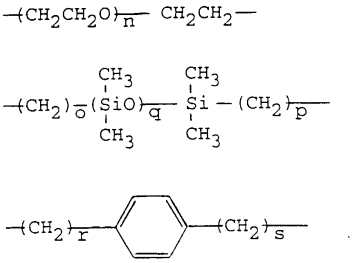
<화학식 Ⅰ-1>



(상기 화학식에서, R^5 및 R^6은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는데, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자를 나타내고, R^7은 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내며, R^8은 2 내지 12개의 탄소원자를 갖는 2가의 포화 탄화수소기 또는 다음의 화학식 (a), (b) 및 (c)로 표시되는 기인데, 이 화학식에서 n은 1 내지 5의 정수, o 및 p는 1 내지 10의 정수, q는 1 내지 5의 정수, r 및 s는 1 내지 5의 정수이며, R^9는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, Y는 -COO-기, $-CH_2O-$기 또는


기임).

<화학식 a, b, c>



청구항 3.

제1항에 있어서, 충전재를 더 포함하는 접착제.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 충전재의 혼합량이 라디칼 중합성 단량체의 100 중량부를 기준으로 100 내지 1200 중량부로 된 접착제.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체가 산성기를 갖는 중합성 단량체를 10 내지 50 중량부 포함하는 것인 접착제.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기의 산성기를 갖는 중합성 단량체가 산성기로서 카르복실산기 또는 인산기를 가지는 (메트)아크릴 중합성 단량체인 접착제.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기의 불포화 티오우라실 유도체의 혼합량이 라디칼 중합성 단량체 100 중량부를 기준으로 0.005 내지 30 중량부로 된 접착제.