



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0112844  
(43) 공개일자 2024년07월19일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 18/80 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C08G 18/807 (2013.01) C08G 18/222 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7017040</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년11월29일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년05월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043873</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/100839 국제공개일자 2023년06월08일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2021-194813 2021년11월30일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 고에이 가가쿠 가부시키키가이샤 일본국 치바켄 소테가우라시 키타소데 25반치</p> <p>(72) 발명자 오노다 미츠키 일본국 치바켄 소테가우라시 키타소데 25반치 고에이 가가쿠 가부시키키가이샤 나이 미야기 모토요시 일본국 치바켄 소테가우라시 키타소데 25반치 고에이 가가쿠 가부시키키가이샤 나이 나가야마 쇼우고 일본국 치바켄 소테가우라시 키타소데 25반치 고에이 가가쿠 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p>
---	---

전체 청구항 수 : 총 28 항

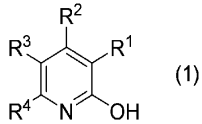
(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물, 경화물 및 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매**

(57) 요약

본 발명은, 제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물, 및 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 하기 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

식 (1) :

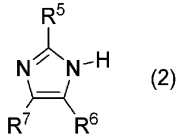
[화학식 1]



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 명세서에 정의된 바와 같다.)

식 (2) :

[화학식 2]



(식 중, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은, 명세서에 정의된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류  
*C08G 18/42* (2013.01)

---

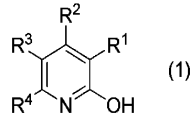
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

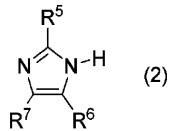
제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물, 및 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 하기 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물을 포함하는 경화성 조성물.

식 (1) :



(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 혹은 할로젠 원자를 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (2) :



(식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 탄화수소기, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, 경화성 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, 경화성 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

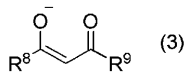
상기 금속 착물 화합물이, β-디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 경화성 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

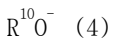
상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 경화성 조성물.

식 (3) :



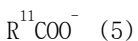
(식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a3 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a3 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a3 은 1 이다. R<sup>e</sup> 및 R<sup>f</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (4) :



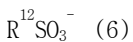
(R<sup>10</sup> 은 헤테로 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

식 (5) :



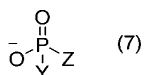
(R<sup>11</sup> 은, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (6) :



(R<sup>12</sup> 는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (7) :



(식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어 도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

추가로 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 함유하는 경화성 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물이 폴리올인 경화성 조성물.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 블록 이소시아네이트 화합물의 블록된 이소시아네이트기와 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 이소시아네이트 반응성기의 비가 100 : 1 ~ 100 : 70 인 경화성 조성물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 이소시아네이트 화합물이, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 폴리이소시아네이트, 혹은, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 형성된 변성 이소시아네이트인 경화성 조성물.

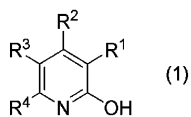
**청구항 10**

대기하, 또는 물 존재하, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 가열하여 얻어지는 경화물.

**청구항 11**

제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 포함하는, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

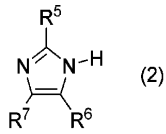
식 (1) :



(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과

$R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. (헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (2) :



(식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. (헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

**청구항 14**

제 11 항에 있어서,

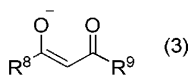
상기 금속 착물 화합물이,  $\beta$ -디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

**청구항 15**

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는  $\beta$ -디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

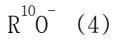
식 (3) :



(식 중,  $R^8$  및  $R^9$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는  $-X^3R^e(R^f)_{a3}$  기 ( $X^3$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a3$  은 0 또는 1 이며,  $X^3$  이 산소 원자인 경우  $a3$  은 0,  $X^3$  이 질소 원자인 경우  $a3$  은 1 이다.

$R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (4) :



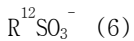
( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

식 (5) :



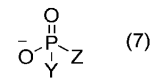
( $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (6) :



( $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (7) :

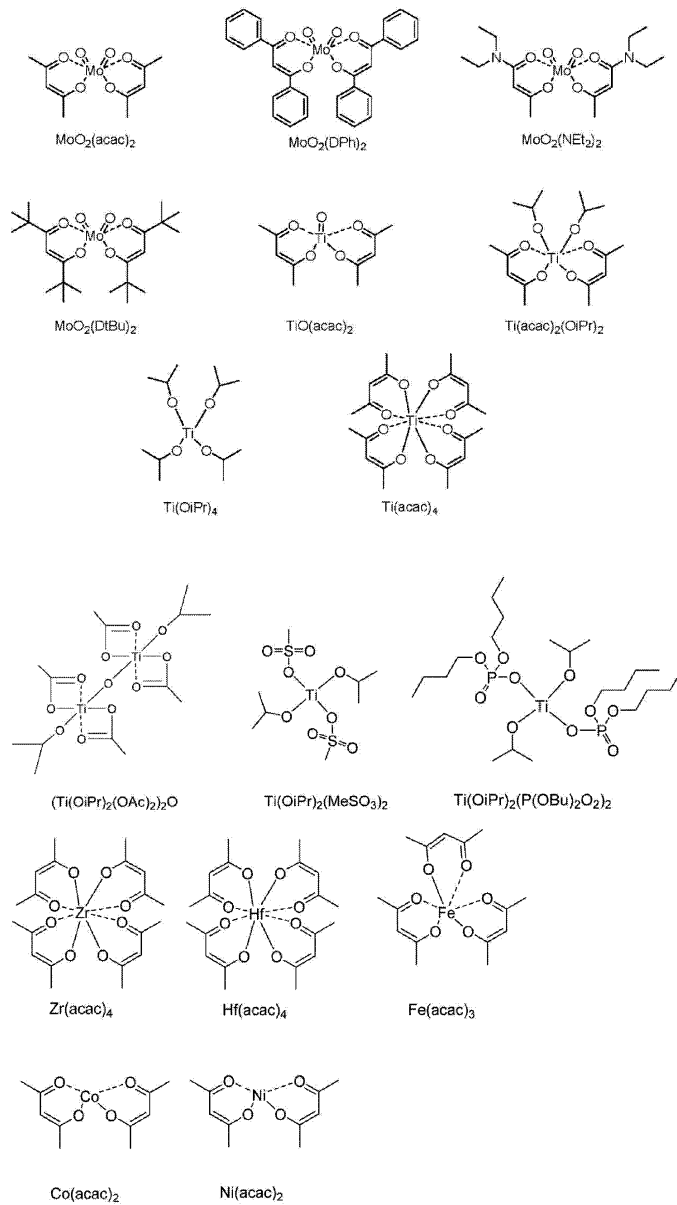


(식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

### 청구항 16

제 11 항에 있어서,

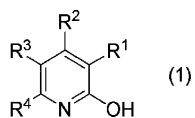
금속 착물 화합물이  $MoO_2(acac)_2$ ,  $MoO_2(DPh)_2$ ,  $MoO_2(NEt_2)_2$ ,  $MoO_2(DtBu)_2$ ,  $TiO(acac)_2$ ,  $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ ,  $Ti(OiPr)_4$ ,  $Ti(acac)_4$ ,  $(Ti(OiPr)_2(OAc)_2)_2O$ ,  $Ti(OiPr)_2(MeSO_3)_2$ ,  $Ti(OiPr)_2(P(OBu)_2O)_2$ ,  $Zr(acac)_4$ ,  $Hf(acac)_4$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Co(acac)_2$ ,  $Ni(acac)_2$ , 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.



**청구항 17**

블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 제조하기 위한, 제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물의 사용으로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 합질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 사용.

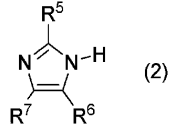
식 (1) :



(식 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , 및  $\text{R}^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-\text{X}^1(\text{R}^a)_a(\text{R}^b)_{1-a}$  기 ( $\text{X}^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a$ 1 은 0 또는 1 이며,  $\text{X}^1$  이 산소 원자인 경우  $a$ 1 은 0,  $\text{X}^1$  이 질소 원자인 경우  $a$ 1 은 1 이다.  $\text{R}^a$  및  $\text{R}^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서

선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup> 및/또는 R<sup>3</sup> 과 R<sup>4</sup> 는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (2) :



(식 중, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>7</sup> 은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 -X<sup>2</sup>R<sup>c</sup>(R<sup>d</sup>)<sub>a2</sub> 기 (X<sup>2</sup> 는 산소 원자 또는 질소 원자이다. a2 는 0 또는 1 이며, X<sup>2</sup> 가 산소 원자인 경우 a2 는 0, X<sup>2</sup> 가 질소 원자인 경우 a2 는 1 이다. R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또, R<sup>6</sup> 과 R<sup>7</sup> 은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, 사용.

**청구항 19**

제 17 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, 사용.

**청구항 20**

제 17 항에 있어서,

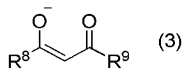
상기 금속 착물 화합물이, β-디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 사용.

**청구항 21**

제 17 항에 있어서,

상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 사용.

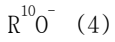
식 (3) :



(식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a3 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a3 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a3 은 1 이다.

$R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (4) :



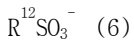
( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

식 (5) :



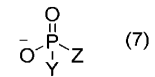
( $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (6) :



( $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (7) :

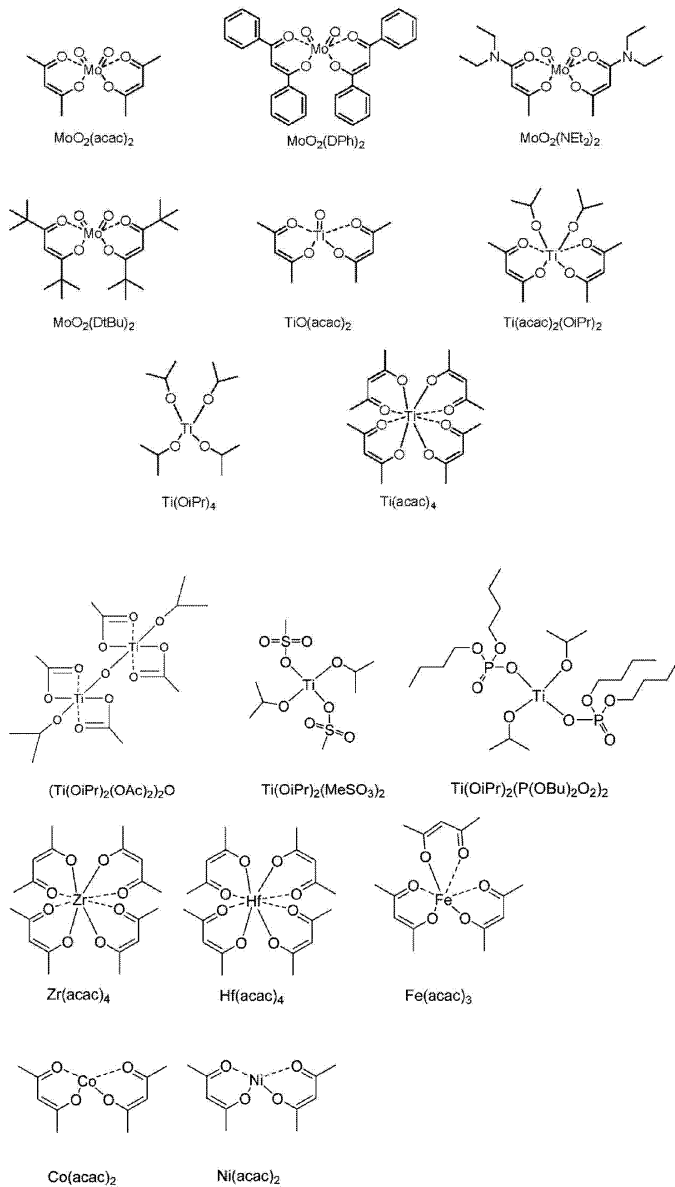


(식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

## 청구항 22

제 17 항에 있어서,

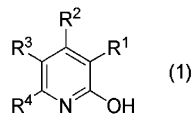
금속 착물 화합물이  $MoO_2(acac)_2$ ,  $MoO_2(DPh)_2$ ,  $MoO_2(NEt_2)_2$ ,  $MoO_2(DtBu)_2$ ,  $TiO(acac)_2$ ,  $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ ,  $Ti(OiPr)_4$ ,  $Ti(acac)_4$ ,  $(Ti(OiPr)_2(OAc)_2)_2O$ ,  $Ti(OiPr)_2(MeSO_3)_2$ ,  $Ti(OiPr)_2(P(OBu)_2O)_2$ ,  $Zr(acac)_4$ ,  $Hf(acac)_4$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Co(acac)_2$ ,  $Ni(acac)_2$ , 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트인, 사용.



**청구항 23**

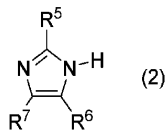
제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 포함하는 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매 존재하, 블록 이소시아네이트 화합물을 가열하는, 블록 이소시아네이트 화합물의 경화 방법으로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 방법.

식 (1) :



(식 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , 및  $\text{R}^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-\text{X}^1\text{R}^a(\text{R}^b)_{a1}$  기 ( $\text{X}^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $\text{X}^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $\text{X}^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $\text{R}^a$  및  $\text{R}^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서

선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup> 및/또는 R<sup>3</sup> 과 R<sup>4</sup> 는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.) 식 (2) :



(식 중, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>7</sup> 은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 -X<sup>2</sup>R<sup>c</sup>(R<sup>d</sup>)<sub>a2</sub> 기 (X<sup>2</sup> 는 산소 원자 또는 질소 원자이다. a2 는 0 또는 1 이며, X<sup>2</sup> 가 산소 원자인 경우 a2 는 0, X<sup>2</sup> 가 질소 원자인 경우 a2 는 1 이다. R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또, R<sup>6</sup> 과 R<sup>7</sup> 은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, 방법.

**청구항 25**

제 23 항에 있어서,

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, 방법.

**청구항 26**

제 23 항에 있어서,

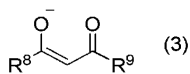
상기 금속 착물 화합물이, β-디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 방법.

**청구항 27**

제 23 항에 있어서,

상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, 방법.

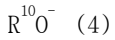
식 (3) :



(식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a3 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a3 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a3 은 1 이다.

$R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (4) :



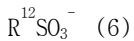
( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

식 (5) :



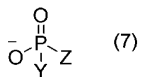
( $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (6) :



( $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

식 (7) :

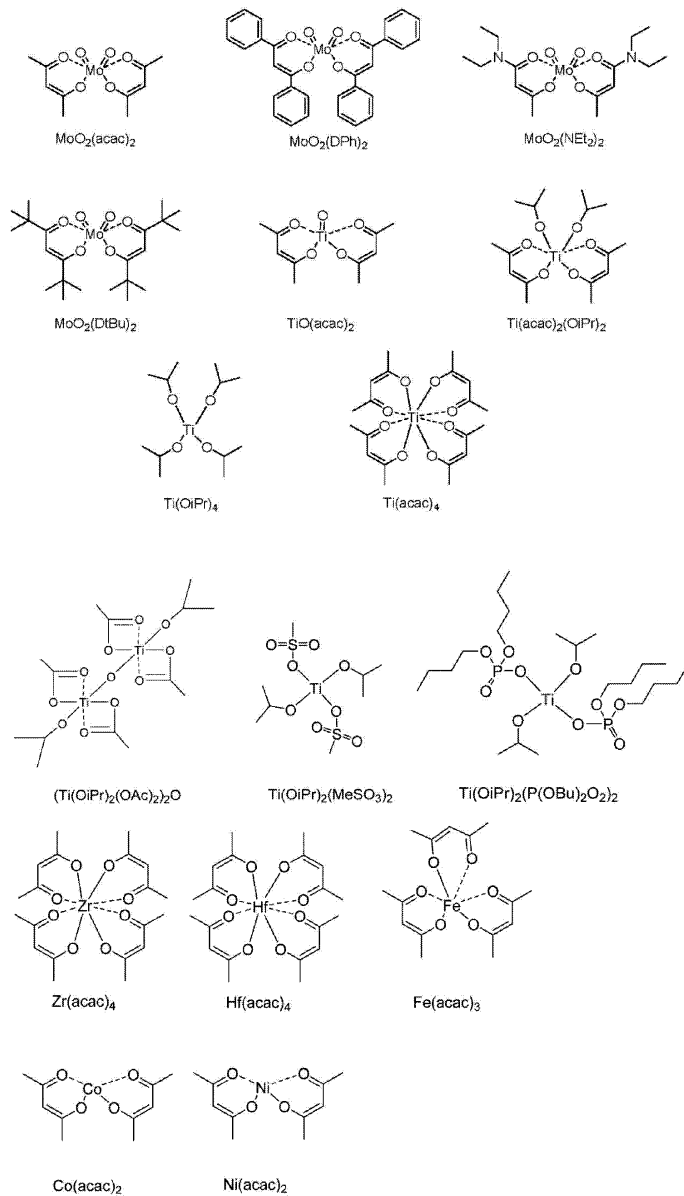


(식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

### 청구항 28

제 23 항에 있어서,

금속 착물 화합물이  $MoO_2(acac)_2$ ,  $MoO_2(DPh)_2$ ,  $MoO_2(NEt_2)_2$ ,  $MoO_2(DtBu)_2$ ,  $TiO(acac)_2$ ,  $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ ,  $Ti(OiPr)_4$ ,  $Ti(acac)_4$ ,  $(Ti(OiPr)_2(OAc)_2)_2O$ ,  $Ti(OiPr)_2(MeSO_3)_2$ ,  $Ti(OiPr)_2(P(OBu)_2O)_2$ ,  $Zr(acac)_4$ ,  $Hf(acac)_4$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Co(acac)_2$ ,  $Ni(acac)_2$ , 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트인, 방법.



### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물, 경화물 및 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 이소시아네이트 화합물과 물이나 폴리올 등의 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 반응시키는 조성물에 있어서, 저장 안정성을 겸비하기 위해서는 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트 부위를 블록제로 보호한 블록 이소시아네이트를 이용하는 것이 일반적이다. 블록 이소시아네이트를 포함하는 조성물을 가열함으로써 블록 이소시아네이트의 블록제가 해리되어, 조성물이 경화된다.

[0003] 블록 이소시아네이트로는, 예를 들어 2-하이드록시피리딘 블록 이소시아네이트가 알려져 있다 (비특허문헌 1, 특허문헌 1).

### 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-091768  
 (특허문헌 0002) W02017/104649

**비특허문헌**

[0005] (비특허문헌 0001) Materials 2016, 9, 110

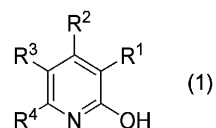
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 본 발명자들은, 특허문헌 2 에 기재된 경화 촉매인, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르의 존재하, 2-하이드록시피리딘 블록 이소시아네이트를 습기 경화시킴으로써 폴리우레아의 제조를 시도하였다. 그러나, 저온 (100 ℃ 이하) 에서의 경화성에 있어서 만족스러운 것은 아니었다 (후술하는 비교예 참조).
- [0007] 또한, 본 발명자들은, 특허문헌 1 의 기재를 참고로, 2-하이드록시피리딘 블록 이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물인 폴리올을 포함하는 경화성 조성물의 경화를 시도하였다. 그러나, 폴리올의 하이드록시기에 대하여, 2-하이드록시피리딘 블록 이소시아네이트 화합물의 블록된 이소시아네이트기가 1 당량보다 많은 경우, 경화 촉매로서 디부틸주석디라우레이트를 사용한 바, 저온에서의 경화에 있어서 만족스러운 속도에 의한 경화를 달성할 수 없었다 (후술하는 비교예 참조).
- [0008] 본 발명은, 상기의 배경 기술을 감안하여 이루어진 것이며, 저온에서 경화할 수 있는 블록 이소시아네이트 화합물을 포함하는 경화성 조성물의 제공을 과제로 한다.
- [0009] 또, 본 발명은, 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 이소시아네이트 반응성기에 대하여, 블록 이소시아네이트 화합물의 블록된 이소시아네이트기가 1 당량보다 많은 경우에도 저온에 있어서 충분한 경화성을 나타내는, 블록 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은, 함질소 화합물로 블록된 블록 이소시아네이트의 저온 경화성이 우수한 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자들이 상기 문제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시한 결과, 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물의 경화용 촉매로서 사용한 결과, 우수한 저온 경화성을 나타내는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 본 발명은, 이하의 경화성 조성물, 경화물 및 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 제공하는 것이다.
- [0013] [1]
- [0014] 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물, 및 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 하기 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물을 포함하는 경화성 조성물.
- [0015] 식 (1) :
- [0016] [화학식 1]

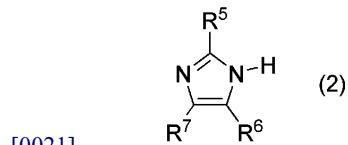


[0017]

[0018] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 혹은 할로겐 원자를 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0019] 식 (2) :

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] (식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0023] [2]

[0024] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, [1] 에 기재된 경화성 조성물.

[0025] [3]

[0026] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, [1] 또는 [2] 에 기재된 경화성 조성물.

[0027] [4]

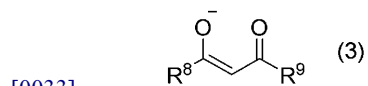
[0028] 상기 금속 착물 화합물이,  $\beta$ -디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0029] [5]

[0030] 상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는  $\beta$ -디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0031] 식 (3) :

[0032] [화학식 3]



[0033]

[0034] (식 중,  $R^8$  및  $R^9$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1

종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는  $-X^3R^e(R^f)_{a3}$  기 ( $X^3$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a3$  은 0 또는 1 이며,  $X^3$  이 산소 원자인 경우  $a3$  은 0,  $X^3$  이 질소 원자인 경우  $a3$  은 1 이다.  $R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0035] 식 (4) :



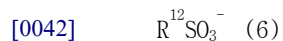
[0037] ( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0038] 식 (5) :



[0040] ( $R^{11}$  은, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

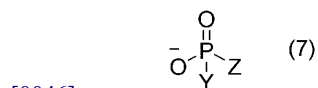
[0041] 식 (6) :



[0043] ( $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0044] 식 (7) :

[0045] [화학식 4]



[0047] (식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0048] [6]

[0049] 추가로 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 함유하는 [1] ~ [5] 에 기재된 경화성 조성물.

[0050] [7]

[0051] 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물이 폴리올인 [6] 에 기재된 경화성 조성물.

[0052] [8]

[0053] 상기 블록 이소시아네이트 화합물의 블록된 이소시아네이트기와 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 이소시아네이트 반응성기의 비가 100 : 1 ~ 100 : 70 인 [6] 또는 [7] 에 기재된 경화성 조성물.

[0054] [9]

[0055] 상기 이소시아네이트 화합물이, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아

네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 폴리이소시아네이트, 혹은, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 형성된 변성 이소시아네이트인 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0056] [10]

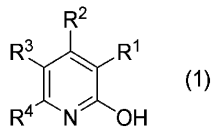
[0057] 대기하, 또는 물 존재하, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 가열하여 얻어지는 경화물.

[0058] [11]

[0059] 제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 포함하는, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

[0060] 식 (1) :

[0061] [화학식 5]

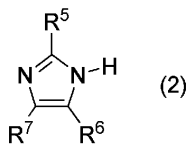


[0062]

[0063] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0064] 식 (2) :

[0065] [화학식 6]



[0066]

[0067] (식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0068] [12]

[0069] 제 4 ~ 13 쪽의 금속이 제 4 쪽 또는 제 6 쪽의 금속인, [11] 에 기재된 블록 이소시아네이트 화합물 경화용

촉매.

[0070]

[13]

[0071]

제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, [11] 또는 [12] 에 기재된 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

[0072]

[14]

[0073]

상기 금속 착물 화합물이, β-디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [11] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

[0074]

[15]

[0075]

상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [11] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

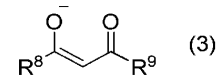
[0076]

식 (3) :

[0077]

[화학식 7]

[0078]



[0079]

(식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a3 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a3 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a3 은 1 이다. R<sup>e</sup> 및 R<sup>f</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0080]

식 (4) :

[0081]



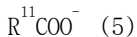
[0082]

(R<sup>10</sup> 은 헤테로 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0083]

식 (5) :

[0084]



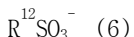
[0085]

(R<sup>11</sup> 은 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0086]

식 (6) :

[0087]

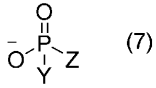


[0088]

(R<sup>12</sup> 는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0089] 식 (7) :

[0090] [화학식 8]



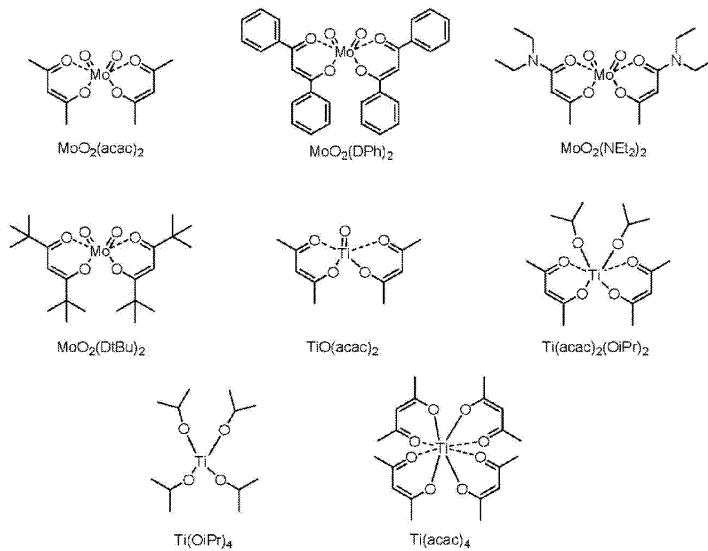
[0091]

[0092] (식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-\text{O}^-$  기) 또는  $\text{OR}^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-\text{O}^-$  기) 또는  $\text{OR}^{14}$  이다.  $\text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0093] [16]

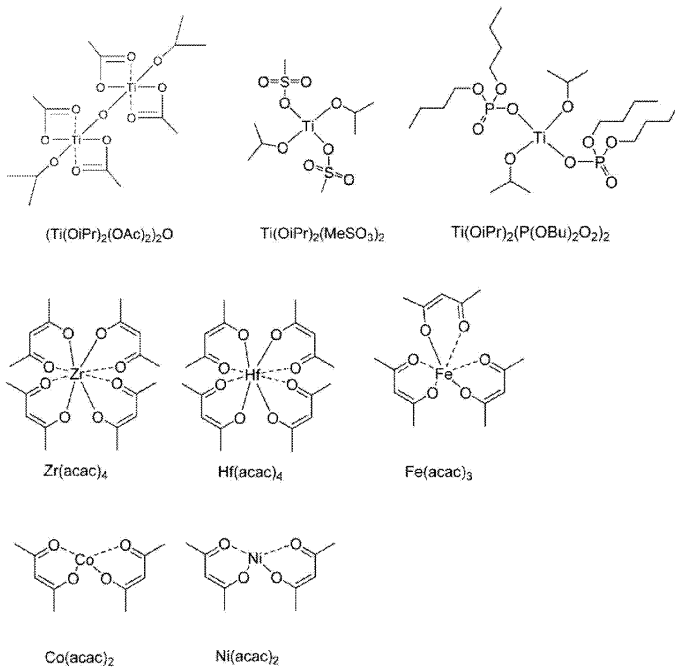
[0094] 금속 착물 화합물이  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{NEt}_2)_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ ,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$ ,  $(\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{OAc})_2)_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{P}(\text{OBu})_2\text{O})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Hf}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트인, [11] 에 기재된 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매.

[0095] [화학식 9]



[0096]

[0097] [화학식 10]



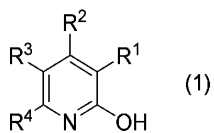
[0098]

[0099] [17]

[0100] 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 제조하기 위한, 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물의 사용으로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 사용.

[0101] 식 (1) :

[0102] [화학식 11]

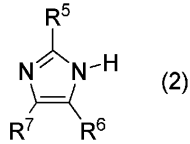


[0103]

[0104] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0105] 식 (2) :

[0106] [화학식 12]



[0107]

[0108] (식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0109] [18]

[0110] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, [17] 에 기재된 사용.

[0111] [19]

[0112] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, [17] 또는 [18] 에 기재된 사용.

[0113] [20]

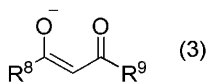
[0114] 상기 금속 착물 화합물이,  $\beta$ -디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [17] ~ [19] 중 어느 한 항에 기재된 사용.

[0115] [21]

[0116] 상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는  $\beta$ -디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [17] ~ [20] 중 어느 한 항에 기재된 사용.

[0117] 식 (3) :

[0118] [화학식 13]



[0119]

[0120] (식 중,  $R^8$  및  $R^9$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는  $-X^3R^e(R^f)_{a3}$  기 ( $X^3$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a3$  은 0 또는 1 이며,  $X^3$  이 산소 원자인 경우  $a3$  은 0,  $X^3$  이 질소 원자인 경우  $a3$  은 1 이다.  $R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0121] 식 (4) :

[0122]  $R^{10}O^-$  (4)

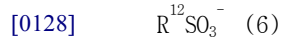
[0123] ( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0124] 식 (5) :



[0126] ( $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

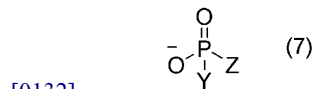
[0127] 식 (6) :



[0129] ( $R^{12}$  은 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0130] 식 (7) :

[0131] [화학식 14]

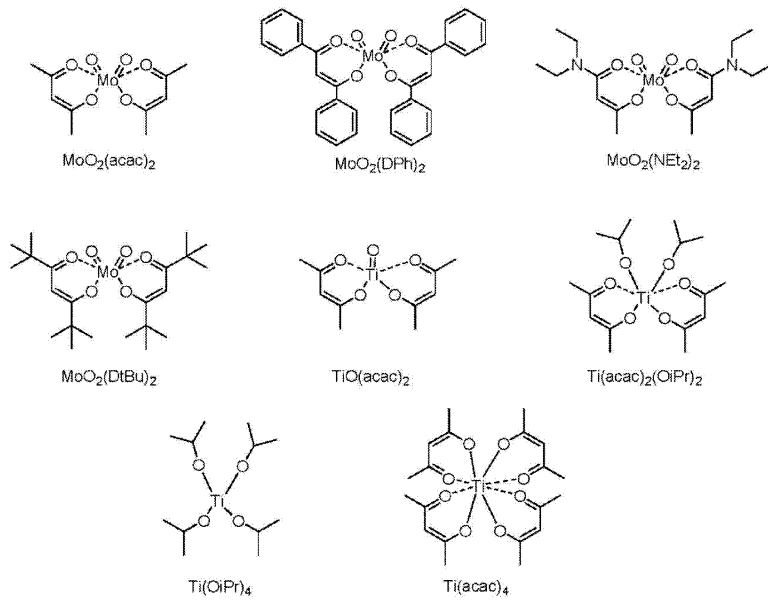


[0133] (식 중, Y 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{13}$ , Z 는 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 또는  $OR^{14}$  이다.  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0134] [22]

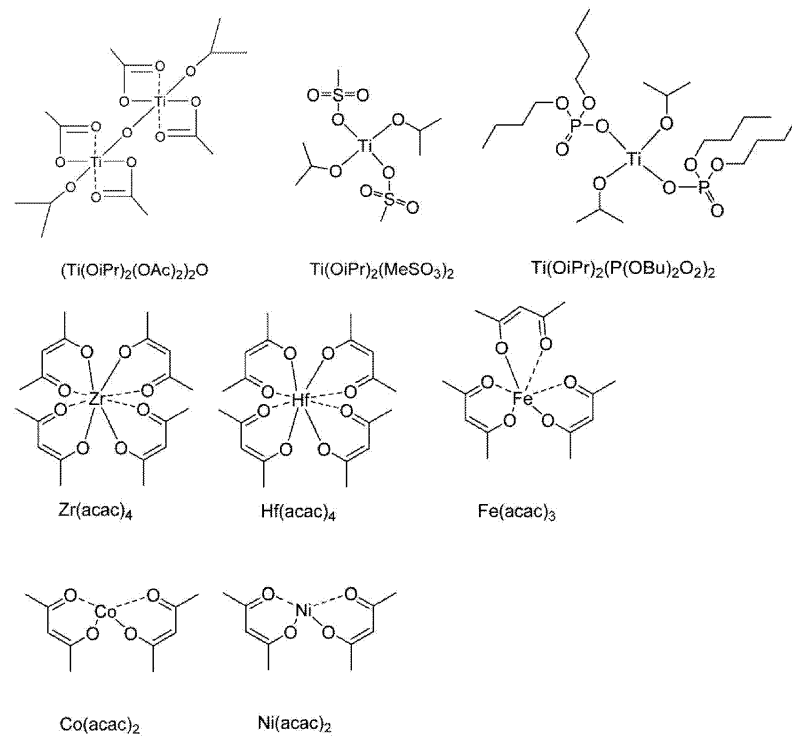
[0135] 금속 착물 화합물이  $MoO_2(acac)_2$ ,  $MoO_2(DPh)_2$ ,  $MoO_2(NEt_2)_2$ ,  $MoO_2(DtBu)_2$ ,  $TiO(acac)_2$ ,  $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ ,  $Ti(OiPr)_4$ ,  $Ti(acac)_4$ ,  $(Ti(OiPr)_2(OAc)_2)_2O$ ,  $Ti(OiPr)_2(MeSO_3)_2$ ,  $Ti(OiPr)_2(P(OBu)_2O)_2$ ,  $Zr(acac)_4$ ,  $Hf(acac)_4$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Co(acac)_2$ ,  $Ni(acac)_2$ , 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트인, [17] ~ [21] 중 어느 한 항에 기재된 사용.

[0136] [화학식 15]



[0137]

[0138] [화학식 16]



[0139]

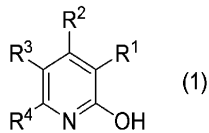
[0140]

[0141] 제 4 ~ 13 쪽 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 포함하는 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매 존재하, 블록 이소시아네이트 화합물을 가열하는, 블록 이소시아네이트 화합물의 경화 방법으로서, 상기 블록 이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 화합물인, 방법.

[0142]

식 (1) :

[0143] [화학식 17]

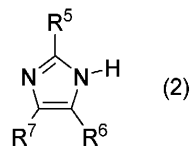


[0144]

[0145] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0146] 식 (2) :

[0147] [화학식 18]



[0148]

[0149] (식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0150] [24]

[0151] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족 또는 제 6 족의 금속인, [23] 에 기재된 방법.

[0152] [25]

[0153] 제 4 ~ 13 족의 금속이 제 4 족의 티탄 또는 제 6 족의 몰리브덴인, [23] 또는 [24] 에 기재된 방법.

[0154] [26]

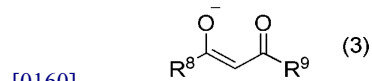
[0155] 상기 금속 착물 화합물이,  $\beta$ -디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자 및 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [23] ~ [25] 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0156] [27]

[0157] 상기 금속 착물 화합물이, 하기 식 (3) 으로 나타내는  $\beta$ -디케토나토 배위자, 하기 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 하기 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 하기 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 하기 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 배위자를 갖는 금속 착물 화합물인, [23] ~ [26] 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0158] 식 (3) :

[0159] [화학식 19]



[0161] (식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a<sub>3</sub> 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a<sub>3</sub> 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a<sub>3</sub> 은 1 이다. R<sup>e</sup> 및 R<sup>f</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0162] 식 (4) :



[0164] (R<sup>10</sup> 은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0165] 식 (5) :



[0167] (R<sup>11</sup> 은 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

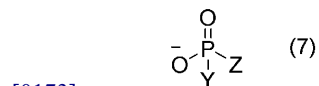
[0168] 식 (6) :



[0170] (R<sup>12</sup> 는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0171] 식 (7) :

[0172] [화학식 20]



[0174] (식 중, Y 는 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 또는 OR<sup>13</sup>, Z 는 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 또는 OR<sup>14</sup> 이다. R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

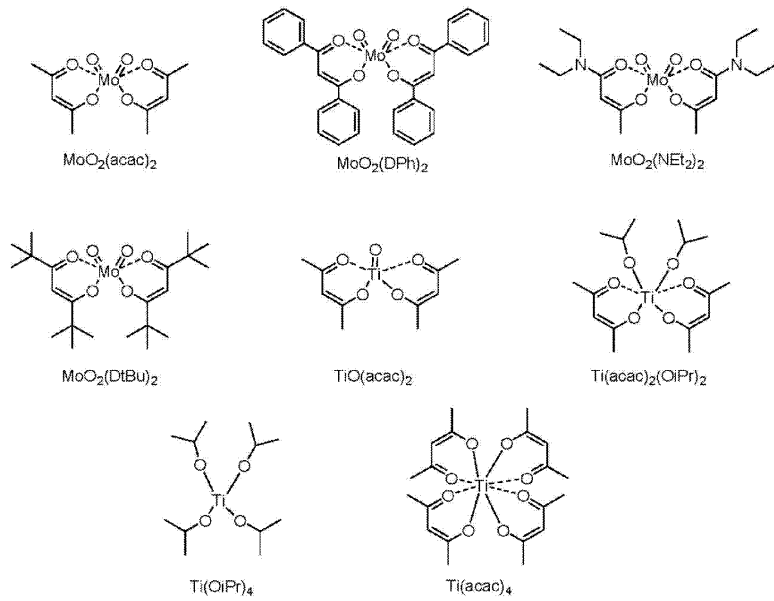
[0175] [28]

[0176] 금속 착물 화합물이 MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>, TiO(acac)<sub>2</sub>, Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Ti(acac)<sub>4</sub>, (Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Zr(acac)<sub>4</sub>, Hf(acac)<sub>4</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술폰산티탄

화합물, 티탄에탄올아미네이트인, [23] ~ [27] 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0177]

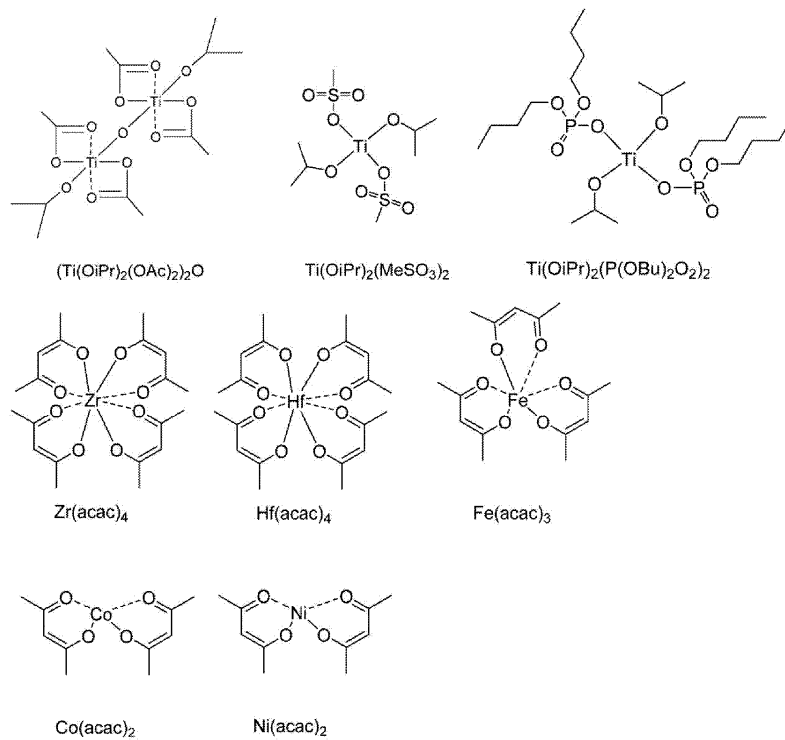
[화학식 21]



[0178]

[0179]

[화학식 22]



[0180]

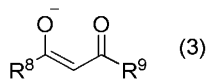
### 발명의 효과

[0181]

본 발명에 의하면, 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물로 블록된 블록 이소시아네이트의 저온 경화성이 우수한 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 제공할 수 있다. 또한 그 블록 이소시아네이트 화합물과 그 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매를 함유하는, 저온 경화성이 우수한 경화성 조성물, 경화물을 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0182] <제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물>
- [0183] 본 발명에 있어서, 금속 착물 화합물은 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속과 배위자를 포함한다.
- [0184] 제 4 ~ 13 족의 금속으로는, 이하를 들 수 있고, 바람직하게는 제 4 족, 제 6 족, 제 8 ~ 10 족의 금속, 보다 바람직하게는 제 4 족 또는 제 6 족의 금속이다.
- [0185] 제 4 족 : Ti, Zr, Hf
- [0186] 제 5 족 : V, Nb, Ta
- [0187] 제 6 족 : Cr, Mo, W
- [0188] 제 7 족 : Mn, Tc
- [0189] 제 8 족 : Fe, Ru, Os
- [0190] 제 9 족 : Co, Rh, Ir
- [0191] 제 10 족 : Ni, Pd, Pt
- [0192] 제 11 족 : Cu, Ag, Au
- [0193] 제 12 족 : Zn, Cd, Hg
- [0194] 제 13 족 : Ga, In, Tl
- [0195] 바람직한 금속은, Mo, Ti, Zr, Hf, Cr, W, Fe, Co, Ni 를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 Mo, Ti, Zr, Hf, 더욱 바람직하게는 Mo, Ti 를 들 수 있다.
- [0196] 배위자로는, β-디케토나토 배위자, 알콕시드 배위자, 카르복실레이트 배위자, 술포네이트 배위자, 포스페이트 배위자 등을 들 수 있고, 이들 배위자 중 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 금속 착물 화합물은 이들 중 적어도 1 종의 배위자를 포함하고 있는 경우에, 또 다른 1 종 이상의 배위자를 포함하고 있어도 된다.
- [0197] β-디케토나토 배위자로는, 하기 식 (3) 으로 나타내는 배위자를 들 수 있다.
- [0198] 식 (3) :
- [0199] [화학식 23]



- [0200]
- [0201] (식 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup> 은 산소 원자 또는 질소 원자이다. a<sub>3</sub> 은 0 또는 1 이며, X<sup>3</sup> 이 산소 원자인 경우 a<sub>3</sub> 은 0, X<sup>3</sup> 이 질소 원자인 경우 a<sub>3</sub> 은 1 이다. R<sup>e</sup> 및 R<sup>f</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기) 를 나타낸다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)
- [0202] 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자로서, 구체적으로는, 아세틸아세토나토(acac), 1,3-디페닐-1,3-프로판디오나토, 1-디에틸아미노-3-메틸-1,3-프로판디오나토, 1,3-디-t-부틸-1,3-프로판디오나토, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-헵탄디오나토, 트리플루오로아세틸아세토나토, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나토, 2,4-헥산디오나토, 3,5-헵탄디오나토, 2-메틸-3,5-헥산디오나토, 6-메틸-2,4-헵탄디오나토, 2,6-디메틸-3,5-헵탄디오나토, 2,2-디메틸-3,5-헥산디오나토, 에틸아세토아세타토, N,N-디에틸-3-옥소부탄아미네이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 아세틸아세토나토(acac), 1,3-디페닐-1,3-프로판디오나토, 1,3-디-t-부틸-1,3-프로판디오나토이다.
- [0203] 본 명세서에 있어서, 알콕시드 배위자로는, 알코올 화합물 및 페놀류의 분자 중에 포함되는 1 또는 2 이상의 하이드록시기로부터 1 또는 2 이상의 프로톤이 제외된 것을 가리킨다. 알콕시드 배위자로서 바람직하게는, 하

기 식 (4) 로 나타내는 배위자를 들 수 있다.

[0204] 식 (4) :

[0205]  $R^{10}O^-$  (4)

[0206] ( $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0207] 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자로는,  $CH_3(CH_2)_{m1}O^-$  ( $m1 = 0 \sim 19$  의 정수),  $HO-(CH_2)_{m2}O^-$  ( $m2 = 1 \sim 20$  의 정수), 페녹시드류 등을 들 수 있고, 바람직하게는,  $CH_3(CH_2)_{m1}O^-$  ( $m1 = 0 \sim 10$  의 정수),  $HO-(CH_2)_{m2}O^-$  ( $m2 = 1 \sim 10$  의 정수),  $(C_6H_5)O^-$  를 들 수 있다. 알콕시드 배위자로서, 보다 구체적으로는, 2-하이드록시에톡시드, sec-부톡시드, t-부톡시드, 이소프로폭시드, 메톡시드, 에톡시드, 프로폭시드, 부톡시드, 페녹시드, 에탄올아미네이트, 옥틸렌글리콜레이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 t-부톡시드, 이소프로폭시드, 페녹시드이다.

[0208]  $HO-(CH_2)_{m2}O^-$  ( $m2 = 1 \sim 20$  의 정수) 의 식으로 나타내는 하이드록시기를 갖는 알콕시드 배위자는, 하이드록시기로부터 프로톤이 해리되어 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 를 복수 갖는  $O^--(CH_2)_{m2}O^-$  ( $m2 = 1 \sim 20$  의 정수) 와 같은 구조를 취할 수도 있다.

[0209] 카르복실레이트 배위자로는, 하기 식 (5) 로 나타내는 배위자를 들 수 있다.

[0210] 식 (5) :

[0211]  $R^{11}COO^-$  (5)

[0212] ( $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0213] 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자로는,  $CH_3(CH_2)_{m3}COO^-$  ( $m3 = 0 \sim 19$  의 정수),  $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{m4}COO^-$  ( $m4 = 0 \sim 17$  의 정수),  $CF_3(CF_2)_{m4a}COO^-$  ( $m4a = 0 \sim 19$  의 정수) 를 들 수 있고, 바람직하게는,  $CH_3(CH_2)_{m3}COO^-$  ( $m3 = 0 \sim 10$  의 정수),  $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{m4}COO^-$  ( $m4 = 0 \sim 10$  의 정수),  $CF_3(CF_2)_{m4a}COO^-$  ( $m4a = 0 \sim 10$  의 정수) 등을 들 수 있다. 카르복실레이트 배위자로서, 구체적으로는 아세테이트, 프로피오네이트, 부타네이트, 2-에틸헥사노에이트, 옥타노에이트, 트리플루오로아세테이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 아세테이트, 프로피오네이트, 2-에틸헥사노에이트, 트리플루오로아세테이트이다.

[0214] 술포네이트 배위자로는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 배위자를 들 수 있다.

[0215] 식 (6) :

[0216]  $R^{12}SO_3^-$  (6)

[0217] ( $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0218] 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자로는,  $CH_3(CH_2)_{m5}SO_3^-$  ( $m5 = 0 \sim 19$  의 정수),  $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{m6}SO_3^-$  ( $m6 = 0 \sim 17$  의 정수), 트리플루오로메탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 메틸벤젠술포네이트 등을 들 수 있고, 바람직한 술포네이트 배위자로는,  $CH_3(CH_2)_{m5}SO_3^-$  ( $m5 = 0 \sim 10$  의 정수),  $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{m6}SO_3^-$  ( $m6 = 0 \sim 10$  의 정수), 트리플루오로메탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트 등을 들 수 있다. 술포네이트 배위자로서,

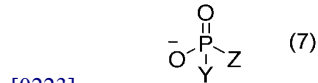
구체적으로는 메틸술포네이트, 에틸술포네이트, 프로필술포네이트, 헥실술포네이트, 옥틸술포네이트, 트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메틸술포네이트, 에틸술포네이트, 프로필술포네이트, 헥실술포네이트, 트리플루오로메탄술포네이트이다.

[0219] 본 명세서에 있어서 포스페이트 배위자는, 분자 내에 1 개 혹은 2 개의 하이드록시기를 갖는 인산에스테르 또는 인산의 분자 중에 포함되는 하이드록시기로부터 1 또는 2 이상의 프로톤이 제외된 것을 가리킨다.

[0220] 포스페이트 배위자로는, 하기 식 (7) 로 나타내는 배위자를 들 수 있다.

[0221] 식 (7) :

[0222] [화학식 24]



[0224] (식 중, Y 는 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 또는 OR<sup>13</sup>, Z 는 옥시 아니온기 (-O<sup>-</sup> 기) 또는 OR<sup>14</sup> 이다. R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이며, 또한 2 개의 탄소 원자에 결합한다.)

[0225] 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자로는 (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>2</sub>POO<sup>-</sup> (m7 = 0 ~ 19 의 정수), 포스페이트 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 를 들 수 있고, 바람직한 포스페이트 배위자로는, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>2</sub>POO<sup>-</sup> (m7 = 0 ~ 10 의 정수), 포스페이트 등을 들 수 있다.

[0226] 포스페이트 배위자로서, 구체적으로는 포스페이트 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), 디메틸포스페이트, 디에틸포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 포스페이트, 디메틸포스페이트, 디에틸포스페이트, 디부틸포스페이트이다.

[0227] 여기서, Y 및/또는 Z 가 O<sup>-</sup> 인 경우, 프로톤이 부가되어 하이드록시기 (R<sup>13</sup> 및/또는 R<sup>14</sup> 가 수소 원자) 가 되는 경우가 있다.

[0228] 식 (3) 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기 또는 -X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub> 기 (X<sup>3</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, a3 은 상기에 정의되는 바와 같다.) 를 나타낸다.

[0229] 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기로서 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이다.

[0230] 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기의 바람직한 1 개의 양태로는, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이며, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기이며, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.

- [0231] 식 (3) 중,  $R^g$ ,  $R^h$  가,  $-X^3R^e(R^f)_{a3}$  기인 경우,  $X^3$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a3$  은 0 또는 1 이며,  $X^3$  이 산소 원자인 경우  $a3$  은 0,  $X^3$  이 질소 원자인 경우  $a3$  은 1 이다.
- [0232]  $R^e$  및  $R^f$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0233] 바람직한 1 개의 양태로는,  $R^e$  및  $R^f$  는, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이며, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.
- [0234]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 벤질기, 페닐기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 벤질기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기이다.
- [0235]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기이다.
- [0236]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.
- [0237]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.
- [0238]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -NH-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.
- [0239]  $R^e$ ,  $R^f$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로겐 원자를 포함하는 경우, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다.

- [0240] 식 (3) 중,  $R^8, R^9$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 벤질기, 페닐기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 벤질기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기이다.
- [0241]  $R^8, R^9$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기이고, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기이다.
- [0242]  $R^8, R^9$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.
- [0243]  $R^8, R^9$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.
- [0244]  $R^8, R^9$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -NH-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.
- [0245]  $R^8, R^9$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0246] 식 (4) 중,  $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이다.
- [0247] 이 때, 바람직한 1 개의 양태로는,  $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이다. 바람직하게는,  $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 할로젠 원자, 헤테로 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자,

할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기이다. 보다 바람직하게는,  $R^{10}$  은 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.

[0248] 식 (4) 중,  $R^{10}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 톨릴기, 알릴기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기이고, 더욱 바람직하게는 이소프로필기이다.

[0249]  $R^{10}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기이고, 더욱 바람직하게는 이소프로필기이다.

[0250]  $R^{10}$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기를 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.

[0251]  $R^{10}$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-테트라데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.

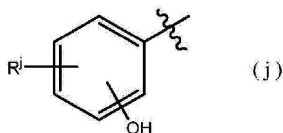
[0252]  $R^{10}$  으로 나타내는, 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어,  $-O-$ ,  $-N<$ ,  $-NH-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$  등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0253]  $R^{10}$  으로 나타내는, 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0254]  $R^{10}$  으로 나타내는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 20 의  $\omega$ -하이드록시아릴기, 탄소수 1 ~ 20 의  $\omega$ -하이드록시아릴알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 하이드록시아릴기 등을 들 수 있다.

[0255] 탄소수 6 ~ 20 의 하이드록시아릴기로는, 바람직하게는 하기 식 (j) 로 나타내는 하이드록시아릴기를 들 수 있다.

[0256] [화학식 25]



[0257]

[0258] (식 중,  $R^i$  는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기 또는 수소 원자이다.)

[0259]  $R^i$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 8 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있다.

[0260]  $R^{10}$  으로 나타내는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기 및 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가 하이드록시기를 갖는 경우, 하이드록시기를 갖는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기의 일부 또는 모든 하이드록시기의 프로톤이 해리된 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 를 형성하고 있어도 된다. 이 경우, 일부 또는 모든 옥시 아니온기 ( $-O^-$  기) 가 금속 착물 화합물의 금속 원자에 결합되어 있어도 된다.

[0261] 식 (5) 중,  $R^{11}$  은 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이다. 이 때, 바람직한 하나의 양태로는,  $R^{11}$  은, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이며, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.

[0262]  $R^{11}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 톨릴기, 알릴기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기이다.

[0263]  $R^{11}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기이다.

[0264]  $R^{11}$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기를 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.

- [0265]  $R^{11}$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.
- [0266]  $R^{11}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -NH-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.
- [0267]  $R^{11}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0268] 식 (6) 중,  $R^{12}$  는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이다.
- [0269] 이 때, 바람직한 1 개의 양태로는,  $R^{12}$  는, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이다. 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기이다. 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 6 의 아릴기이다.
- [0270] 식 (6) 중,  $R^{12}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기, p-도데실벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 톨릴기, 알릴기, p-도데실벤질기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, p-도데실벤질기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, p-도데실벤질기이다.
- [0271]  $R^{12}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.
- [0272]  $R^{12}$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기를 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.
- [0273]  $R^{12}$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-

도데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.

[0274]  $R^{12}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -NH-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0275]  $R^{12}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0276] 식 (7) 중,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기이다.

[0277] 이 때, 바람직한 하나의 양태로는,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이다. 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 헤테로 원자 혹은 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 혹은 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 아르알킬기이다. 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.

[0278]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 톨릴기, 알릴기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는 부틸기이다.

[0279]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기이고, 더욱 바람직하게는 부틸기이다.

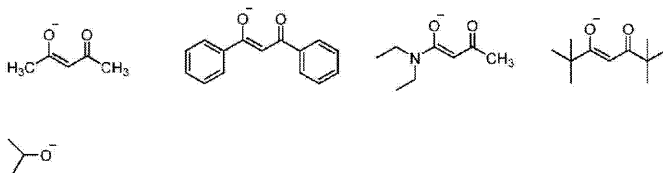
[0280]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.

[0281]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.

[0282]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -NH-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0283] 배위자로는, 바람직하게는 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자, 식 (5) 로 나타내는 카르복실레이트 배위자, 식 (6) 으로 나타내는 술포네이트 배위자, 식 (7) 로 나타내는 포스페이트 배위자이고, 보다 바람직한 배위자는, 식 (3) 으로 나타내는 β-디케토나토 배위자, 식 (4) 로 나타내는 알콕시드 배위자이다. 더욱 바람직한 배위자로는, 하기의 배위자를 들 수 있다.

[0284] [화학식 26]



[0285] 본 발명의 금속 착물 화합물은, 상기 이외의 배위자가 추가로 배위되어도 된다. 이러한 상기 이외의 배위자로는, 카르벤 배위자, 포스핀 배위자, 피리딘 배위자 등을 들 수 있다.

[0287] 본 발명의 금속 착물 화합물은, 시판되는 것이어도 되고 공지된 방법에 의해 제조한 것이어도 되고, 예를 들어 하기에 나타내는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0288] 제 4 ~ 13 족의 금속 화합물과, 상기 배위자 또는/및 상기 배위자의 프로톤화 화합물을 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 아세트니트릴, 톨루엔, 자일렌 등에서 선택되는 적어도 1 종의 용매의 존재하에서, 0 ~ 100 °C 정도의 온도하에, 1 ~ 24 시간 정도 혼합 및 교반함으로써 얻을 수 있다.

[0289] 제 4 ~ 13 족의 금속 화합물 1 몰에 대하여, 배위자를 바람직하게는 1 ~ 8 몰 정도 사용할 수 있다.

[0290] 제 4 ~ 13 족의 금속 화합물로는, 제 4 ~ 13 족의 금속의 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 수산화물, 산화물, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 황산염 등을 들 수 있다.

[0291] 필요에 따라, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 반응에 영향을 주지 않는 불활성 가스 분위기하에서 반응시켜도 된다.

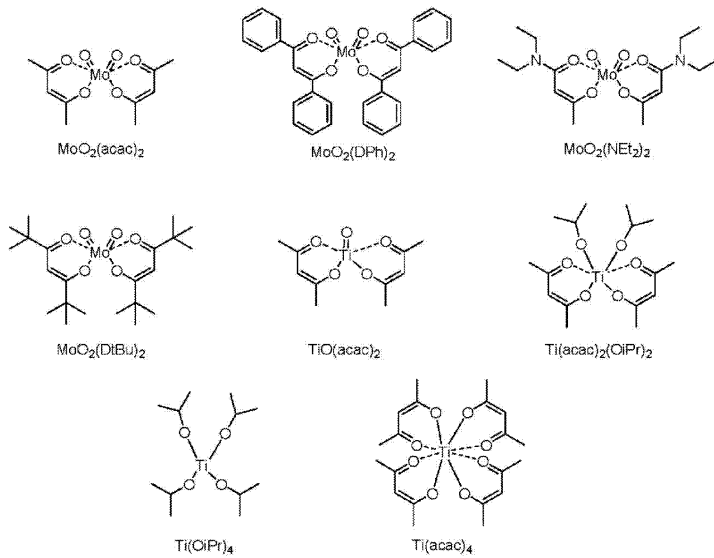
[0292] 반응 종료 후에는, 반응액을 농축, 분액 또는 여과 등에 의해 용매를 제거함으로써, 금속 착물 화합물을 얻을 수 있고, 필요에 따라 재결정이나 칼럼 분취 등의 정제를 해도 된다. 또한 반응액으로부터 용매를 제거하지 않고, 그대로 경화성 조성물에 배합해도 된다.

[0293] 본 발명의 금속 화합물은, 구체적으로는, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>, TiO(acac)<sub>2</sub>, Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Ti(acac)<sub>4</sub>, (Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Zr(acac)<sub>4</sub>, Hf(acac)<sub>4</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 도데실벤젠술포산티탄 화합물, 티탄에탄올아미네이트 등을 들 수 있다.

[0294] 바람직한 금속 착물 화합물은, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>, TiO(acac)<sub>2</sub>, Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Ti(acac)<sub>4</sub>, (Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 이다.

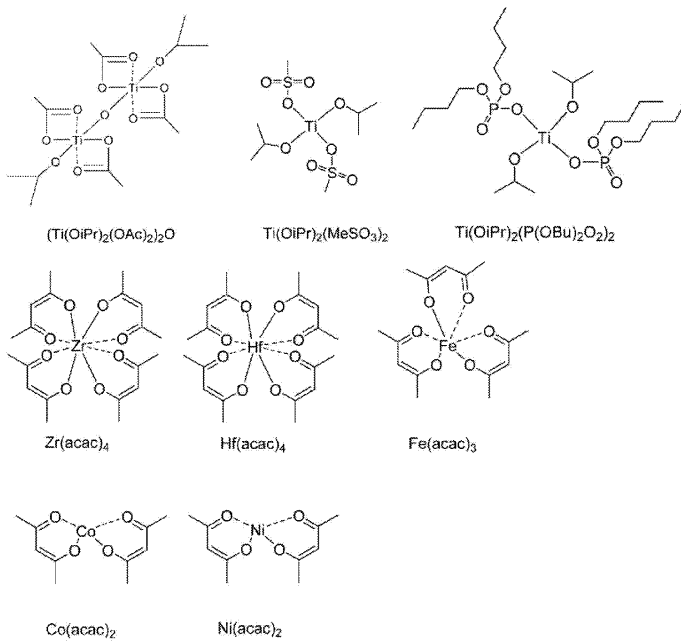
보다 바람직하게는,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{NEt}_2)_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ ,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$  이다.

[0295] [화학식 27]



[0296]

[0297] [화학식 28]



[0298]

[0299] 본 발명의 금속 착물 화합물은, 하기의 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0300] <블록 이소시아네이트 화합물>

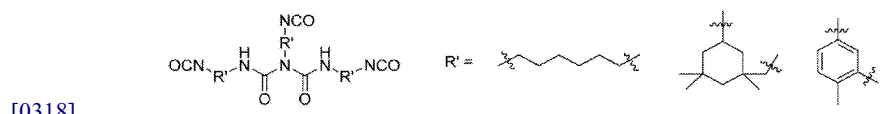
[0301] 블록 이소시아네이트 화합물이란, 이소시아네이트 화합물 중의 이소시아네이트기를 블록체에 의해 블록한 구조를 갖는 화합물을 가리킨다.

[0302] 본 명세서에 있어서, 이소시아네이트 화합물로는, 이하의 (i) ~ (v) 의 이소시아네이트를 들 수 있다.

[0303] (i) 지방족 폴리이소시아네이트,

[0304] (ii) 지환식 폴리이소시아네이트,

- [0305] (iii) 방향족 폴리이소시아네이트,
- [0306] (iv) 방향 지방족 폴리이소시아네이트,
- [0307] (v) 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 형성된 변성 이소시아네이트.
- [0308] 바람직하게는 (i) 지방족 폴리이소시아네이트, (ii) 지환식 폴리이소시아네이트, 및 (v) 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 방향 지방족 폴리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 형성된 변성 이소시아네이트이다.
- [0309] 이들 이소시아네이트 화합물은 단독이어도 되고, 2 종 이상이 혼합된 것이어도 된다.
- [0310] 지방족 폴리이소시아네이트로는, 예를 들어, 1,4-테트라메틸렌다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 다이머산 다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0311] 지환식 폴리이소시아네이트로는, 예를 들어, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 3-이소시아나토메틸-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론다이소시아네이트), 비스-(4-이소시아나토시클로헥실)메탄, 노르보르난다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0312] 방향족 폴리이소시아네이트로는, 예를 들어, 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 조제 (粗製) 디페닐메탄다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아나토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아나토디페닐메탄, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0313] 방향 지방족 폴리이소시아네이트로는, 예를 들어, 1,3-자일릴렌다이소시아네이트, 1,4-자일릴렌다이소시아네이트, α, α, α', α'-테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0314] 변성 폴리이소시아네이트로는, 예를 들어, 상기 폴리이소시아네이트 화합물과 활성 수소기를 갖는 화합물의 반응에 의한 이소시아네이트기 말단 화합물이나 폴리이소시아네이트 화합물 또는/및 그 이소시아네이트기 말단 화합물의 반응물 (예를 들어, 어덕트형 폴리이소시아네이트나, 알로파네이트화 반응, 카르보다이미드화 반응, 우레트디온화 반응, 이소시아누레이트화 반응, 우레톤이민화 반응, 뷰렛화 반응 등에 의한 이소시아네이트 변성체 등) 을 들 수 있고, 어덕트형 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트화 반응에 의해 변성된 폴리이소시아네이트, 뷰렛화 반응으로 변성된 폴리이소시아네이트 (뷰렛 결합을 갖는 폴리이소시아네이트) 가 바람직하다.
- [0315] 뷰렛 결합을 갖는 폴리이소시아네이트는, 물, tert-부탄올, 우레아 등의 이른바 뷰렛화제와 폴리이소시아네이트를, 뷰렛화제/폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기의 몰비가 약 1/2 ~ 약 1/100 로 반응시킨 후, 미반응 폴리이소시아네이트를 제거 정제하여 얻어진다. 이소시아누레이트 결합을 갖는 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 촉매 등에 의해 고리형 3 량화 반응을 실시하고, 전화율이 약 5 ~ 약 80 질량% 가 되었을 때에 반응을 정지시키고, 미반응 폴리이소시아네이트를 제거 정제하여 얻어진다. 이 때, 1 ~ 6 개의 알코올 화합물을 병용할 수 있다.
- [0316] 뷰렛 결합을 갖는 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 하기에 나타내는 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트 (HDI) 의 뷰렛 변성체, 이소포론다이소시아네이트 (IPDI) 의 뷰렛 변성체, 톨루엔다이소시아네이트 (TDI) 의 뷰렛 변성체를 들 수 있고, 시판되고 있는 제품으로는, 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조의 테스모듀어 N75, 테스모듀어 N100, 테스모듀어 N3200 이나 아사히 화학 주식회사 제조의 듀라네이트 24A-100, 듀라네이트 22A-75P, 듀라네이트 21S-75E 등을 들 수 있다.
- [0317] [화학식 29]



[0319] 이소시아누레이트 결합을 갖는 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 촉매 등에 의해 고리형 3 량화 반응을 실시하고, 전화율이 약 5 ~ 약 80 질량% 가 되었을 때에 반응을 정지시키고, 미반응 폴리이소시아네이트를 제거 정

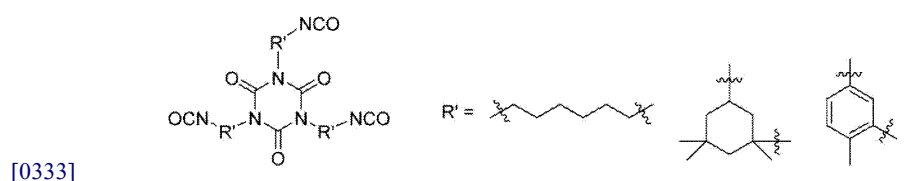
제하여 얻어진다. 이 때, 1 ~ 6 가의 알코올 화합물을 병용할 수 있다.

- [0320] 상기 이소시아누레이트화 반응의 촉매로는, 일반적으로 염기성을 갖는 것이 바람직하다. 상기 촉매의 예로는,
- [0321] (1) 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄 등의 테트라알킬암모늄의 하이드록사이드나, 예를 들어, 아세트산, 카프르산 등의 유기 약산염,
- [0322] (2) 트리메틸하이드록시프로필암모늄, 트리메틸하이드록시에틸암모늄, 트리에틸하이드록시프로필암모늄, 트리에틸하이드록시에틸암모늄 등의 하이드록시알킬암모늄의 하이드록사이드나, 예를 들어 아세트산, 카프르산 등의 유기 약산염,
- [0323] (3) 알킬카르복실산의 예를 들어 주석, 아연, 납 등의 알킬 금속염,
- [0324] (4) 나트륨, 칼륨 등의 금속 알코올레이트,
- [0325] (5) 헥사메틸디실라잔 등의 아미노실릴기 함유 화합물,
- [0326] (6) 만나히 염기류,
- [0327] (7) 제 3 급 아민류와 에폭시 화합물의 병용,
- [0328] (8) 트리부틸포스핀 등의 인계 화합물
- [0329] 등을 들 수 있고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0330] 이소시아누레이트화 반응의 촉매가 경화물 또는 경화 물성에 악영향을 미칠 가능성이 있는 경우에는, 그 촉매를 산성 화합물 등으로 중화해도 된다. 상기 산성 화합물로는, 예를 들어, 염산, 아인산, 인산 등의 무기산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산, p-톨루엔술폰산메틸에스테르, p-톨루엔술폰산에틸에스테르 등의 술폰산 또는 그 유도체, 인산에틸, 인산디에틸, 인산이소프로필, 인산다이소프로필, 인산부틸, 인산디부틸, 인산 2-에틸헥실, 인산디(2-에틸헥실), 인산이소데실, 인산다이소데실, 올레일 애시드 포스페이트, 테트라코실 애시드 포스페이트, 에틸글리콜 애시드 포스페이트, 피로인산부틸, 아인산부틸 등이 있고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

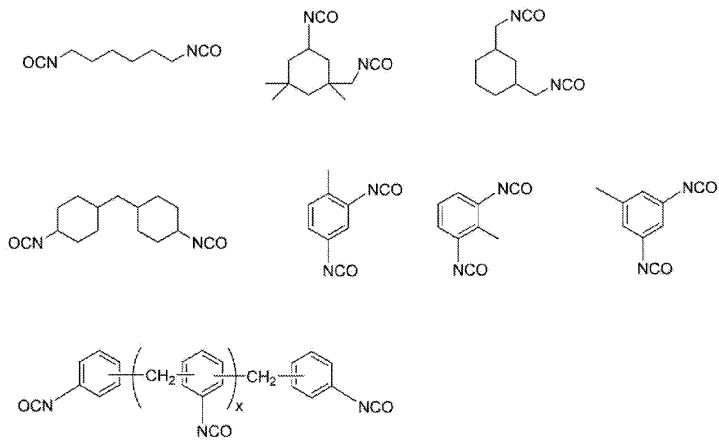
[0331] 이소시아누레이트 결합을 갖는 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 하기에 나타내는 HDI 의 이소시아누레이트 변성체, IPDI 의 이소시아누레이트 변성체, TDI 의 이소시아누레이트 변성체를 들 수 있고, 시판되고 있는 제품으로는, 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조의 스미듀어 N3300, 데스모듀어 3900, 데스모듀어 Z4470BA, 데스모듀어 XP2763, 데스모듀어 IL1351BA, 데스모듀어 HLBA 나 아사히 화학 주식회사 제조의 듀라네이트 TPA-100, 듀라네이트 MFA-75B, 듀라네이트 TUL-100, 듀라네이트 TSA-100 등을 들 수 있다.

[0332] [화학식 30]



[0333] 이하에 이소시아네이트 화합물의 구체예를 나타낸다. 단, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

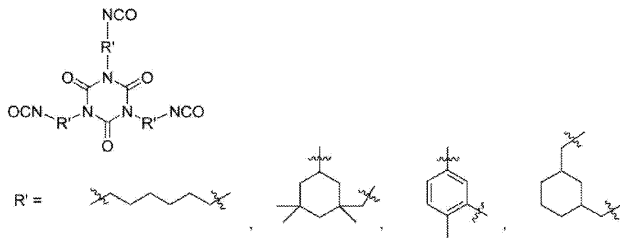
[0335] [화학식 31]



[0336]

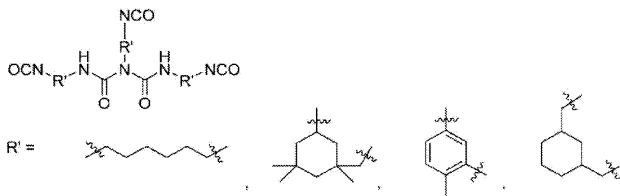
[0337] (식 중, x 는 1 이상 20 이하의 정수이다.)

[0338] [화학식 32]



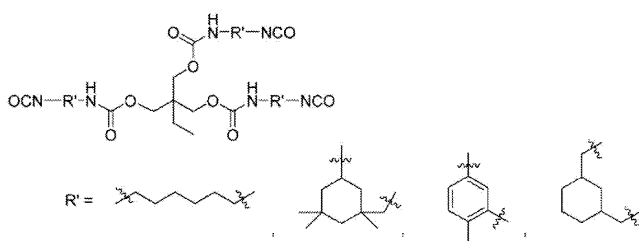
[0339]

[0340] [화학식 33]



[0341]

[0342] [화학식 34]

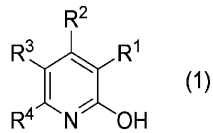


[0343]

[0344] 이소시아네이트 화합물을 블록하는 블록제는, 하기 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물이 바람직하다.

[0345] 식 (1) :

[0346] [화학식 35]

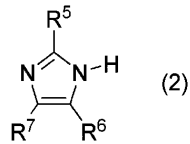


[0347]

[0348] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^4$  는 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기 ( $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 혹은 할로겐 원자를 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0349] 식 (2) :

[0350] [화학식 36]



[0351]

[0352] (식 중,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  은 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기 ( $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다.) 를 나타낸다. 또,  $R^6$  과  $R^7$  은 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.)

[0353]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  에 있어서 「헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」의 탄화수소기로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, 부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로헥실기 등의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

[0354]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0355]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로겐 원자를 포함하는 경우, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어

도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0356]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  또는  $R^4$  가 할로젠 원자인 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0357] 식 (1) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  또는  $R^4$  가,  $-X^1R^a(R^b)_{a1}$  기인 경우,  $X^1$  은 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a1$  은 0 또는 1 이며,  $X^1$  이 산소 원자인 경우  $a1$  은 0,  $X^1$  이 질소 원자인 경우  $a1$  은 1 이다.

[0358]  $R^a$  및  $R^b$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타낸다. 이 때, 바람직한 하나의 양태로는,  $R^a$  및  $R^b$  는, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이다. 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.

[0359]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 벤질기, 페닐기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 벤질기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기이다.

[0360]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기이다.

[0361]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.

[0362]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-테트라데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.

[0363]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

- [0364]  $R^a$ ,  $R^b$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로젠 원자를 포함하는 경우, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0365]  $R^1$  과  $R^2$  및/또는  $R^2$  와  $R^3$  및/또는  $R^3$  과  $R^4$  는 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 고리 구조를 형성하는 경우, 당해 고리 구조 중에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 가지고 있어도 된다. 고리 구조가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자로 치환되어 있는 경우, 예를 들어  $-O-$ ,  $-N<$ ,  $-N=$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$  등의 기 중 적어도 1 종을 가질 수 있다.
- [0366] 이와 같은 고리 구조로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 벤젠, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디엔, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥산, 치환기를 가지고 있어도 되는 피롤, 치환기를 가지고 있어도 되는 티오펜, 치환기를 가지고 있어도 되는 푸란, 치환기를 가지고 있어도 되는 이미다졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 옥사졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 티아졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 티오펜디옥사이드, 치환기를 가지고 있어도 되는 피리딘 등의 구조를 들 수 있고, 이들이, 식 (1) 중의 피리딘 고리와 축환된 구조를 취한다.
- [0367] 이들 고리 구조가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는 1 ~ 5 개, 바람직하게는 1 ~ 3 개, 보다 바람직하게는 1 또는 2 개로 할 수 있다.
- [0368] 치환기의 예로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 디메틸아미노기 등의 디알킬아미노기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 페녹시기, 나프틸옥시기 등의 아릴옥시기, 벤질옥시기, 나프틸메톡시기 등의 아르알킬옥시기, 알킬카르보닐(알킬)아미노기, 트리플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기, 니트로기, 시아노기, 술폰기 등을 들 수 있다.
- [0369] 상기 디알킬아미노기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐(알킬)아미노기, 할로젠화 알킬기의 알킬 부분으로는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 1-에틸펜틸, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실 등의 직사슬형 또는 분기사슬형의 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 들 수 있다. 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 탄소수 1 또는 2 이다.
- [0370] 상기 아릴옥시기의 아릴 부분으로는, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기를 들 수 있다. 아릴 부분으로서 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0371] 상기 아르알킬옥시기의 아르알킬 부분으로는, 예를 들어, 탄소수 7 ~ 14 의 아르알킬기를 들 수 있다. 아르알킬 부분으로서 구체적으로는, 예를 들어 벤질기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0372] 식 (1) 의 함질소 화합물의 구체예로는, 2-하이드록시피리딘, 3-메틸-2-하이드록시피리딘, 4-메틸-2-하이드록시피리딘, 5-메틸-2-하이드록시피리딘, 6-메틸-2-하이드록시피리딘, 3-클로로-2-하이드록시피리딘, 4-클로로-2-하이드록시피리딘, 5-클로로-2-하이드록시피리딘, 6-클로로-2-하이드록시피리딘, 2-퀴놀리놀을 들 수 있고, 바람직하게는 2-하이드록시피리딘, 5-메틸-2-하이드록시피리딘, 5-클로로-2-하이드록시피리딘이다.
- [0373] 식 (2) 중,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$  에 있어서, 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기의 탄화수소기로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, 부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로헥실기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 벤질기 등의 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0374]  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어,  $-O-$ ,  $-N<$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$  등 중 적어도 1 종의 기를

갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

- [0375]  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  로 나타내는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로겐 원자를 포함하는 경우, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0376]  $R^5$ ,  $R^6$  또는  $R^7$  이 할로겐 원자인 경우, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0377] 식 (2) 중,  $R^5$ ,  $R^6$  또는  $R^7$  이,  $-X^2R^c(R^d)_{a2}$  기인 경우,  $X^2$  는 산소 원자 또는 질소 원자이다.  $a2$  는 0 또는 1 이며,  $X^2$  가 산소 원자인 경우  $a2$  는 0,  $X^2$  가 질소 원자인 경우  $a2$  는 1 이다.  $R^c$  및  $R^d$  는, 동일 또는 상이하고, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함해도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0378] 이 때, 바람직한 하나의 양태로는,  $R^c$  및  $R^d$  는, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기이다. 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 10 의 아르알킬기, 보다 바람직하게는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 가지고 있어도 되는 탄소수 6 의 아릴기이다.
- [0379]  $R^c$ ,  $R^d$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페넨틸기, 톨릴기, 알릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 벤질기, 페닐기이고, 보다 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 벤질기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기이다.
- [0380]  $R^c$ ,  $R^d$  에 있어서 「탄소수 1 ~ 20 의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기이다.
- [0381]  $R^c$ ,  $R^d$  에 있어서 「탄소수 6 ~ 20 의 아릴기」로는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 톨릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기이다.
- [0382]  $R^c$ ,  $R^d$  에 있어서 「탄소수 7 ~ 20 의 아르알킬기」로는, 벤질기, p-메틸벤질기, p-옥틸벤질기, p-데실벤질기, p-도데실벤질기, p-테트라데실벤질기, p-페닐벤질기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤질기, p-메틸벤질기이다.
- [0383]  $R^c$ ,  $R^d$  에 있어서 헤테로 원자 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 헤테로 원자를 포함하는 경우, 헤테로 원자로는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 들 수 있고, 헤테로 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의

헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 탄화수소기가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 포함하는 경우, 탄화수소기는 예를 들어, -O-, -N<, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등 중 적어도 1 종의 기를 갖고, 탄화수소 사슬이 이들 기에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0384] R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> 에 있어서 헤테로 원자 혹은 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기가, 할로겐 원자를 포함하는 경우, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자의 수는, 바람직하게는 1 ~ 5 개, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 개, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 개이다. 또, 탄화수소기는, 1 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되고, 2 종 또는 3 종의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0385] R<sup>6</sup> 과 R<sup>7</sup> 은, 그것들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나가 되어 고리 구조를 형성해도 된다. 고리 구조를 형성하는 경우, 당해 고리 구조 중에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자를 가지고 있어도 된다. 고리 구조가, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등 중 적어도 1 종의 헤테로 원자로 치환되어 있는 경우, 예를 들어 -O-, -N<, -N=, -S-, -SO<sub>2</sub>- 등의 기 중 적어도 1 종을 가질 수 있다.

[0386] 이와 같은 고리 구조로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 벤젠, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디엔, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥산, 치환기를 가지고 있어도 되는 피롤, 치환기를 가지고 있어도 되는 티오펜, 치환기를 가지고 있어도 되는 푸란, 치환기를 가지고 있어도 되는 이미다졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 옥사졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 티아졸, 치환기를 가지고 있어도 되는 티오펜디옥사이드, 치환기를 가지고 있어도 되는 피리딘 등의 구조를 들 수 있고, 이들이, 식 (2) 중의 이미다졸 고리와 축환된 구조를 취한다.

[0387] 이들 고리 구조가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는 1 ~ 5 개, 바람직하게는 1 ~ 3 개, 보다 바람직하게는 1 또는 2 개로 할 수 있다.

[0388] 치환기의 예로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 디메틸아미노기 등의 디알킬아미노기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 페녹시기, 나프틸옥시기 등의 아릴옥시기, 벤질옥시기, 나프틸메톡시기 등의 아르알킬옥시기, 알킬카르보닐(알킬)아미노기, 트리플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기, 니트로기, 시아노기, 술폰닐기 등을 들 수 있다.

[0389] 상기 디알킬아미노기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐(알킬)아미노기, 할로젠화 알킬기의 알킬 부분으로는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 1-에틸펜틸, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실 등의 직사슬형 또는 분기사슬형의 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 들 수 있다. 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 탄소수 1 또는 2 이다.

[0390] 상기 아릴옥시기의 아릴 부분으로는, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기를 들 수 있다. 아릴 부분으로서 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 상기 아르알킬옥시기의 아르알킬 부분으로는, 예를 들어, 탄소수 7 ~ 14 의 아르알킬기를 들 수 있다. 아르알킬 부분으로서 구체적으로는, 예를 들어 벤질기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0391] 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물의 구체예로는, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4,5-디메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-헵틸이미다졸, 2-페닐이미다졸을 들 수 있고, 바람직하게는 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-헵틸이미다졸, 2-페닐이미다졸이다.

[0392] 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물은, 시판되는 것이어도 되고 공지된 방법에 의해 제조한 것이어도 된다. 또한, 예를 들어 하기에 나타내는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0393] 블록 이소시아네이트 화합물은, 필요에 따라 우레탄화 촉매 및 용매의 존재하, 이소시아네이트 화합물과 식 (1) 또는 식 (2) 의 함질소 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0394] 블록 이소시아네이트 화합물의 제조에 있어서의 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물의 사용량으로는, 이소시아네이트 화합물 중의 이소시아네이트기 1 몰에 대하여, 통상 0.8 ~ 10 몰, 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 몰이다.

[0395] 우레탄화 촉매는 사용해도 되고 사용하지 않아도 된다. 우레탄화 촉매를 사용하는 경우, 그 구체예로는, 트

리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 1-메틸이미다졸 등의 3 급 아민 촉매나, 아세트산칼륨, 옥틸산칼륨, 옥틸산 제 1 주석, 디라우르산디부틸 제 2 주석, 옥틸산아연 등의 카르복실산 금속염을 들 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민이다.

[0396] 용매는 사용해도 되고 사용하지 않아도 된다. 용매를 사용하는 경우, 그 구체예로는, 톨루엔, 벤젠, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 메틸시클로hex산, 시클로hex산, hex산, heptan, 옥탄 등의 지방족 또는 지환식 탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 아세트산부틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있고, 바람직하게는 방향족 탄화수소, 케톤류, 에스테르류이고, 특히 바람직하게는 메틸이소부틸케톤, 아세트산부틸, 아세트산에틸이다. 용매는 필요에 따라 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0397] 용매의 사용량은, 이소시아네이트 화합물 1 질량부에 대하여, 통상적으로 50 질량부 이하, 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부이다.

[0398] 반응 온도로는, 통상적으로 -10 ℃ 이상, 바람직하게는 0 ℃ ~ 150 ℃, 보다 바람직하게는 30 ℃ ~ 100 ℃ 이다.

[0399] 필요에 따라, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 반응에 영향을 주지 않는 불활성 가스 분위기하에서 반응시켜도 된다.

[0400] 반응 종료 후에는, 반응액을 농축 또는 여과에 의해 용매나 미반응의 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물을 제거함으로써, 블록 이소시아네이트 화합물을 얻을 수 있고, 필요에 따라 재결정이나 칼럼 분취 등의 정제를 해도 된다.

[0401] <경화성 조성물>

[0402] 본 발명의 경화성 조성물은, 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물, 및 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기가 식 (1) 또는 식 (2) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물을 포함한다. 또한 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 함유하고 있어도 된다.

[0403] 본 발명에 있어서, 경화성 조성물 중의 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포함하는 금속 착물 화합물은, 이하의 반응을 촉진시키는 것으로 생각된다.

[0404] 1) 이소시아네이트와 물, 습기의 우레아화 반응

[0405] 2) 이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물인 폴리올 등의 우레탄화 반응

[0406] 그 중에서도, 1) 이소시아네이트와 물, 습기의 우레아화의 반응을 촉진시키는 효과가 우수하다.

[0407] 본 발명의 블록 이소시아네이트 화합물을 경화시킬 때, 식 (1) 로 나타내는 함질소 화합물이 해리되지만, 본 발명의 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매는, 해리된 식 (1) 로 나타내는 함질소 화합물에 의한 피독의 영향이 작은 것에서 기인하는 것으로 생각된다.

[0408] 또, 해리된 식 (1) 로 나타내는 함질소 화합물은, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 등과 같은 아민 촉매에 대해서는 산으로서 작용함으로써 염을 형성하여, 아민 촉매의 활성 저하로 이어지고 있는 것으로 생각된다. 한편, 본 발명의 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매는 해리된 식 (1) 로 나타내는 함질소 화합물과 염을 형성하지 않기 때문에, 촉매 활성이 저하되지 않는 것으로 생각된다.

[0409] 이 점에서, 본 발명의 블록 이소시아네이트 화합물 경화용 촉매는, 특히 식 (1) 로 나타내는 함질소 화합물에 의해 블록되어 이루어지는 블록 이소시아네이트 화합물의 경화에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0410] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서는, 필요에 따라, 당해 기술 분야에서 상용되는 공지된 폴리우레탄 제조용 촉매, 첨가제, 안료, 용제 등을 사용할 수 있다.

[0411] 공지된 폴리우레탄 제조용 촉매로는 특별히 한정하는 것은 아니며, 예를 들어, 디부틸주석디라우레이트 (DBTDL), 디부틸주석디-2-에틸hex사네이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥사이드, 디옥틸주석디옥사이드, 주석아세틸아세토네이트, 아세트산주석, 옥틸산주석, 라우르산주석 등의 주석 화합물이나, 옥틸산비스무트, 나프텐산비스무트, 비스무트아세틸아세토네이트 등의 비스무트 화합물, 트리에틸아

민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로필렌디아민, N,N,N',N',N"-펜타메틸디에틸렌 트리아민, N,N,N',N",N"-펜타메틸디프로필렌트리아민, N,N,N',N'-테트라메틸구아니딘, 1,3,5-트리스(N,N-디메틸 아미노프로필)헥사하이드로-S-트리아진, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N-메틸-N'-(2-디메틸아미노에틸)피페라진, N,N'-디메틸피페라진, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테 르, 1-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1-디메틸아미노프로필이미다졸 등의 3 급 아민 화합물, 테트라메틸암모늄클로라이드 등의 테트라알킬암모늄 할로겐화물, 수산화테트라메틸암모늄염 등 의 테트라알킬암모늄 수산화물, 테트라메틸암모늄-2-에틸헥산산염, 2-하이드록시프로필트리메틸암모늄포름산염, 2-하이드록시프로필트리메틸암모늄-2-에틸헥산산염 등의 테트라알킬암모늄 유기산염류 등의 4 급 암모늄염 화합 물을 들 수 있다.

[0412] 첨가제로는, 특별히 한정하는 것은 아니며, 예를 들어, 힌더드 아민계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계 등의 자외 선 흡수제, 과염소산염계, 하이드록실아민계 등의 착색 방지제, 힌더드 페놀계, 인계, 황계, 하이드라지드계 등 의 산화 방지제, 그 밖에 레벨링제, 레올로지 컨트롤제, 안료 분산제 등을 들 수 있다.

[0413] 안료로는, 특별히 한정하는 것은 아니며, 예를 들어, 퀴나크리논계, 아조계, 프탈로시아닌계 등의 유기 안료, 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 실리카 등의 무기 안료, 그 밖에 탄소계 안료, 금속박상 안료, 방청 안료 등의 안료를 들 수 있다.

[0414] 용제로는, 특별히 한정하는 것은 아니며, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, 미네랄 스피릿, 나프 타 등의 탄화수소류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세 트산셀룰로오스 등의 에스테르류, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡 시에탄올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 등의 다 가 알코올류 등을 들 수 있고, 이들 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0415] 본 발명의 경화성 조성물은, 블록 이소시아네이트 화합물에 대하여 제 4 ~ 13 족 중 적어도 1 종의 금속을 포 함하는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 착물 화합물을 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량% 포함한다.

[0416] 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물로는, 폴리올, 폴리아민, 알칸올아민 등의 활성 수소기를 2 개 이상 갖 는 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리올이다. 이들 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0417] 본 발명에 있어서 폴리올은 하이드록실기를 2 개 이상 갖는 화합물이다. 예를 들어, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 아크릴폴리올, 폴리올레핀폴리올, 불소폴리올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리올로는, 내후성, 내약품성, 및 경도의 관점에서는, 아크릴폴리올이 바람직하다. 또는, 폴리올로는, 기계 강도, 및 내유성의 관점에서는, 폴리에스테르폴리올이 바람직하다. 이들 폴리올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된 다.

[0418] 폴리에테르폴리올로는, 지방족 아민폴리올, 방향족 아민폴리올, 만니히 폴리올, 다가 알코올, 다가 페놀, 비스 페놀류 등의 활성 수소 화합물 및, 그것들에 알킬렌옥사이드를 부가한 화합물 등을 들 수 있다. 이들 폴리 에테르폴리올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 지방족 아민폴리올로는, 알킬렌디아민계 폴리올이나, 알 칸올아민계 폴리올 등을 들 수 있다. 이들 폴리올 화합물은, 알킬렌디아민이나 알칸올아민을 개시제로 하여 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 고리형 에테르 중 적어도 1 종을 개환 부가시킨 말단 수산기의 다관능 폴리올 화합물이다. 알킬렌디아민으로는, 공지된 화합물을 한정없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 에 틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 네오펜틸디아민 등의 탄소수가 2 ~ 8 인 알킬 렌디아민의 사용이 바람직하다. 이들 지방족 아민폴리올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0419] 방향족 아민폴리올은, 방향족 디아민을 개시제로 하여 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 고리형 에테르 중 적어도 1 종을 개환 부가시킨 말단 수산기의 다관능 폴리에테르폴리올 화합물이다. 개시제로는, 공지된 방향족 디아민을 한정없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 2,4-톨루엔디아민, 2,6-톨루엔디아민, 디에틸톨루 엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, 나프탈렌디아민 등을 들 수 있다. 이것들 중에서는 톨루엔디아민 (2,4-톨루엔디아민, 2,6-톨루엔디아민 또는 이것들의 혼합물) 의 사용이 특히 바 람직하다. 이들 방향족 아민폴리올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0420] 만니히 폴리올은, 페놀 및/또는 그 알킬 치환 유도체, 포름알데히드 및 알칸올아민의 만니히 반응에 의해 얻어

진 활성 수소 화합물 또는 이 화합물에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 중 적어도 1 종을 개환 부가 중합시킴으로써 얻어지는 폴리올 화합물이다. 이들 만나히 폴리올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

- [0421] 다가 알코올로는, 2 가 알코올 (예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등) 이나 3 가 이상의 알코올 (예를 들어, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 메틸글루코시드, 소르비톨, 수크로오스 등) 등을 들 수 있다. 이들 다가 알코올은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0422] 다가 페놀로는, 피로갈롤, 하이드로퀴논 등을 들 수 있다. 이들 다가 페놀은, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 비스페놀류로는, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F, 페놀과 포름알데히드의 저축합물 등을 들 수 있다. 이들 비스페놀류는, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0423] 폴리에스테르폴리올은, 예를 들어, 이염기산의 단독 또는 2 종류 이상의 혼합물과, 다가 알코올의 단독 또는 2 종류 이상의 혼합물을, 축합 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0424] 상기 이염기산으로는, 예를 들어, 숙신산, 아디프산, 다이머산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등의 카르복실산 등을 들 수 있다. 상기 다가 알코올로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸헨탄디올, 시클로헥산디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨, 2-메틸올프로판디올, 에톡시화트리메틸올프로판 등을 들 수 있다.
- [0425] 폴리에스테르폴리올의 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 성분을 혼합하고, 약 160 ~ 220 °C 에서 가열함으로써, 축합 반응을 실시할 수 있다. 또는, 예를 들어, ε-카프로락톤 등의 락톤류를, 다가 알코올을 사용하여 개환 중합시켜 얻어지는 폴리카프로락톤류 등도 폴리에스테르폴리올로서 사용할 수 있다.
- [0426] 이들 폴리에스테르폴리올은, 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 및 이것들로부터 얻어지는 이소시아네이트 등을 사용하여 변성시킬 수 있다. 그 중에서도, 내후성 및 내황변성 등의 관점에서, 폴리에스테르폴리올은, 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 및 이것들로부터 얻어지는 이소시아네이트를 사용하여 변성시키는 것이 바람직하다.
- [0427] 폴리에테르폴리올은, 예를 들어, 이하 (1) ~ (3) 중 어느 방법 등을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0428] (1) 촉매를 사용하여, 알킬렌옥사이드의 단독 또는 혼합물을, 다가 하이드록시 화합물의 단독 또는 혼합물에 렌덤 또는 블록 부가하여, 폴리에테르폴리올류를 얻는 방법.
- [0429] 상기 촉매로는, 예를 들어, 수산화물 (수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등), 강염기성 촉매 (알코올레이트, 알킬아민 등), 복합 금속 시안 화합물 착물 (금속 포르피린, 핵사시아노코발트산아연 착물 등) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌옥사이드로는, 예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 시클로헥센옥사이드, 스티렌옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0430] (2) 폴리아민 화합물에 알킬렌옥사이드를 반응시켜, 폴리에테르폴리올류를 얻는 방법.
- [0431] 상기 폴리아민 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌디아민류 등을 들 수 있다.
- [0432] 상기 알킬렌옥사이드로는, (1) 에서 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0433] (3) (1) 또는 (2) 에서 얻어진 폴리에테르폴리올류를 매체로 하여 아크릴아미드 등을 중합시켜, 이른바 폴리머폴리올류를 얻는 방법.
- [0434] 상기 다가 하이드록시 화합물로는, 예를 들어, 이하의 (i) ~ (vi) 의 것을 들 수 있다.
- [0435] (i) 디글리세린, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등.
- [0436] (ii) 에리트리톨, D-트레이톨, L-아라비니톨, 리비톨, 자일리톨, 소르비톨, 만니톨, 갈락티톨, 람니톨 등의 당알코올 화합물.
- [0437] (iii) 아라비노오스, 리보오스, 자일로오스, 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스, 프룩토오스, 소르보오스, 람노오스, 푸코오스, 리보데소오스 등의 단당류.
- [0438] (iv) 트레할로오스, 자당, 말토오스, 셀로비오스, 젠티오비오스, 락토오스, 멜리비오스 등의 이당류.
- [0439] (v) 라피노오스, 젠티아노오스, 멜레치토오스 등의 삼당류.

- [0440] (vi) 스타키오스 등의 사당류.
- [0441] 아크릴폴리올은, 예를 들어, 1 분자 중에 1 개 이상의 활성 수소를 갖는 중합성 모노머를 중합시키거나, 또는, 1 분자 중에 1 개 이상의 활성 수소를 갖는 중합성 모노머와, 필요에 따라, 당해 중합성 모노머와 공중합 가능한 다른 모노머를 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0442] 상기 1 분자 중에 1 개 이상의 활성 수소를 갖는 중합성 모노머로는, 예를 들어, 이하의 (i) ~ (vi) 의 것을 들 수 있다. 이것들을 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0443] (i) 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 아크릴산-2-하이드록시부틸 등의 활성 수소를 갖는 아크릴산에스테르류.
- [0444] (ii) 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시부틸, 메타크릴산-3-하이드록시프로필, 메타크릴산-4-하이드록시부틸 등의 활성 수소를 갖는 메타크릴산에스테르류.
- [0445] (iii) 글리세린이나 트리메틸올프로판 등의 트리올의 (메트)아크릴산모노에스테르 등의 다가 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류.
- [0446] (iv) 폴리에테르폴리올류 (예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등) 와 상기 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류의 모노에테르.
- [0447] (v) 글리시딜(메트)아크릴레이트와 일염기산 (예를 들어, 아세트산, 프로피온산, p-tert-부틸벤조산 등) 의 부가물.
- [0448] (vi) 상기 활성 수소를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류의 활성 수소에 락톤류 (예를 들어, ε-카프로락탐, γ-발레로락톤 등) 를 개환 중합시킴으로써 얻어지는 부가물.
- [0449] 상기 중합성 모노머와 공중합 가능한 다른 모노머로는, 예를 들어, 이하의 (i) ~ (iv) 의 것을 들 수 있다. 이것들을 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0450] (i) 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산-n-헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산글리시딜 등의 (메트)아크릴산에스테르류.
- [0451] (ii) 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산 등, 불포화 아미드류 (아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화 카르복실산류.
- [0452] (iii) 비닐트리메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, γ-(메트)아크릴로프로필트리메톡시실란 등의 가수 분해성 실릴기를 갖는 비닐 모노머류.
- [0453] (iv) 스티렌, 비닐톨루엔, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 푸마르산디부틸 등의 그 밖의 중합성 모노머.
- [0454] 아크릴폴리올의 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 단량체 (모노머) 성분을, 공지된 과산화물이나 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제의 존재하에서 용액 중합시키고, 필요에 따라 유기 용제 등으로 희석시킴으로써, 아크릴폴리올을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0455] 폴리올레핀폴리올로는, 예를 들어, 수산기를 2 개 이상 갖는 폴리부타디엔, 수산기를 2 개 이상 갖는 수소 첨가 폴리부타디엔, 수산기를 2 개 이상 갖는 수소 첨가 폴리이소프렌 등을 들 수 있다. 또, 폴리올레핀폴리올에 있어서, 수산기의 수는, 보다 높은 도막 강도를 얻을 수 있는 점에서, 3 개인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 「불소폴리올」이란, 분자 내에 불소를 포함하는 폴리올을 의미한다. 불소폴리올로서 구체적으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소57-34107호, 일본 공개특허공보 소61-275311호 등에서 개시되어 있는 플루오로올레핀, 시클로비닐에테르, 하이드록시알킬비닐에테르, 모노카르복실산비닐에스테르 등의 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 문헌은 그 전체가 본 명세서에 참고로서 인용된다.
- [0456] 폴리올의 수산기가의 하한값은, 10 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 폴리올의 수산기가의 상한값은, 특별한 한정 없으며, 예를 들어, 200 mgKOH/g 이하이면 된다. 즉, 폴리올의 수산기가는, 10 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0457] 또, 폴리올의 산가는, 0 mgKOH/g 이상 30 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다. 수산기가 및 산가는, JIS K1557 에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0458] 상기 폴리올의 수산기에 대한, 상기 서술한 블록 이소시아네이트 조성물의 이소시아네이트기의 몰 당량비 (NCO/OH) 는, 0.2 이상 5.0 이하가 바람직하고, 0.4이상 3.0 이하가 보다 바람직하고, 0.5 이상 2.0 이하가 더욱 바람직하다. 상기 폴리아민으로는, 1 급 아미노기 혹은 2 급 아미노기를 1 분자 중에 2 개 이상 갖는 것이 사용되고, 그 중에서도, 1 분자 중에 3 개 이상 갖는 것이 바람직하다.
- [0459] 폴리아민의 구체예로는, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 트리에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 이소포론디아민 등의 디아민류, 비스헥사메틸렌트리아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타메틸렌헥사민, 테트라프로필렌펜타민 등의 3 개 이상의 아미노기를 갖는 사슬형 폴리아민류, 1,4,7,10,13,16-헥사아자시클로옥타데칸, 1,4,7,10-테트라아자시클로데칸, 1,4,8,12-테트라아자시클로펜타데칸, 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데칸 등의 고리형 폴리아민류를 들 수 있다.
- [0460] 상기 알칸올아민이란, 1 분자 중에 아미노기와 수산기를 갖는 화합물을 의미한다. 알칸올아민으로는, 예를 들어, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 아미노에틸에탄올아민, N-(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민, 모노-, 디-(n- 또는 이소-) 프로판올아민, 에틸렌글리콜-비스-프로필아민, 네오펜탄올아민, 메틸에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0461] 본 실시형태의 경화성 조성물은, 필요에 따라 완전 알킬형, 메틸올형, 알킬아미노기형 알킬 등의 펄라민계 경화제를 함유하고 있어도 된다.
- [0462] 본 실시형태의 경화성 조성물은, 유기 용제를 함유하고 있어도 된다.
- [0463] 또, 상기 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물 및 상기 서술한 블록 이소시아네이트 조성물은, 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 유기 용제로는, 상기 서술한 블록 이소시아네이트 조성물과 상용되는 것인 것이 바람직하다.
- [0464] 유기 용제로서 구체적으로는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, 미네랄 스피릿, 나프타 등의 탄화수소류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올류 등을 들 수 있고, 이들 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0465] 상기 용제 중에서도, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 이소부탄올, 부틸글리콜, N-메틸피롤리돈, 부틸디글리콜이 바람직하고, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르가 보다 바람직하다. 이들 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0466] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 배합하는 경우, 블록 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 배합 비율은, 필요로 하는 물성에 따라 결정되고, 특별히 한정하는 것은 아니고, 통상 [열경화성 조성물 중의 블록 이소시아네이트 화합물의 유효 이소시아네이트기의 양 (mol)] : [이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 활성 수소기의 양 (mol)] = 100 : 1 ~ 100 : 500 의 범위이며, 바람직하게는 100 : 1 ~ 100 : 100 의 범위이다.
- [0467] 다른 양태로서, 경화성 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 배합량은, 열경화성 조성물 중의 블록 이소시아네이트 화합물의 유효 이소시아네이트기의 양 100 mol 에 대하여, 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 활성 수소기의 양이 70 mol 이하가 되는 양인 것이 바람직하다. 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 배합하는 경우, 바람직하게는, [열경화성 조성물 중의 블록 이소시아네이트 화합물의 유효 이소시아네이트기의 양 (mol)] : [이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물의 활성 수소기의 양 (mol)] = 100 : 1 ~ 100 : 70 의 범위이다. 또한, 블록 이소시아네이트 화합물의 유효 이소시아네이트기란, 블록 이소시아네이트 화합물로부터 블록제가 해리되었을 때에 재생되는 이소시아네이트기를 의미한다.
- [0468] 본 발명의 경화성 조성물은, 자동차용, 건물용, 강제 가구 등의 금속 제품용, 약기 등의 목공 제품용, 건설 기

계 등의 기계 차량용, 세시 등의 건축 자재용, 사무기 등의 전기 가전용 등의 도료, 인공 피혁용이나 고무 롤용 등의 코팅제, 잉크, 접착제, 접착제, 전자 부품용의 봉지재, 자동차용이나 건물용 등의 시일링제, 3D 프린터용 등의 성형 재료 등에 사용할 수 있다.

[0469] 이어서, 본 발명의 경화성 조성물의 경화 방법에 대하여 설명한다.

[0470] 경화성 조성물은, 열에 의해 경화해도 되고 (열경화성 조성물), 물 또는 습기에 의해 경화해도 된다 (습기 경화성 조성물). 또한, 열 및 물 또는 습기에 의해 경화해도 된다. 습기에 의해 경화하는 경우, 경화성 조성물에 물을 적당량 첨가할 수 있다.

[0471] 본 발명의 하나의 양태의 경화 방법에 있어서, 블록 이소시아네이트 화합물과 금속 착물 화합물, 필요에 따라 추가로 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 가열한다. 물 또는 습기에 의한 경화를 실시하지 않고 가열에 의해 경화하는 경우에는, 경화성 조성물 중에 이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물이 포함되어 있다.

[0472] 경화성 조성물의 물 또는 습기에 의한 경화는, 예를 들어, 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.

[0473] (1) 경화성 조성물 중에 적당량의 물을 첨가하고, 첨가한 물과의 반응에 의해 경화시킨다

[0474] (2) 경화성 조성물을 대기 중에 적당한 시간 폭로하고, 대기 중과의 습기에 의해 경화시킨다

[0475] 또한, 물 또는 습기에 의해 경화를 실시하는 경우, 필요에 따라 추가로 가열을 해도 된다.

[0476] 열에 의한 경화나, 열 및 물 또는 습기에 의한 경화에 있어서, 가열을 할 때의 온도는, 경화성 조성물 중의 블록 이소시아네이트 화합물 및 금속 착물 화합물에 따라 상이하기도 하지만, 60 ~ 250 °C 정도, 바람직하게는 80 ~ 200 °C 정도로 할 수 있다. 반응 시간은, 30 초 ~ 5 시간 정도, 바람직하게는 1 분 ~ 60 분 정도로 할 수 있다.

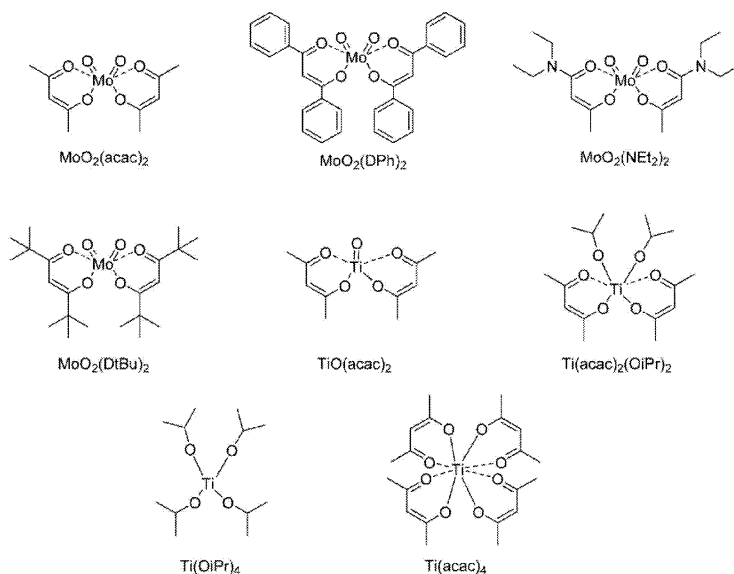
[0477] 본 발명의 경화물은, 상기 본 발명의 경화성 조성물의 경화 방법을 거침으로써 제조할 수 있다.

[0478] 실시예

[0479] 본 발명을 제조에 및 실시예를 사용하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에는 한정되지 않는다.

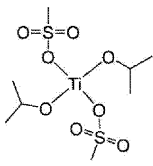
[0480] 실시예 중의 약호는 이하와 같다.

[0481] [화학식 37]

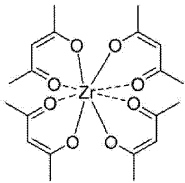


[0482]

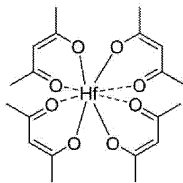
[0483] [화학식 38]



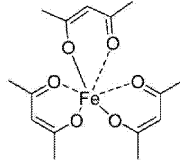
Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



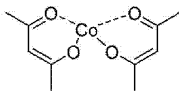
Zr(acac)<sub>4</sub>



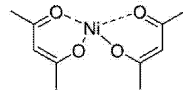
Hf(acac)<sub>4</sub>



Fe(acac)<sub>3</sub>



Co(acac)<sub>2</sub>



Ni(acac)<sub>2</sub>

[0484]

[0485] 또한, 실시예 중의 시약은 이하의 제조원의 것을 사용하였다.

[0486] DABCO : 준세이 화학 주식회사

[0487] MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, DBTDL, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, Zr(acac)<sub>4</sub>, : 도쿄 화성 공업 주식회사 제조

[0488] Fe(acac)<sub>3</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, Co(acac)<sub>2</sub> : 시그마 알드리치사 제조

[0489] Hf(acac)<sub>4</sub> : 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조

[0490] TiO(acac)<sub>2</sub> : 도쿄 화성 공업 주식회사 제조

[0491] Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> : 도쿄 화성 공업 주식회사 제조

[0492] Ti(acac)<sub>4</sub>, : 도쿄 화성 공업 주식회사 제조

[0493] 또한, 적외 분광 분석, 경화 시간 및 점도는, 이하의 조건으로 측정하였다.

[0494] · 적외 분광 분석

[0495] 장치 : 일본 분광 주식회사 제조 FT-IR-6600

[0496] 측정 방법 : 전반사 측정법 (크리스탈 : 다이아몬드)

[0497] 적산 횟수 : 16 회

[0498] · 경화 시간

[0499] 장치 : 주식회사 사이버 제조 자동 경화 시간 측정 장치 마도카

[0500] 교반봉 : 형번 5TC-72890

[0501] 교반 속도 : 자전 100 rpm, 공전 25 rpm

[0502] · 점도

[0503] 장치 : 교토 전자 공업 주식회사 제조 EMS 점도계

[0504] 형번 : EMS-1000

[0505] 알루미늄 프로브 :  $\phi 4.7$  mm

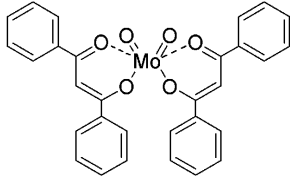
[0506] 측정 시간 : 30 초

[0507] 회전수 : 1000 rpm

[0508] 측정 온도 : 25 °C

[0509] 제조예 A-1  $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$  의 합성

[0510] [화학식 39]

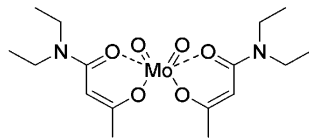


[0511]

[0512] 질소 치환한 1 L 4 구 반응기에  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  4.8 g (23.5 mmol, 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조),  $\text{H}_2\text{O}$  135 g 을 투입하여, 용해시켰다. 그 후, 1,3-디페닐-1,3-프로판디온 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조, 이하, DPHH 라고 한다.) 9.98 g 을 0.2 M 의 HCl/EtOH 용액 (준세이 화학 주식회사 제조) 135 g 에 녹인 용액을, 2 시간에 모두 적하하였다. 적하 후, 1 시간 교반하여, 황색 현탁액을 얻었다. 현탁액을 여과하여,  $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$  의 황색 고체를 10 g 얻었다.

[0513] 제조예 A-2  $\text{MoO}_2(\text{NEt})_2$  의 합성

[0514] [화학식 40]

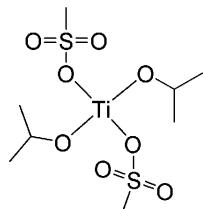


[0515]

[0516] 13 ml 시험관에  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100 mg (0.5 mmol, 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조), N,N-디에틸아세트아미드 435 mg (2.7 mmol, 도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 을 첨가하고 감압하 70 °C 에서 5 시간 가열하여, 황색 균일 액을 얻었다. 얻어진 황색 균일액을 냉각하고, 이것을 헥산 (준세이 화학 주식회사 제조) 2.00 g 에 첨가하여, 교반한 후에, 헥산층을 뽑아내는 조작을 3 회 실시하여, 황색 결정을 얻었다. 얻어진 황색 결정을 진공 건조하여,  $\text{MoO}_2(\text{NEt})_2$  를 186 mg 얻었다.

[0517] 제조예 A-3  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$  의 합성

[0518] [화학식 41]



[0519]

[0520] 13 mL 시험관에, 티탄테트라이소프로폭시드 1 g (3.51 mmol, 도쿄 화성 공업 주식회사 제조), 메탄술포산 0.67 g (7.02 mmol, 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조) 을 투입하고, 2-프로판올 (준세이 화학 주식회사 제조) 3 g 을 첨가하여 70 °C 에서 5 시간 가열하였다. 가열 후의 반응액을 25 °C 로 냉각한 후, 60 °C 에서 감압 농축하여 상기 식으로 나타내는  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$  를 0.98 얻었다.

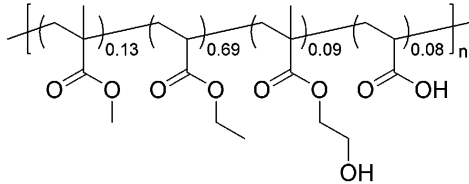
[0521] 제조예 B-1 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체의 합성

- [0522] 질소 치환한 1 L 4 구 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%), 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조) 360 g (NCO 기 : 1.93 mol), 아세트산에틸 (준세이 화학 주식회사 제조, 이하, EtOAc 라고 한다.) 232.9 g 을 주입하여 50 °C 로 승온시키고, 트리에틸아민 (준세이 화학 주식회사 제조, 이하, TEA 라고 한다.) 1.94 g 을 첨가하였다. 그 후, 2-하이드록시피리딘 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, 2HPy 라고 한다.) 189 g (1.99 mol) 을 첨가하여, 50 °C 에서 2 시간 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소시아네이트기의 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하여, 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체의 EtOAc 용액을 781.64 g 얻었다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체의 고형분은 70.9 %, 유효 NCO 기 함유율은 10.57 % 였다.
- [0523] 제조예 B-2 뷰렛형 HDI 의 5M2HPy 블록체의 합성
- [0524] 질소 치환한 200 mL 3 구 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%), 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조) 15 g (NCO 기 : 80.3 mmol), EtOAc 6.1 g 을 주입하여 50 °C 로 승온시키고, TEA 0.21 g 을 첨가하였다. 그 후, 5-메틸-2-하이드록시피리딘 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, 5M2HPy 라고 한다.) 9.43 g (86.5 mmol) 을 첨가하여, 60 °C 에서 2 시간 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소시아네이트기의 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하여, 뷰렛형 HDI 의 5M2HPy 블록체의 EtOAc 용액을 29.0 g 얻었다. 얻어진 용액에 EtOAc 4.93 g 첨가하였다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 5M2HPy 블록체의 고형분은 70 %, 유효 NCO 기 함유율은 9.9 % 였다.
- [0525] 제조예 B-3 뷰렛형 HDI 의 5C2HPy 블록체의 합성
- [0526] 질소 치환한 200 mL 3 구 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%), 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조) 15 g (NCO 기 : 80.3 mmol), EtOAc 6.5 g 을 주입하여 50 °C 로 승온시키고, TEA 0.21 g 을 첨가하였다. 그 후, 5-클로로-2-하이드록시피리딘 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, 5C2HPy 라고 한다.) 10.8 g (84.5 mmol) 을 첨가하여, 60 °C 에서 2 시간 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소시아네이트기의 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하여, 뷰렛형 HDI 의 5C2HPy 블록체의 EtOAc 용액을 31.6 g 얻었다. 얻어진 용액에 EtOAc 4.71 g 첨가하였다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 5C2HPy 블록체의 고형분은 70 %, 유효 NCO 기 함유율은 9.3 % 였다.
- [0527] 제조예 B-4 뷰렛형 HDI 의 Imz 블록체의 합성
- [0528] 질소 치환한 200 mL 3 구 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%), 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조) 15 g (NCO 기 : 80.3 mmol), 테트라하이드로푸란 (준세이 화학 주식회사 제조, 이하, THF 라고 한다.) 5.3 g 을 주입하여 50 °C 로 승온시키고, EtOAc 0.29 g 을 첨가하였다. 그 후, 이미다졸 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, Imz 라고 한다.) 5.9 g (84.5 mmol) 을 첨가하여, 60 °C 에서 2 시간 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소시아네이트기의 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하여, 뷰렛형 HDI 의 Imz 블록체의 THF 용액을 25.7 g 얻었다. 얻어진 용액에 THF 를 3.6 g 첨가하였다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 Imz 블록체의 고형분은 70 %, 유효 NCO 기 함유율은 11.5 % 였다.
- [0529] 제조예 B-5 뷰렛형 HDI 의 MEKO 블록체의 합성
- [0530] 질소 치환한 200 mL 3 구 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%)) 15 g (NCO 기 : 0.80 mol), EtOAc 5.5 g, TEA 0.27 g 을 주입하여 60 °C 로 승온시켰다. 그 후, 반응 용기 내에 2-부타논옥심 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, MEKO 라고 한다.) 7.2 g (84 mmol) 을 적하하여, 60 °C 에서 1 시간 반 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소시아네이트기의 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하였다. 얻어진 반응용액에 EtOAc 4.8 g 을 첨가하여 뷰렛형 HDI 의 MEKO 블록체의 EtOAc 용액을 31 g 얻었다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 MEKO 블록체의 고형분은 70 %, 유효 NCO 기 함유율은 10.8 % 였다.
- [0531] 제조예 B-6 뷰렛형 HDI 의 DMP 블록체의 합성
- [0532] 질소 치환한 200 mL 3 개 반응기에, 뷰렛형 HDI (테스모듀어 N3200A, NCO 기 함유율 : 22.8 (%)) 60 g (NCO 기 : 326 mmol), 4-메틸-2-펜타논 (준세이 화학 주식회사 제조, 이하, MIBK 라고 한다.) 60 g 을 주입하여 65 °C 로 승온시키고, TEA 0.64 g 을 첨가하였다. 그 후, 3,5-디메틸피라졸 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조, 이하, DMP 라고 한다.) 31.9 g (333 mmol) 을 첨가하여, 65 °C 에서 1 시간 교반하고, 적외 분광 분석으로 이소

시아네이트기의  $2270\text{ cm}^{-1}$  부근의 적외 흡수 피크의 소실을 확인하였다. 얻어진 반응 용액을 감압 농축시켜, TEA 와 대부분의 MIBK 를 제거하고, MIBK 24 g 을 첨가하여 뷰렛형 HDI 의 DMP 블록체의 MIBK 용액을 121 g 얻었다. 얻어진 뷰렛형 HDI 의 DMP 블록체의 고형분은 76 % , 유효 NCO 기 함유율은 11.3 % 였다.

[0533] 제조예 C-1 아크릴폴리올의 합성

[0534] [화학식 42]



[0535]

[0536] 200 mL 의 4 구 플라스크에 디프로필렌글리콜메틸에테르 (도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 17.5 g , 프로필렌글리콜메틸에테르 (시그마 알드리치사 제조) 11.8 g 을 첨가하여, 30 분간 질소 가스를 버블링하고, 105 °C 로 승온시켰다. 이어서, 메타크릴산메틸 9.6 g (96 mmol, 도쿄 화학 공업 주식회사 제조), 아크릴산에틸 50.0 g (499 mmol, 도쿄 화학 공업 주식회사 제조), 메타크릴산 5.0 g (58 mmol, 후지 필름 와코 순약 주식회사 제조), 메타크릴산 2 - 하이드록시에틸 8.5 g (65 mmol, 도쿄 화학 공업 주식회사 제조) 의 혼합 용액과 디프로필렌글리콜메틸에테르 17.5 g , 퍼옥시2-에틸헥산산tert-부틸 0.7 g (3 mmol, 일본 유지 주식회사) 의 혼합 용액을 각각 3 시간에 걸쳐 적하하여, 105 °C 에서 30 분간 교반하였다. 그 후, 디프로필렌글리콜메틸에테르 3.6 g , 퍼옥시2-에틸헥산산tert-부틸 0.2 g (1 mmol) 을 30 분 동안에 걸쳐 적하하여, 추가로 2 시간 교반하고, EtOAc 58.8 g 을 첨가하여 실온까지 냉각함으로써, 아크릴폴리올을 합성하였다. 얻어진 아크릴폴리올은 고형분 40 % (이론값), 산가 44 mgKOH/g (이론값), 수산기가 50 mgKOH/g (이론값) 으로서 평가를 실시하였다.

[0537] 실시예 1

[0538] 경화성 조성물의 조성이 유효 NCO 기 (mol) : 수산기 (mol) : 촉매 (mol) = 1.00 : 0.20 : 0.05 가 되도록, 제조예 B-1 에서 얻어진 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체, 폴리에스테르폴리올 (P-510, 주식회사 쿠라레 제조),  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  를 첨가하였다. 또한 블록 이소시아네이트 화합물에 대하여 용매량이 1.0 중량배가 되도록 EtOAc 를 첨가하여, 30 분간 교반하고, 경화성 조성물을 조제하였다. 미리 80 °C 에서 가열해 둔 자동 경화 시간 측정 장치의 핫 플레이트 상에 조제한 경화성 조성물 약 0.6 mL 를 따르고, 교반하였다. 그 때에, 교반 개시 직후의 교반 토크 1 % (0.04 mN·m) 미만의 상태에서부터 교반 토크가 20 % (0.86 mN·m) 를 초과할 때까지의 시간을 경화 시간으로 하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간의 측정을 하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0539] 실시예 2 ~ 16, 비교예 1 ~ 4

[0540] 실시예 1 에 있어서,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  대신에, 표 1, 표 2 에 나타내는 촉매로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 경화성 조성물을 조제하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간을 측정하였다. 결과를 표 1, 표 2 에 나타낸다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
폴리올		P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
블록 이소시아 네이트 화합물	이소시아 네이트	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형
	네이트 화합물	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
	블록제	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
촉매		MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (DP h) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (NE t) <sub>2</sub>	DBT DL	DAB CO	비스 (2 -디메틸 아미노 에틸) 에테르	없음
경화 시간		4분	4. 2분	10. 3분	56. 5분	1 시간에는 경화되지 않았다	1 시간에는 경화되지 않았다	1 시간에는 경화되지 않았다

[0541]

[0542] DBTDL : 디부틸주석디라우레이트

[0543] DABCO : 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄

[0544] acac : 아세틸아세토나토

[0545] NEt : 1-디에틸아미노-3-메틸-1,3-디케토나토

[0546] DPh : 1,3-디페닐-1,3-디케토나토

표 2

		실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
폴리올		P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
블록 이소시아 네이트 화합물	이소시아 네이트	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형
	네이트 화합물	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
	블록제	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
촉매		Ti (acac) <sub>2</sub> (OIPr) <sub>2</sub>	Ti (acac) <sub>4</sub>	TiO (acac) <sub>2</sub>	Zr (acac) <sub>4</sub>	Hf (acac) <sub>4</sub>	Fe (acac) <sub>3</sub>	Co (acac) <sub>2</sub>
경화 시간		4분	6분	5분	8분	4분	20분	21분

		실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16
폴리올		P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
블록 이소시아 네이트 화합물	이소시아 네이트	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형	뉴렛형
	네이트 화합물	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
	블록제	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
촉매		Ni (acac) <sub>2</sub>	Ti (OIPr) <sub>2</sub> (MeSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TC-245	TC-750	TC-810	TC-400
경화 시간		12분	19분	28분	12분	18분	1분

[0547]

[0548] TC-245 티탄옥틸렌글리콜레이트 (마츠모토 파인케미컬 주식회사 제조)

[0549] TC-750 티탄에틸아세토아세테이트 (마츠모토 파인케미컬 주식회사 제조)

[0550] TC-810 도데실벤젠술포산티탄 화합물 (마츠모토 파인케미컬 주식회사 제조)

[0551] TC-400 티탄에탄올아미네이트 (마츠모토 파인케미컬 주식회사 제조)

[0552] 실시예 17 ~ 19, 비교예 5 ~ 6

[0553] 실시예 1 에 있어서, 블록 이소시아네이트 화합물을 표 3 에 나타내는 것으로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 경화성 조성물을 조제하고, 80 ℃ 에 있어서의 경화 시간을 측정하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 또한, 각 블록 이소시아네이트 화합물은, 제조예 B-2 ~ 4 에 기재된 방법으로 합성하였다.

표 3

		실시에 17	실시에 18	실시에 19	비교예 5	비교예 6
폴리올		P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
블록	이소시아	뷰렛형	뷰렛형	뷰렛형	뷰렛형	뷰렛형
이소시아	네이트	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
네이트	화합물	5M2HP	5C2HP	Imz	MEKO	DMP
화합물	블록제	y	y			
촉매		MoO <sub>2</sub> (a cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (a cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (a cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (a cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (a cac) <sub>2</sub>
경화 시간		7 분	3 분	14 분	1 시간에는 경화되지 않았다	1 시간에는 경화되지 않았다

[0554]

[0555]

5M2HPy : 5-메틸-2-하이드록시피리딘

[0556]

5C2HPy : 5-클로로-2-하이드록시피리딘

[0557]

Imz : 이미다졸

[0558]

MEKO : 메틸에틸케토옥심

[0559]

DMP : 디메틸피라졸

[0560]

실시에 20 ~ 25

[0561]

제조예 B-1 에서 얻어진 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체, 폴리에스테르폴리올 (P-510, 주식회사 쿠라레 제조), 및 촉매를, 표 4 에 나타내는 혼합비가 되도록 혼합하였다. 또한 블록 폴리이소시아네이트 화합물에 대하여 용매량이 1.0 중량배가 되도록 아세트산에틸을 첨가하여 30 분간 교반하고, 경화성 조성물을 조제하였다. 질소 분위기하, 조제한 경화성 조성물 및 알루미늄 프로브를 EMS 점도계 측정용 시험관에 넣고, 시험관에 캡을 하였다. 시험관 내의 경화성 조성물의 점도를 EMS 점도계로 측정하고, 점도 측정 후, 시험관을 질소 박스 내에서 실온에서 정치하는 조작을 반복하여, 점도 상승률이 300 % 를 초과한 일수를 측정하였다.

[0562]

비교예 7

[0563]

실시에 20 에 있어서, 제조예 B-1 에서 얻어진 뷰렛형 HDI 의 2HPy 블록체 대신에 뷰렛형 HDI 를 사용한 것 이외에는 실시에 20 과 동일하게 하여 점도 상승률이 300 % 를 초과한 일수를 측정하였다.

표 4

		실시예 2 0	실시예 2 1	실시예 2 2	실시예 2 3	실시예 2 4	실시예 2 5	비교예 7
폴리올		P-5 1 0	없음	P-5 1 0	P-5 1 0	P-5 1 0	없음	P-5 1 0
블록 이소시아 네이트 화합물	이소시아 네이트 화합물	블렛형 HDI	블렛형 HDI	블렛형 HDI	블렛형 HDI	블렛형 HDI	블렛형 HDI	블렛형 HDI
	블록제	2HP y	2HP y	2HP y	2HP y	2HP y	2HP y	없음
	혼합비 = (유효 NCO 기 (mol) : 수산기 (mol) : 촉매 (mol)	1. 0 0 : 0. 2 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0. 7 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0. 5 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0. 2 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0 : 0. 0 5	1. 0 0 : 0. 2 0 : 0. 0 5
촉매		MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	MoO (acac) <sub>2</sub>	Ti (acac) <sub>2</sub> (O iPr) <sub>2</sub>	Ti (acac) <sub>2</sub> (O iPr) <sub>2</sub>	Ti (acac) <sub>2</sub> (O iPr) <sub>2</sub>	Ti (acac) <sub>2</sub> (O iPr) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>
점도 상승률이 300 % 를 초과한 일수		B	A	B	B	B	A	C

[0564]

[0565] 점도 상승률이 300 % 를 초과한 일수 A : 7 일 초과, B : 7 일 이내, C : 즉시 경화

[0566] 실시예 26

[0567] 경화성 조성물의 조성이 유효 NCO 기 (mol) : 수산기 (mol) : 촉매 (mol) = 1.00 : 0.20 : 0.05 가 되도록, 제조예 B-1 에서 얻어진 블렛형 HDI 의 2HPy 블록체, 폴리에스테르폴리올 (P-510, 주식회사 쿠라레 제조), Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> 를 혼합하였다. 또한 블록 이소시아네이트 화합물에 대하여 용매량이 1.0 중량배가 되도록 EtOAc 를 첨가하여, 30 분간 교반하고, 경화성 조성물을 조제하였다.

[0568] 미리 80 °C 에서 가열해 둔 자동 경화 시간 측정 장치의 핫 플레이트 상에 조제한 경화성 조성물 약 0.6 mL 를 따르고, 교반하였다. 그 때에, 교반 개시 직후의 교반 토크 1 % (0.04 mN·m) 미만의 상태에서부터 교반 토크가 20 % (0.86 mN·m) 를 초과할 때까지의 시간을 경화 시간으로 하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간의 측정을 하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0569] 실시예 27

[0570] 실시예 26 에 있어서, 폴리올 화합물을 제조예 C-1 에서 얻어진 아크릴폴리올로 바꾼 것 이외에는 실시예 26 과 동일하게 하여 경화성 조성물을 조제하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간을 측정하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0571] 실시예 28

[0572] 실시예 26 에 있어서, 폴리에스테르폴리올을 사용하지 않고, Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> 대신에, 촉매로서 MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> 를 사용한 것 이외는 실시예 26 과 동일하게 하여 경화성 조성물을 조제하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간을 측정하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0573] 실시예 29

[0574] 실시예 26 에 있어서, 폴리에스테르폴리올을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 26 과 동일하게 하여 경화성 조성물을 조제하고, 80 °C 에 있어서의 경화 시간을 측정하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

		실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29
폴리올		P-510	아크릴 폴리올	없음	없음
블록 이소시아네이트	이소시아 네이트 화합물	뉴렛형 HDI	뉴렛형 HDI	뉴렛형 HDI	뉴렛형 HDI
	블록제	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
	촉매	Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>	Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>	Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>
경화 시간		4분	11.9분	11.8분	11.4분

[0575]