



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월16일

(11) 등록번호 10-1798680

(24) 등록일자 2017년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) C09J 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7027845

(22) 출원일자(국제) 2011년03월25일

심사청구일자 2016년02월22일

(85) 번역문제출일자 2012년10월25일

(65) 공개번호 10-2013-0086281

(43) 공개일자 2013년08월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/029979

(87) 국제공개번호 WO 2011/123356

국제공개일자 2011년10월06일

(30) 우선권주장

1005444.3 2010년03월31일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US05130463 A*

US20090273070 A1*

US05972423 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

엘기미아비 소하이브

독일 디-41453 노이스 칼 술츠 스트라세 1

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 접착 촉진제를 포함하는 에폭시 접착제 조성물

(57) 요약

i. 경화성 에폭시 수지,

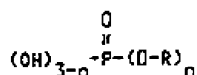
ii. 아민 경화제,

iii. 중합체성 강인화제,

iv. 충전제, 및

v. 접착 촉진제로서 하기 화학식 I에 따른 인산 에스테르를 포함하는 경화성 접착제 조성물, 그 제조 방법, 접합된 물품 및 접합 방법:

[화학식 I]



(여기서, R은 하나 이상의 카르복실산 에스테르 단위 및/또는 하나 이상의 우레탄 단위를 함유하고, 적어도 하나의 에테르 기를 추가로 함유하는 지방족 또는 방향족 잔기를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타냄).

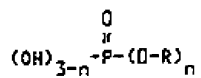
명세서

청구범위

청구항 1

- i. 경화성 에폭시 수지,
- ii. 아민 경화제,
- iii. 중합체성 강인화제,
- ix. 충전제 물질, 및
- v. 하기 화학식 I에 따른 인산 에스테르를 포함하는 경화성 에폭시 접착제 조성물:

[화학식 I]



(여기서, R은 하나 이상의 카르복실산 에스테르 단위 및/또는 하나 이상의 우레탄 단위를 포함하고 적어도 하나의 에테르 기를 추가로 함유하는 지방족 또는 방향족 잔기를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타내며, 인산 에스테르의 R 기는 분자량이 200 내지 10,000 g/mol임).

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은, 개시 내용이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되고 2010년 3월 31일자로 출원된 영국 특허 제 1005444.3호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 접착 촉진제를 포함하는 에폭시계 접착제 조성물에 관한 것이다. 추가적으로, 본 발명은 에폭시계 접착제를 기재에 접합시키는 방법과 상기 방법에 의해 제조된 접합된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 구조용 접착제, 특히 구조용 에폭시 접착제는 기계적 체결구(fastener)에 의해 달성되는 것과 비교할 만한 기계적 강도를 갖는 접합을 생성하는 데 유용하다. 따라서, 구조용 접착제는 기계적 체결구의 사용 또는 용접과 같은 통상적인 접합 기술을 증강 또는 심지어는 대체하는 데 사용될 수 있다.

[0005] 구조용 에폭시 접착제는 다양한 기재들, 예를 들어 강 및 알루미늄과 같은 금속 기재 또는 섬유-보강 복합재와 같은 합성 기재를 접합시키는 데 사용될 수 있다. 그러나, 강한 접합을 달성하기 위해, 이들 기재는, 예를 들어 프라이머 조성물의 층을 적용함으로써 전처리되어 에폭시 접착제와 기재 사이에 우수한 접합을 생성하여야 한다.

[0006] 프라이머의 사용은 경제적으로 불리하다. 따라서, 프라이머 층을 적용하는 대신에, 접착 촉진제가 에폭시 조성물에 첨가되어 왔다. 당업계에 알려진 에폭시계 접착제용 접착 촉진제는, 예를 들어 도너(Dohner) 등의 미국 특허 출원 공개 제2009/0297856호에 기재된 것과 같은 유기 실란을 기재로 한다. 그러나, 접합 촉진제로서의 실란의 사용이 소정 기재, 특히 금속 또는 플라스틱 기재에 대해서는 만족스러운 결과를 줄 수 없음이 밝혀졌다.

[0007] 따라서, 기재, 특히, 예를 들어 강 또는 알루미늄과 같은 금속이나 플라스틱으로부터 선택되는 기재에 대해 우수한 접착력을 제공하는 구조용 에폭시 접착제 조성물에 대한 필요성이 있다. 바람직하게는, 그러한 접착제 조성물은 프라이머를 필요로 하지 않고도 높은 기계적 강도의 우수한 접합을 달성한다.

발명의 내용

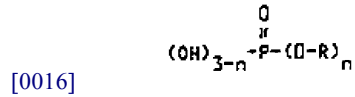
[0008] 소정의 인산 에스테르를 포함하는 에폭시계 구조용 접착제 제형이 프라이머를 사용하지 않고도 기재들 사이에 높은 접합 강도를 제공할 수 있음이 이제야 밝혀졌다.

[0009] 따라서, 일 태양에서, 경화성 에폭시 접착제 조성물이 제공되는데, 상기 조성물은

[0010] i. 경화성 에폭시 수지,

[0011] ii. 아민 경화제,

- [0012] iii. 중합체성 강인화제,
 [0013] iv. 충전제 물질, 및
 [0014] v. 하기 화학식 I에 따른 인산 에스테르를 포함한다:
 [0015] [화학식 I]



[0017] (여기서, R은 하나 이상의 카르복실산 에스테르 단위 및/또는 하나 이상의 우레탄 단위를 포함하고 적어도 하나의 에테르 기를 추가로 함유하는 지방족 또는 방향족 잔기를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타냄).

[0018] 다른 태양에서, 물품이 제공되는데, 상기 물품은 제1 기재, 제2 기재, 및 제1 기재를 제2 기재에 접합시키는 제1 기재와 제2 기재 사이의 조성물을 포함하며, 상기 조성물은 전술한 경화성 조성물의 경화 반응의 반응 생성물을 포함하고, 제1 기재 및 제2 기재는 알루미늄, 강 및 수지계 복합 재료 - 섬유를 포함함 - 로부터 서로 독립적으로 선택된다.

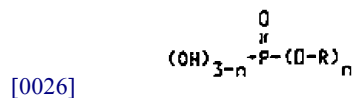
[0019] 또 다른 태양에서, 제1 기재를 제2 기재에 접합시키는 방법이 제공되는데, 상기 방법은

- [0020] (i) 전술한 경화성 에폭시 접착제 조성물을 제1 기재의 적어도 일부분에 부가하는 단계와,
 [0021] (ii) 제1 기재가 경화성 에폭시 접착제 조성물을 포함하는 위치에서 제2 기재를 제1 기재에 적용하는 단계와,
 [0022] (iii) 경화성 에폭시 접착제 조성물을 경화시키는 단계를 포함하며,

[0023] 여기서 제1 기재 및 제2 기재는 알루미늄, 강 및 수지계 복합 재료로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0024] 추가의 태양에서, 경화성 에폭시 접착제 조성물에 의해 기재들 - 상기 기재들은 강, 알루미늄 및 수지계 복합 재료로부터 선택됨 - 을 접합시키기 위한 접착 촉진제로서의 하기 화학식 I에 따른 인산 에스테르의 용도가 제공된다:

[0025] [화학식 I]



[0027] (여기서, R은 적어도 하나의 에테르 산소 원자 및 적어도 하나의 카르복실산 에스테르 및/또는 적어도 하나의 우레탄 기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 임의의 실시 형태들이 상세히 설명되기 전에, 본 발명은 그의 응용 면에서 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에서 개시된 구성요소들의 배열 및 구성의 상세사항에 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능할 수 있으며, 다양한 방법으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용되는 어법 및 용어법은 설명을 목적으로 하는 것으로서, 한정적인 것으로 간주되어서는 안 됨을 이해해야 한다. "이루어진"의 사용과는 대조적으로, "구비하는", "함유하는", "포함하는", 또는 "갖는" 및 그의 변형은 그 이후에 열거되는 항목뿐만 아니라 추가 항목도 포괄하는 것으로 의미된다. 두 경우 모두, 등가물이 포함되는 것으로 여겨진다. 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 "하나 이상의"를 포괄하는 것을 의미한다. 본 명세서에 인용된 임의의 수치 범위는 그 범위의 하한값 내지 상한값의 모든 값을 포함하고자 하는 것이다. 예를 들어, 1% 내지 50%의 농도 범위는 축약형으로, 이는, 예를 들어 2%, 40%, 10%, 30%, 1.5%, 3.9% 등과 같이 1% 내지 50%의 값을 명확히 개시하고자 하는 것이다.

[0029] 용어 '고체' 또는 '액체'는 주위 조건(20℃, 100 kPa (1 bar))과 관련된다.

[0030] 본 명세서에 기재된 인산 에스테르 또는 그의 염이 경화성 에폭시 조성물에 의해 기재들을 접합시키기 위한 접착 촉진제로서 작용할 수 있음이 밝혀졌다. 접착 촉진제로서 인산 에스테르를 사용함으로써, 접착제 조성물을 기재에 직접 적용하여 우수한 접합 강도가 달성될 수 있다. 따라서, 우수한 접합 강도를 달성하는 데 프라이머

의 사용을 필요로 하지 않는다.

[0031] 전형적으로, 본 명세서에 언급된 기재들 사이의 우수한 접합 강도는 9 MPa 이상, 바람직하게는 10 MPa 이상의 전단 강도를 의미한다. 바람직한 접합 강도에는, 강 기재에 대해서는 10 MPa 이상, 또는 15 MPa 이상, 또는 17 MPa 이상의 전단 강도가, 알루미늄 기재에 대해서는 10 MPa 이상, 또는 15 MPa 이상, 또는 20 MPa 이상, 또는 25 MPa 이상의 전단 강도가 포함된다. 복합 재료의 경우, 우수한 접합 강도에는 8 MPa 이상의 전단 강도가 포함된다.

[0032] 예를 들어, 80 N/25 mm 초과, 바람직하게는 100 N/25 mm 초과,의 박리 강도와 같은 우수한 접착 강도를 갖는, 기재들 사이의 접착 접합이 얻어질 수 있다.

[0033] 응집 파괴(cohesive failure) (또는 기재가 복합재인 경우에는 기재 파괴(substrate failure))에 의해 추가로 특징지어지는 접착 접합이 생성될 수 있다.

[0034] 본 명세서에 규정된 경화성 조성물은 적어도 하나의 경화성 에폭시 수지, 적어도 하나의 아민 경화제, 하나 이상의 중합체성 강인화제, 하나 이상의 충전제 물질 및 적어도 하나의 인산 에스테르 또는 그의 염을 포함한다. 조성물, 그의 제조 및 그의 적용을 지금 더 상세히 설명할 것이다.

[0035] 기재:

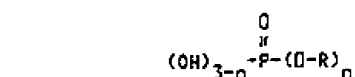
[0036] 본 명세서에 규정된 조성물은 프라이머를 사용할 필요 없이 기재들 사이에 강한 접합을 생성할 수 있다. 기재에는 금속 및 플라스틱이 포함된다. 바람직한 금속은 알루미늄 및 강이며, 이들의 합금이 포함된다. 바람직한 플라스틱은 페놀성 수지 (즉, 페놀과 포름알데히드의 반응으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 또는 폴리옥시메틸렌을 포함하거나 그로 이루어진 수지 또는 이들의 혼합물이다. 전형적으로, 플라스틱은, 수지를 함유하고 그 안에 섬유, 전형적으로 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 이들의 조합이 매립된 복합 재료이다. 다른 적합한 수지는 에폭시 수지 (즉, 에폭시기를 함유하는 단량체 또는 성분의 교차-반응(cross-reacting)으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 수지)이다.

[0037] 동일한 것들 (예를 들어, 알루미늄-알루미늄 기재들) 사이에 우수한 접합이 달성될 수 있지만, 또한 상이한 기재들 (예를 들어, 알루미늄과 강 또는 알루미늄과 플라스틱 또는 강과 플라스틱) 사이에도 우수한 접합이 달성될 수 있다.

[0038] 인산 에스테르

[0039] 적합한 인산 에스테르는 하기 화학식 I로 나타낸 인산 에스테르 및 그의 염이다:

[0040] [화학식 I]



[0042] 화학식 I에서, R은 하나 이상의 카르복실산 에스테르 단위 및/또는 하나 이상의 우레탄 단위를 포함하고, 적어도 하나의 에테르기를 추가로 함유하는 지방족 또는 방향족 잔기를 나타낸다. 화학식 I에서, n은 1 또는 2의 정수를 나타낸다. 일 실시 형태에서, R은 적어도 하나의 카르복실산 에스테르기 및/또는 적어도 하나의 우레탄기를 함유하는 옥시알킬화, 바람직하게는 에톡실화 모노알코올을 나타낸다. 화학식 I에 따른 화합물(여기서, R기는 동일하거나 상이할 수 있음)의 혼합물이 또한 고려된다.

[0043] 잔기 R은 전형적으로 분자량이 200 내지 1,000 g/mol, 바람직하게는 300 내지 5,000 g/mol, 가장 바람직하게는 400 내지 2,000 g/mol이다.

[0044] 인산 에스테르는 전형적으로 산가(acid value)가 50 내지 150 mg KOH/g, 바람직하게는 75 내지 130 mg KOH/g이다.

[0045] 화학식 I에 따른 인산 에스테르 및 그의 합성이, 예를 들어 미국 특허 제5,130,463호에 기재되어 있다. 이것은 인산 화합물을 화학식 R-OH (여기서, R은 전술한 의미를 가짐)에 상응하는 모노하이드록시 화합물의 1 내지 2개의 등가물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0046] 인산 화합물의 예에는 옥시염화인, 오산화인, 인산, 폴리인산 및 아세틸 포스페이트가 포함된다.

[0047] 인산 에스테르의 염은 유기 또는 무기 염기를 사용하여 남아 있는 그의 산기를 통해 형성될 수 있다. 적합한

유기 염기의 예에는 1차, 2차 및 3차 아민 및 아미노알코올이 포함된다. 적합한 무기 염기의 예에는 NH_3 , NaOH , KOH , LiOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 포함된다.

- [0048] 모노하이드록시 화합물, ROH는 적어도 하나의 에테르 산소 원자(-O-) 및 적어도 하나의 카르복실산 에스테르 기(-COO-) 및/또는 우레탄 기(-NHCOO-)를 포함한다.
- [0049] 이들 화합물은 하이드록실 중결된 폴리에테르-폴리에스테르, 폴리에테르-폴리우레탄 또는 폴리에테르-폴리에스테르-폴리우레탄이며, 이들 각각의 기는 블록으로 또는 랜덤하게 배열될 수 있다.
- [0050] 적합한 폴리에테르-폴리에스테르 기에는 분자량(Mn)이 약 100 내지 5,000 범위인 모노하이드록시폴리에테르에 의해, 예를 들어 카프로락톤과 같은 락톤을 중합시킴으로써 얻어지는 것들이 포함된다.
- [0051] 추가의 적합한 폴리에테르-폴리에스테르 기에는 전술한 모노하이드록시폴리에테르의 존재 하에 글리콜과 2염기 산의 축합에 의해 얻어질 수 있는 것들이 포함된다.
- [0052] 추가의 적합한 폴리에테르-폴리에스테르 기에는 전술한 모노하이드록시폴리에테르의 존재 하에 하이드록시카르복실산의 축합에 의해 얻어질 수 있는 것들이 포함된다.
- [0053] 적합한 폴리에테르-폴리우레탄 기 및/또는 폴리에테르-폴리에스테르-폴리우레탄 기에는 전술한 모노하이드록시폴리에테르의 존재 하에 다이하이드록시 화합물에 대한 다이아이소시아네이트의 첨가에 의해 얻어질 수 있는 것들이 포함된다. 이들 우레탄 기-함유 화합물을 형성하기에 적합한 다이하이드록시 화합물에는 다이올, 유리하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 것들, 폴리옥시알킬렌 글리콜 및/또는 다이하이드록시-작용성 폴리에스테르, 바람직하게는 분자량이 2,000 이하인 것들이 포함된다.
- [0054] 유용한 다이아이소시아네이트에는 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 테트라메틸렌-, 헥사메틸렌-, 트라이메틸헥사메틸렌-, 도데카메틸렌-, 아이소포론-, 톨루엔- 및 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 메틸렌-비스(-4-사이클로헥실다이아이소시아네이트), 또는 1,4-사이클로헥산-비스-(메틸아이소시아네이트)가 포함된다.
- [0055] 본 발명의 조성물에 유용한 인산 에스테르는 구매가능하며, 예를 들어 독일 소재의 비와이케이 케미(BYK Chemie)로부터 입수가 가능한 BYK-W 9010 및 BYK-W 996이 포함된다.
- [0056] 인산 에스테르는 전형적으로 경화성 에폭시 조성물 100부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.15 내지 0.5 중량부의 양으로 사용된다.
- [0057] 인산 에스테르는 바람직하게는 100% 고형물 물질로서 사용되지만, 또한 액체 중의 분산물 또는 용액으로서 사용될 수도 있다. 적합한 액체 또는 용매에는, 예를 들어 2-메톡시-1-메틸에틸 아세테이트 및 석유가 포함되지 않아 한정되지 않는다. 바람직하게는, 인산 에스테르는 용매 없이 사용된다.
- [0058] 에폭시 수치:
- [0059] 경화성 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭시-작용기를 갖는 중합체이다. 이들은 에폭시 작용기의 개환 반응에 의해 중합가능하거나 가교-결합가능하다. 전형적으로, 그러나 배타적이지는 않게, 상기 중합체는 에폭시-작용기를 갖는 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하지만, 에폭시 수치에는, 예를 들어 에폭시 기를 함유하는 실리콘계 중합체, 또는 에폭시 기로 개질되거나 코팅된 유기 중합체 입자, 또는 에폭시 기-함유 중합체로 개질되거나, 그 중에 분산되거나, 그로 코팅된 입자가 또한 포함될 수 있다. 에폭시 수지는 1개 이상, 1개 초과, 또는 2개 이상의 평균 에폭시-작용기를 가질 수 있다.
- [0060] 경화성 에폭시 수지는 방향족, 지방족, 지환족 또는 그의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 글리시딜 또는 폴리글리시딜 에테르 타입의 부분(moiety)을 함유한다. 그러한 부분은, 예를 들어 하이드록실 작용기(예를 들어, 2가 또는 다가 페놀 또는 지방족 알코올 - 폴리올을 포함함 - 이지만 이에 한정되지 않음)와 에피클로로하이드린-작용기의 반응에 의해 얻어질 수 있다. 본 명세서에 언급된 바와 같이, 2가 페놀은 페놀의 방향족 고리에 결합된 2개 이상의 하이드록시 기("방향족" 하이드록시 기로도 지칭됨)를 함유하는 페놀이거나, 또는 폴리페놀의 경우에는 2개 이상의 하이드록시 기가 방향족 고리에 결합된다. 이는, 하이드록실 기가 폴리페놀의 동일한 고리 또는 폴리페놀의 각각의 상이한 고리에 결합될 수 있음을 의미한다. 따라서, 용어 "2가 페놀"은 2개의 "방향족" 하이드록시 기를 함유하는 페놀 또는 폴리페놀에 한정되지 않고, 다가 페놀, 즉, 2개 초과 "방향족" 하이드록시 기를 갖는 화합물도 포함한다. 유용한 2가 페놀의 예에는 레소르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메

틸메탄, 다이하이드록시-다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐-프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐-톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실-메탄, 및 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성체 및 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2-다이하이드록시-1,1-다이아프틸메탄을 포함하는 폴리페놀이 포함된다.

[0061] 바람직한 에폭시 수지에는, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 그의 조합과 같은, 그러나 이에 한정되지 않는 2가 또는 다가 페놀의 글리시딜 에테르 또는 폴리글리시딜 에테르를 함유하거나 또는 그로 이루어진 에폭시 수지가 포함된다. 전술한 방향족 에폭시 수지를 사용하는 대신에 또는 그의 사용에 더하여, 그의 전체적으로 또는 부분적으로 수소화된 유도체(즉, 상응하는 지환족 화합물)가 또한 사용될 수 있다.

[0062] 바람직하게는 에폭시 수지는 실온에서 액체이지만, 또한 고형 에폭시 수지 또는 수지 입자가 사용될 수도 있거나 또는 용해된 형태로, 예를 들어 다른 액체 수지 중에 용해 또는 분산된 형태로 사용될 수도 있다.

[0063] 구매가능한 에폭시 수지의 예에는 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르(예를 들어, 독일 로즈바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Speciality Chemicals GmbH)로부터 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 830 또는 에폰 1001로, 또는 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co)로부터 상표명 D.E.R.-331 또는 D.E.R.-332로 입수가능함); 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인크.(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 입수가능한 에피클론(EPICLON) 830, 또는 독일 슈발바흐/Ts. 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 D.E.R.-354); 다이글리시딜 에폭시 작용기를 함유하는 실리콘 수지; 난연성 에폭시 수지(예를 들어, DER 580, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 브롬화 비스페놀 타입 에폭시 수지)가 포함되며; 비스페놀을 기재로 한 다른 에폭시 수지가 상표명 에피코테(EPIKOTE; 독일 로즈바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스), D.E.N.(독일 슈발바흐/Ts. 소재의 다우 케미칼 컴퍼니), 또는 에필록스(EPILOX; 독일 레우나 소재의 레우나 에필록스 게엠베하(Leuna Epilox GmbH))로 구매가능하다.

[0064] 강인화제:

[0065] 강인화제는 경화된 에폭시 수지의 인성(toughness)을 증가시킬 수 있는, 전술한 에폭시 수지 이외의 중합체이다. 인성은, 예를 들어 본 명세서에 제공된 실시예 섹션에 기재된 바와 같이, DIN 2243-2에 따른 경화된 조성물의 유동 롤러 박리 시험(floating roller peel test)에 의해 측정될 수 있다. 전형적인 강인화제에는 코어/셸 중합체 및 액체 고무가 포함된다.

[0066] 특히 적합한 강인화제에는 코어/셸 중합체가 포함된다. 코어-셸 중합체는 코어로서 지칭되는 내부 부분과, 셸로 지칭되는 외부 부분을 포함하는 구조를 갖는다. 코어-셸 중합체의 코어는 전형적으로 탄성중합체이다. 이는 전형적으로 낮은 유리 전이 온도(Tg; 예를 들어, 약 -30℃ 미만, 또는 바람직하게는 약 -50℃ 미만의 Tg)를 갖는다. 코어 및 셸은 동일하거나 상이한 중합체로 제조될 수 있다.

[0067] 코어-셸 중합체의 코어는 다이엔의 중합체 또는 공중합체를 포함하거나 또는 그로 이루어질 수 있으며, 이는 코어가 2개의 불포화체를 갖는 올레핀으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있음을 의미한다. 그러한 올레핀의 예에는 부타다이엔 및 아이소부타다이엔이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 코어-셸 중합체의 코어는 또한 저급 알킬 아크릴레이트(예를 들어, 최대 20개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트)로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 그러한 알킬 아크릴레이트의 예에는 n-부틸-, 에틸-, 아이소부틸- 또는 2-에틸헥실아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 코어-셸 중합체의 코어는 실리콘 수지 또는 그의 공중합체를 또한 포함할 수 있다. 코어-셸 중합체의 코어는 전술한 단량체들 중 하나 이상과 스티렌 또는 스티렌-유도체의 공중합체를 또한 포함할 수 있다. 그러한 공중합체의 예에는 부타다이엔-스티렌 공중합체가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0068] 코어-셸 중합체의 셸은 코어의 중합체 및 하나 이상의 추가의 공중합체를 포함할 수 있다. 전형적인 공중합체에는 불포화 올레핀(예를 들어, 단일불포화 올레핀, 예컨대 에틸렌, 스티렌 등이지만 이에 한정되지 않음), 올레핀산 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트이지만 이에 한정되지 않음), 올레핀산(예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트이지만 이에 한정되지 않음) 또는 올레핀계 할로젠(예를 들어, 비닐 클로라이드이지만 이에 한정되지 않음)으로부터 유도가능한 반복 단위를 포함하는 중합체가 포함된다.

[0069] 셸은 코어의 중합체를 또한 함유하지 않을 수도 있지만, 불포화 올레핀(예를 들어, 단일불포화 올레핀, 예컨대 에틸렌, 스티렌 등이지만 이에 한정되지 않음), 올레핀산 에스테르(비닐 아세테이트이지만 이에 한정되지 않음)

음), 올레핀산(예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트이지만 이에 한정되지 않음) 또는 올레핀계 할로젠(예를 들어, 비닐 클로라이드이지만 이에 한정되지 않음)으로부터 유도가능한 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 함유한다. 코어-셸 중합체는 에폭시 수지 또는 경화제와 반응할 수 있는 반응 기를 가질 수 있거나 갖지 않을 수 있다. 반응 기에는, 예를 들어 에폭시 기, 에컨대 글리시딜 에테르 기가 포함될 수 있는데, 이는 글리시딜 메타크릴레이트를 단량체로서 사용함으로써 셸 내로 도입될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 코어-셸 중합체는 에폭시 기 및/또는 아민 기와 같이, 제형 내에 포함된 경화제 또는 에폭시-수지와 반응할 수 있는 반응 기를 함유하지 않는다.

[0070] 코어-셸 중합체는, 예를 들어 소정 입자 크기가 생성될 때까지 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서, 중합은, 예를 들어 셸이 입자 주위에 중합되도록 단량체 공급을 변화시킴으로써 변경된다. 대안적으로, 셸은 코어 상에 그래프팅되거나 가교결합 반응에 의해 도입될 수 있다. 코어-셸 중합체의 제조 방법의 예는, 예를 들어 홀덴-알버턴(Hallden-Alberton) 및 윌스(Wills)의 미국 특허 제5,186,993호와, 오자리(Ozari) 및 바라바스(Barabas)의 미국 특허 제4,315,085호, 또는 카즈미(Katsumi) 및 마사쿠니(Masakuni)의 유럽 특허 출원 제1,632,533호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0071] 코어-셸 중합체는 고형물일 수 있다. 코어-셸 중합체는 미립자 물질일 수 있다. 코어-셸 중합체는 평균 입자 크기(수평균)가 약 20 nm 내지 약 4,000 nm 또는 약 50 nm 내지 약 500 nm일 수 있다. 입자 크기는 전자 현미경법에 의해 결정될 수 있다.

[0072] 코어 셸 중합체는 수 개의 유리 전이 온도를 가질 수 있다 (코어 및 셸 물질은 화학적으로 상이할 수 있다). 본 명세서에 규정된 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 유리 전이 온도(Tg)가 약 -30℃ 미만 또는 약 -50℃ 미만인 적어도 하나의 코어-셸 중합체를 함유하며, 더욱 더 바람직하게는 코어-셸 중합체는 적어도 하나의 Tg가 약 -50℃ 미만 또는 심지어는 약 -70℃ 미만이다.

[0073] 코어 셸 중합체는 총 조성물의 약 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 30%의 양으로 경화성 조성물에 사용될 수 있다.

[0074] 코어 셸 중합체는, 예를 들어 상표명 제니오펠(GENIOPERL; 독일 뮌헨 소재의 바커 케미(Wacker Chemie)로부터의 실리콘계 코어-셸 중합체), 알비두르(ALBIDUR; 독일 지슈타흐트 소재의 나노레진즈(Nanoresins)로부터의 실리콘계 코어-셸 중합체), 파라로이드(PARALOID) EXL(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터의 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 코어-셸 중합체), 또는 케인 에이스(KANE ACE) MX(벨기에 브뤼셀 소재의 카네카(Kaneka))로 구매가능하다. 대부분의 구매가능한 코어-셸 중합체는 약간의 에폭시 수지 중에 분산되며, 에폭시 당량은 공급자에 의해 표시된다. 에폭시 수지의 이러한 도입량은 조성물을 구성할 때 그리고 에폭시:경질화제(경화제) 비를 조정할 때 고려되어야 한다.

[0075] 코어-셸 중합체에 더하여 또는 그 대신에, 본 조성물은 다른 강인화제를 함유할 수 있다. 그러한 강인화제에는 액체 고무가 포함된다. 전형적인 예에는 부타다이엔 또는 아이소부타다이엔으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체가 포함된다. 액체 고무에는, 예를 들어 부타다이엔 또는 아이소부타다이엔과 아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 공중합체가 포함될 수 있다. 특정 예에는 액체 부타다이엔 아크릴로니트릴 고무(ATBN)가 포함된다. 그러한 액체 고무는, 예를 들어 아민-중결된 고무(ATBN) 또는 카르복실레이트-중결된 고무(CTBN) 또는 자유 에폭시- 또는 메타크릴레이트 말단 기를 함유하는 액체 고무와 같은 반응성 말단 기를 함유할 수 있거나 또는 함유하지 않을 수 있다. 고무는 중합체가 탄성중합체임을 의미한다. 액체 부타다이엔 고무의 첨가는 승온, 특히 90℃, 120℃ 또는 심지어는 135℃의 온도에서 경화 접착제의 기계적 강도를 향상시키는 것으로 여겨진다. 액체 부타다이엔 고무는, 예를 들어 루브리졸 어드밴스드 머티리얼즈(Lubrizol Advanced Materials)로부터 상표명 하이카(HYCAR) 또는 독일 지슈타흐트 소재의 나노레진즈 아게(Nanoresins AG)로부터 상표명 하이프로(HYPRO)로 구매가능하다.

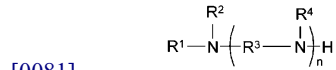
[0076] 아민 경화제:

[0077] 본 명세서에 규정된 경화성 조성물은 하나 이상의 아민 경화제를 포함한다.

[0078] 본 명세서에 언급된 경화제는 에폭시 수지를 가교결합시킬 수 있는 화합물이다. 전형적으로, 이러한 제제는 1차 또는 2차 아민이며, 이 경우 1차 아민이 바람직하다. 아민은 하나 이상의 아미노 부분을 갖는 지방족, 지환족 또는 방향족 구조일 수 있다.

[0079] 본 발명에 유용한 경화제에 대한 예에는 하기 일반 화학식 II를 갖는 아민이 포함된다:

[0080] [화학식 II]



[0082] 여기서,

[0083] 잔기 R^1 , R^2 , 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄화수소(예를 들어, 알킬) 또는 알콕시 또는 폴리옥시알킬 잔기 - 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유함 - 를 나타낼 수 있다. R^3 은 탄화수소, 알킬에테르 또는 폴리에테르 알킬 잔기를 나타내며, 이는 바람직하게는 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유한다. 더 바람직하게는 R^3 은 폴리에테르알킬 잔기이다. 바람직하게는, 잔기 R^1 , R^2 , 및 R^4 는 아민이 적어도 1개 또는 2개의 1차 아민 기를 함유하도록 선택되며;

[0084] n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0085] R^3 이 알킬인 적합한 경화제의 예에는 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 트라이에틸렌 테트라아민, 프로필렌 다이아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 헥사에틸렌 헵타아민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌-다이아민 등이 포함된다.

[0086] 경화제는 1개 또는 2개 이상의 1차 아민 부분을 갖는 폴리에테르 아민일 수 있다. 폴리에테르 아민은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개 또는 1 내지 12개, 또는 1 내지 6개의 카테나형(catenary) 에테르(산소) 원자를 가질 수 있다. 적합한 폴리에테르 아민은 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도될 수 있는 것들을 포함한다. 적합한 폴리에테르 아민은 헌츠만 케미칼스(Huntsman Chemicals)로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 구매가능하거나, 예를 들어 독일 루드비히스펜 소재의 바스프(BASF)로부터 구매가능한 TTD (4,7,10-트라이옥사트라이트칸-1,13-다이아민)이다.

[0087] 경화제의 바람직한 부류에는 폴리아미도 아민이 포함된다. 폴리아미도 아민은 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)로부터 상표명 안카미드(ANCAMIDE)로 구매가능하다.

[0088] 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3 내지 30 중량%, 바람직하게는 7 내지 15 중량%의 경화제를 함유할 수 있다.

[0089] 에폭사이드 부분 대 아민 경화제의 몰비는 일상적인 실험을 통해 최적 성능을 달성하도록 조절될 수 있다. 예를 들어, 그 비는 약 5:1 내지 약 1:5, 또는 약 1:1 내지 약 1:3일 수 있다.

[0090] 충전제:

[0091] 조성물은 하나 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 조성물은 조성물의 밀도를 감소시킬 수 있는 충전제 물질을 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 조성물의 "밀도를 감소시킬 수 있는"은 충전제를 포함하는 조성물이 충전제가 없는 조성물보다 더 낮은 밀도를 가짐을 의미한다. 전형적으로, 본 조성물은 그러한 충전제 물질을 15 내지 60 중량% 포함할 수 있다. 경화성 조성물의 밀도를 감소시킬 수 있는 충전제에는 저밀도 무기 충전제(즉, 밀도가 0.1 내지 0.5 g/cm³인 무기 충전제) 및 저밀도 유기 충전제(즉, 밀도가 0.01 내지 0.30 g/cm³인 유기 충전제)가 포함된다. 저밀도 무기 충전제가 바람직하다. 유기 충전제 및 무기 충전제의 조합이 사용될 수 있지만, 무기 저밀도 충전제가 바람직하게는 유기 충전제보다 과량으로 사용된다.

[0092] 저밀도 무기 충전제는 바람직하게는 무기 입자, 무기 미소구체 및 특히 중공 무기 입자 또는 미소구체로부터 선택된다. 이러한 입자, 및 특히 미소구체는 예로서 유리, 실리카, 세라믹 (졸-겔 유도된 것을 포함함), 지르코니아 또는 그의 조합을 포함하는 물질을 비롯한 다양한 물질로부터 선택될 수 있다.

[0093] 충전제는 바람직하게는 경화된 조성물의 압축 강도를 희생시키지 않고도 경화된 조성물의 유리한 밀도를 가능하게 하도록 선택된다. 충전제는 바람직하게는 5 g/cm³ 미만, 더 바람직하게는 0.12 내지 0.42 g/cm³의 밀도를 나타낸다. 충전제는 전형적으로 500 μm 미만 또는 10 내지 100 μm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0094] 바람직한 중공 무기 미소구체에는, 예를 들어 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 글래스 버블즈(Glass bubbles) D32 또는 스카치라이트(Scotchlite) D32/4500으로 구매가능한 유리 미소구체가 포함된다.

[0095] 경화성 조성물에 사용되는 충전제의 농도 및 성질은 바람직하게는, 경화된 조성물의 밀도가 1 g/cm³ 미만, 더 바

람직하게는 0.9 g/cm³ 미만, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 내지 0.8 g/cm³가 되도록 선택된다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 낮은 밀도를 갖는다. 바람직하게는, 경화성 조성물은 밀도가 0.5 내지 1.0 g/cm³ 미만이다. 바람직하게는, 경화 후에 얻어지는 조성물은 또한 밀도가 약 0.5 내지 약 1.0 g/cm³ 미만이다.

[0097] 기타 성분

[0098] 본 조성물은 반응성 희석제, 요변제, 안료, 난연제, 산화방지제, 2차 경화제, 촉매 등과 같은 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

[0099] 반응성 희석제 및 요변제는 접착제 조성물의 유동 특성을 조절하기 위해 첨가될 수 있다.

[0100] 요변제:

[0101] 요변제는 조성물이 물-유사 주도(consistency) 또는 점도를 갖지 못하도록 하기 위하여 조성물에 첨가될 수 있다. 요변제는 전형적으로 50 nm 미만의 입자 크기를 갖는 미립자 물질이다. 바람직한 요변제에는 건식 실리카가 포함된다. 요변제는 독일 슈탈바흐 임 타우누스 소재의 카보트(Cabot)로부터 상표명 캡-오-실(Cab-O-Sil)로 또는 독일 프랑크푸르트 소재의 테구사 에보닉 게엠베하(Degussa Evonik GmbH)로부터 상표명 에어로실(Aerosil)로 구매가능하다. 전형적으로, 이들은 전체 경화성 조성물을 기준으로 최대 5 중량% 또는 최대 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0102] 반응성 희석제:

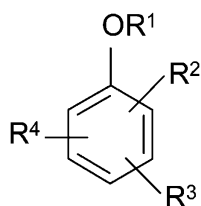
[0103] 반응성 희석제는 단량체성 에폭시-함유 분자이다. 바람직하게는, 이것은 포화 또는 불포화 환형 골격을 갖는다. 바람직한 반응성 말단 에테르 부분은 글리시딜 에테르를 포함한다. 적합한 희석제의 예에는 레소르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르가 포함된다. 구매가능한 반응성 희석제는, 예를 들어 헥시온의 "리액티브 딜루언트(Reactive Diluent) 107" 또는 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인크의 "에포딜(Epodil) 757"이다.

[0104] 반응성 희석제는 전체 경화성 조성물을 기준으로 최대 15 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

[0105] 2차 경화제:

[0106] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 2차 경화제를 또한 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 2차 경화제에는 이미다졸, 이미다졸-염, 이미다졸린 또는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 것들을 비롯한 방향족 3차 아민이 포함된다:

[0107] [화학식 III]



[0108]

[0109] 여기서,

[0110] R¹은 H 또는 알킬, 예를 들어 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸이고;

[0111] R²는 CHNR⁵R⁶이고;

[0112] R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 존재하거나 부재할 수 있으며, 존재할 경우에는 R³ 및 R⁴는 CHNR⁵R⁶이고;

[0113] R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 알킬, 바람직하게는 CH₃ 또는 CH₂CH₃이다.

[0114] 2차 경화제에 대한 한 예는 에어 프로덕츠 케미칼스 유럽 비.브이.(Air Products Chemicals Europe B.V.)로부터 안카민(ANCA-MINE) K54로서 구매가능한 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀이다.

- [0115] 난연제 시스템:
- [0116] 본 명세서에 규정된 조성물은, (1) 알칼리 토금속 수산화물 및 알루미늄족 수산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물, 및 (2) 적어도 하나의 인-함유 물질의 혼합물을 포함하는 난연제 시스템을 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 본 조성물은 상기의 (1) 및 (2)의 난연제 시스템을 전체 조성물을 기준으로 2 내지 50 중량% 및 바람직하게는 10 내지 50 중량% 포함한다.
- [0117] 알칼리 토금속 수산화물 및 알루미늄족 수산화물을 포함하는 군의 화합물 (1)은 종종 연기 억제제(smoke suppressant)로도 지칭된다. 특히 바람직한 화합물에는 알루미늄 3수화물 (= 산화알루미늄 3수화물, 때때로 수산화알루미늄으로도 지칭됨) 및 수산화마그네슘이 포함된다. 구매가능한 알루미늄 3수화물에는 알마티스(Almatis)로부터 입수가 가능한 스페이스 라이트(SPACE RITE)가 포함된다.
- [0118] 인-함유 물질 (2)는, 예를 들어 캡슐화 원소상 적인(encapsulated elemental red phosphorous), 멜라민 포스페이트, 다이멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 및 예를 들어 알루미늄 포스피네이트와 같은 무기 포스피네이트를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 원소상 적인 및 무기 포스피네이트가 바람직하다. 구매가능한 캡슐화 적인에는 독일 소재의 클라리언트(Clariant)로부터 입수가 가능한 엑솔리트(Exolit) RP 6500이 포함된다.
- [0119] 난연제 시스템은 또한 선택적인 붕소-함유 물질, 예를 들어 바륨 메타보레이트, 칼슘 메타보레이트, 아연 메타보레이트, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함할 수 있다. 이들 물질은 경화성 조성물의 질량에 대해 최대 25 중량%를 제공할 수 있다.
- [0120] 촉매:
- [0121] 본 조성물은 경화 반응을 가속시키기 위한 금속 염 촉매를 선택적으로 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물에서 작동가능한 적합한 촉매에는 I족 금속, II족 금속 또는 란타넘족 염이 포함되며, 여기서 음이온은 니트레이트, 요오다이드, 티오시아네이트, 트라이플레이트, 알콕사이드, 퍼클로레이트 및 설포네이트로부터 선택되고, 이때 니트레이트, 요오다이드, 티오시아네이트, 트라이플레이트 및 설포네이트 - 그의 수화물을 포함함 - 가 바람직하다. 바람직한 I족 금속(양이온)은 리튬이며, 바람직한 II족 금속은 칼슘 및 마그네슘이며, 칼슘이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 촉매 염은 질산란탄, 트라이플산란탄, 요오드화리튬, 질산리튬, 질산칼슘 및 그의 상응하는 수화물이다. 일반적으로, 염의 촉매량이 사용된다. 대부분의 응용에 있어서, 촉매는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 3.0 중량부 미만으로 사용될 것이다. 전형적으로, 약 1:1 내지 약 3:1의 금속 염 촉매 대 2차 경화제의 중량비가 사용될 수 있다.
- [0122] 안료:
- [0123] 안료에는 산화제2철, 벽돌 가루(brick dust), 카본 블랙, 산화티타늄 등을 비롯한 무기 또는 유기 안료가 포함될 수 있다.
- [0124] 접착 특성:
- [0125] 경화성 조성물은 경화시에 원하는 기계적 강도가 달성되도록 할 그러한 양으로 전술한 성분들을 함유한다. 전술한 성분들을 사용함으로써, 하기 특성들 중 하나 이상 또는 이들 전부를 갖는 경화된 접착제가 제조될 수 있다:
- [0126] a) 알루미늄 기재 상에서의 유동 롤러 박리 강도가 (하기 방법 섹션에 기재된 유동 롤러 박리 강도에 따라 측정될 때) 23℃에서 80 N/25 mm 이상인 경화된 접착제;
- [0127] b) 강 기재 상에서의 중첩 전단 강도가 (하기 방법 섹션에 기재된 중첩 전단 강도 시험에 따라 측정될 때) 23℃에서 10 MPa 이상인 경화된 접착제;
- [0128] c) 에칭된 알루미늄 기재 상에서의 중첩 전단 강도가 (하기 방법 섹션에 기재된 중첩 전단 강도 시험에 따라 측정될 때) 23℃에서 10 MPa 이상인 경화된 접착제;
- [0129] d) 유리 섬유 페놀성 복합재 기재 상에서의 중첩 전단 강도가 (하기 방법 섹션에 기재된 중첩 전단 강도 시험에 따라 측정될 때) 23℃에서 5 MPa 이상인 경화된 접착제.
- [0130] 본 조성물은 바람직하게는 실온에서 경화가능하다.
- [0131] 접착제는 실온에서 7일 동안 경화될 수 있다. 경화는 열을 가함으로써, 예를 들어 75 ℃에서 30분 동안 가열함

으로써 가속될 수 있다.

[0132] 접착제 조성물:

[0133] 접착제 조성물은 바람직하게는 유기 또는 수성 용매를 함유하지 않는다. 본 명세서에 언급되는 용매는 조성물의 성분들과 반응하지 않고 조성물로부터 제거될 수 있는 액체이다. 전형적으로, 용매는 주위 조건에서의 비점이 150℃ 미만, 바람직하게는 130℃ 미만인 액체이다. 접착제 조성물은 바람직하게는 무용매 조성물, 예를 들어 100% 고형물 조성물이다.

[0134] 접착제 조성물은 실온에서 경화성이고/이거나 열 경화성이다. 본 명세서에 규정된 접착제 조성물은 1-부분(one-part) 또는 2-부분(two-part) 조성물일 수 있으며, 이 경우 2-부분 조성물이 조기 경화를 방지하기 위해 바람직하다. 2-부분 조성물의 경우, 반응성 부분들은 서로 분리된 상태로 유지되며, 접착제는 이들 두 부분을 함께 혼합함으로써 제조된다. 혼합은 바람직하게는 사용하기 직전에 수행된다. 먼저 성분들을 함께 혼합하고 실온에서 경화되게 한 후, 선택적으로 이어서 열 경화시키는 것이 가능하다. 2-부분 조성물은 전형적으로 부분 A 및 이로부터 분리된 부분 B를 포함한다. 접착제 조성물의 추가 성분들을 함유하는 분리된 추가 부분들이 또한 고려된다. 전형적으로, 2-부분 조성물은 부분 (B) 내에 약 10 내지 약 50 중량%(wt.%)의 에폭시 수지, 약 0.25 내지 약 1%의 인산 에스테르, 약 10 내지 약 40 중량%의 강인화제, 약 1 내지 약 20 중량%의 충전제를 함유하며, 여기서 부분 (B) 내의 성분들의 총량은 100%를 제공한다.

[0135] 전형적으로, 부분 (A)는 40 내지 90 중량%의 경화제 및 1 내지 10 중량%의 충전제를 함유하며, 여기서 성분들의 총량은 100%를 제공한다.

[0136] 본 조성물은 부분 (B) 또는 부분 (A) 중 어느 하나에 또는 이들 둘 모두에 5 내지 40 중량%의 양으로 액체 고무, 바람직하게는 액체 부타다이엔 고무를 추가로 함유할 수 있다. 예를 들어, 아민-중결된 부타다이엔 고무와 같이, 액체 부타다이엔 고무가 반응성인 - 이는 상기 고무가 경화 반응에 참가할 수 있는 말단 기를 가짐을 의미함 - 경우, 상기 고무는 바람직하게는 경화제와 함께 조성물의 부분 (A)에 존재한다.

[0137] 본 조성물은 하나 이상의 기타 성분들을 소량으로, 즉 전술한 성분들 유형 이외의 성분들을 전형적으로 부분 (A) 내에 최대 20 중량% 또는 최대 10 중량%, 또는 부분 (B) 내에 최대 약 15 중량% 또는 최대 약 10 중량%로 추가로 함유할 수 있다.

[0138] 2-부분 조성물로부터 경화성 접착제 조성물을 제조하기 위하여, 부분 (A) 및 부분 (B)가 조합된다. 접착제의 제조에 사용될 부분 (A) 대 부분 (B)의 비는 바람직하게는 각각 에폭시 기 함량 및 아민 함량을 기준으로 하여 이들의 당량에 의해 결정된다. 부분 (A)와 부분 (B)는 약 1:1의 (아민 함량 대 에폭시 함량의) 당량비로 혼합된다.

[0139] 본 조성물은 조성을 최적화하기 위하여 또는 조성물을 특정 응용에 맞추도록 하기 위하여 기타 성분들을 추가로 함유할 수 있다. 이들 성분의 최적의 양은 일상 실험에 의해 확인될 수 있다.

[0140] 접착제 조성물은 임의의 편리한 기술에 의해 원하는 기재에 적용될 수 있다. 접착제 조성물은 원할 경우 냉간 적용되거나 온간 적용될 수 있다. 접착제 조성물은 이것을 압출시킴으로써 적용될 수 있거나, 이것은 코킹 건(caulking gun)과 같은 기계적 적용법을 이용하여, 또는 이것을 기재 상에 페이스팅함으로써 적용될 수 있다. 일반적으로, 접착제는 하나의 기재 또는 둘 모두의 기재에 적용된다. 기재들은 함께 접합될 기재들 사이에 접착제가 위치되도록 접촉된다. 적용 후, 경화성 조성물은 (성분들을 혼합한 후에 얻어지는 2-성분 조성물의 경우에) 접착제 조성물을 실온에서 적절한 시간 동안 유지한 후 선택적으로 승온에서 경화시킴으로써 경화된다. 응집 강도 및/또는 접착 강도가 더 이상 증가되지 않을 때 완전한 경화가 달성된다. 전형적으로, 실온 조건에서 약 7일 후에 완전한 경화가 얻어진다. 대안적인 실시 형태에서, 경화는 약 60 내지 약 80℃ 범위의 승온에서 행해질 수 있다. 전형적으로, 가열은 경화 온도에 따라 15분 이상, 30분 이상, 2시간 이상, 8시간 이상 또는 12시간 이상 동안 수행된다.

[0141] 접합하고자 하는 2개의 부품 사이에 접착제 조성물을 적용하고 접착제를 경화시켜 접합 조인트를 형성함으로써, 접착제 조성물은 용접 또는 기계적 체결구를 보완하거나 완전히 제거하기 위해 사용할 수 있다.

[0142] 접착 접합하는 영역에, 접착제는 액체, 페이스트, 및 가열시 액화될 수 있는 반-고체 또는 고체로서 적용될 수 있거나, 또는 접착제는 스프레이로서 적용될 수 있다. 접착제는 연속적인 비드(bead)로서, 중간 도트(dot), 스트라이프(stripe), 사선(diagonal) 또는 유용한 접합의 형성을 충족시킬 임의의 다른 기하학적 형태로 적용될 수 있다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 액체 또는 페이스트 형태이다. 접착제 배치 선택사항은 용접 또는

기계적 체결에 의해 증강될 수 있다.

- [0143] 접착제 조성물은 전처리 또는 프라이머의 사용을 필요로 하지 않으며, 따라서 환경적이고 경제적인 이점을 제공한다.
- [0144] 본 명세서에 규정된 경화성 조성물은 선박 운송수단, 항공기 운송수단, 또는 자동차, 모터바이크 또는 자전거와 같은 차량 운송수단의 조립과 같은 운송수단 조립에 사용될 수 있다. 특히, 경화성 조성물은 운송수단의 내부 구성요소, 예를 들어 의자, 테이블 등의 조립을 위한 접착제로서 사용될 수 있다. 조성물은 또한 차체 프레임(body frame) 구성에 사용될 수 있다. 본 조성물은 건축에서 구조용 접착제로서 또는 가정용 및 산업용 기기에서 구조용 접착제로서 또한 사용될 수 있다. 조성물의 바람직한 용도는 주방 구성요소, 특히, 예를 들어 항공기, 열차 및 선박과 같은 운송수단을 위한 운송수단 내 주방(on-board kitchen)과 같은 주방의 알루미늄 구성요소의 조립에 있다.
- [0145] 본 명세서에 규정된 특히 바람직한 구조용 접착제는, 후술되는 바와 같이 박리 또는 전단 시험 방법에서 평가될 때, (경화될 때) 금속 기재 상에서는 응집 파괴를 또는 복합재 상에서는 기재 파괴를 주로 나타낸다. "응집 파괴"는 접착제가 찢어지고 접착제의 일부가 접합된 표면들 각각에 접착된 채로 남아 있음을 의미한다. 응집 파괴되는 접합은 "견고한(robust)" 것으로 지칭된다. "기재 파괴"는 접착제가 기재보다 더 강하여 기재를 찢어지게 함을 의미한다. 접착제가 기재로부터 깨끗하게 제거되는 파괴 모드는 "접착제 파괴 모드"(adhesive failure mode)로 지칭된다.
- [0146] 하기의 실시예 및 데이터는 본 발명을 추가로 예시하지만 어떤 형태로도 본 발명을 제한하고자 함이 아니다.
- [0147] 사용된 재료:
- [0148] 안카미드 910 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.): 폴리아미도 아민 경화제
- [0149] 안카민 K54 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.): 트리스-2,4,6-다이메틸아미노메틸-페놀
- [0150] 에어로실 202 (독일 프랑크푸르트 소재의 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries): 소수성 건식 실리카.
- [0151] BYK-W 996 (독일 소재의 비와이케이-케미 게엠베하): 2-메톡시-1-메틸 에틸 아세테이트 및 석유의 50/50 블랜드 중의 산가가 71 mg KOH/g인 인산 에스테르의 50% 고형물 용액
- [0152] BYK-W 9010 (독일 소재의 비와이케이-케미 게엠베하): 산가가 129 mg KOH/g인 100% 고형물 인산 에스테르
- [0153] $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (독일 다름슈타트 소재의 브이더블유알 인터내셔널 게엠베하(VWR International GmbH)): 질산 칼슘-4수화물
- [0154] 에포딜 757 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인크.):
- [0155] 1,4-사이클로헥산다이메탄올다이글리시딜에테르.
- [0156] 에폰 828 (독일 로즈바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하): 비스페놀-A의 다이글리시딜에테르를 기재로 한 에폭시 수지, MW < 700 g/mol.
- [0157] 엑솔리트 RP 6500 (독일 소재의 클라리언트): 캡슐화 적인
- [0158] 유리 비드 (90 내지 150 μm) (미국 소재의 쓰리엠 컴퍼니):
- [0159] 하이카 1300 \times 16 (벨기에 브뤼셀 소재의 루브리콜 어드밴스드 머티리얼즈 인크.): 아민-종결된 부타다이엔-아크릴로니트릴 고무 (ATBN).
- [0160] 케인 에이스(등록상표) MX 153 (벨기에 소재의 카네카): 비스페놀-A를 기재로 한 미개질된 액체 에폭시 수지 중의 33% 코어 셸 고무.
- [0161] 스카치라이트 K20 (독일 소재의 쓰리엠): 밀도가 0.2 g/cc이고 등방압 파쇄 강도(isostatic crush strength)가 500 psi인 유리 버블.
- [0162] 스페이스라이트 S-11 (독일 소재의 알마티스): 백색 3수산화알루미늄.

- [0163] TTD (독일 루트빅샤펜 소재의 바스프): 4,7,10-트라이옥사-1,13-트라이데칸-다이하민.
- [0164] ZB-467 (스위스 소재의 챔투라(Chemtura)): 봉산아연 난연제/연기 억제제.
- [0165] Z-6040 실란 (독일 소재의 다우 코닝(Dow Corning)): 에폭시 실란.
- [0166] 시험 방법:
- [0167] 입자 크기:
- [0168] 입자 크기는 전자 현미경법에 의해 결정될 수 있으며, 평균 입자 크기는 수평균으로 표현된다.
- [0169] 응집 강도(중첩 전단 강도):
- [0170] 10 mm/min의 크로스헤드 속도(crosshead speed)로 인장 시험기를 사용하여 DIN EN 2243-1(2005)에 따라 중첩 전단 강도를 측정하였다. 열 챔버를 갖는 쾰비크/로엘(Zwick/Roell) Z050 인장-시험기(독일 울름 소재의 쾰비크 게엠베하 & 코. 카게(Zwick GmbH & Co. KG))를 사용하였다. 시험 결과를 MPa 단위로 보고하였다.
- [0171] 측정을 위하여, 스패툴라를 사용하여 시험 스트립의 일 단부 상에 접착제를 적용하고, 이어서 처리된 스트립의 단부를 처리되지 않은 스트립의 단부와 중첩시켰다. 2개의 단부들을 10 mm의 중첩을 형성하여 서로에 대해 눌렀다.
- [0172] 이어서, 스패툴라를 사용하여 과량의 접착제를 제거하였다. 중첩된 스트립을 커패시티 바인더 클립(capacity binder clip)을 사용하여 접착제 끝에서 클램핑하였다. 클램핑된 조립체를 중첩 전단 시험에 처하기 전에 7일 동안 주위 습도 및 실온에서 경화시켰다.
- [0173] 크롬-황산에 의해 에칭(70℃에서 15분 동안 에칭함, 조(bath) 조성: 27.5 w/w H₂SO₄ (밀도 1.82), 7.5 w/w Na₂Cr₂O₇·2 H₂O, 65.0 w/w 탈염 H₂O, 첨가제: 0.5 g/l 알루미늄, 1.5 g/l CuSO₄·5 H₂O)된 (독일 아글라스터하우젠 소재의 로콜 게엠베하(Rocholl GmbH)로부터 입수가 가능한) 알루미늄 2024 T3 클래드(clad), 인산염 처리(phosphated)된 강 (독일 랑겐펠트 소재의 티센 크루프 아게(Thyssen Krupp AG)로부터 입수됨) 및 유리 섬유-에폭시 수지 복합재 (오스트리아 비젠도르프 소재의 글림버저 쿤스트슈토프테크닉(Glimberger Kunststofftechnik))의 100 × 25 × 1.6 mm 시험 스트립에 대해 응집 강도를 측정하였다.
- [0174] 접착 강도(유동 롤러 박리 강도):
- [0175] 140 mm/min의 크로스헤드 속도로 작동하는, 열 챔버를 갖는 쾰비크/로엘 Z050 인장-시험기(독일 울름 소재의 쾰비크 게엠베하 & 코. 카게)를 사용하여 DIN 2243-2 (2005)에 따라 유동 롤러 박리 시험에 의해 접착 강도를 측정하였다. 시험 결과를 N/25 mm 단위로 보고하였다.
- [0176] 알루미늄 2024 T3 클래드(독일 아글라스터하우젠 소재의 로콜 게엠베하로부터 입수가 가능한)의 250 × 25 × 1.6 mm 스트립 및 300 × 25 × 0.5 mm 스트립을 메틸-에틸케톤 중에 침지시킴으로써 세정하고, 이어서 전술한 바와 같이 FPL 에칭하였다. 이들 스트립의 조립 동안 광범한 영역에 걸쳐 접착제가 유동하는 것을 피하기 위하여 이들 스트립을 200 mm × 25 mm의 여백 영역을 남겨 두고서 테플론(Teflon) 테이프(PTFE 테이프 쓰리엠 5490)로 마스킹하였다. 이는 측정 동안에 잘 한정된 균열을 초래하는 한정된 접합선을 보장한다. 경화성 접착제 조성물을 스패툴라를 사용하여 1.6 mm 스트립의 여백 영역 상에 그리고 상응하는 0.5 mm 스트립의 여백 영역 상에 적용하였다. 스트립들을 서로에 대해 눌렀고, 스패툴라를 사용하여 잔여 접착제를 제거하였다. 접합선의 길이에 걸쳐 커패시티 바인더 클립을 사용하여 양면 상에서 조립체를 클램핑하였다. 접착제를 시험 전에 7일 동안 그리고 주위 습도 및 실온에서 경화되게 하였다.
- [0177] 2 부분 접착제 조성물의 제조
- [0178] 부분 A의 제조:
- [0179] 사용된 아민 경화제를 80℃로 가열하였다. 안카민 K54를 첨가하고, 혼합물을 추가 5분 동안 교반하였다. 나머지 성분들(하기 표 비교)을 3000 rpm의 고속 믹서(DAC 150 FVZ 스피드 믹서, 독일 소재의 하우스쉴트 엔지니어링(Hauschild Engineering))를 사용하여 1분 동안 교반하면서 실온(23℃)에서 첨가하였다. 이 성분들을 소량으로 첨가하여 모든 원료 재료가 균질하게 분산됨을 확인하였다.
- [0180] 부분 B의 제조:
- [0181] 에폭시 수지 및 강인화제를 30분 동안 교반하면서 23℃에서 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 80℃로 가열하고 90

분 동안 유지하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 나머지 성분들(하기 표 비교)을 후속적으로 첨가하고, 23℃에서의 각각의 첨가 후 1분 동안 3000 rpm으로 교반하면서 고속 믹서(DAC 150 FVZ 스피드믹서, 하우설파트 엔지니어링)로 균질화하였다.

[0182] 부분 A와 부분 B의 혼합

[0183] 부분 A 및 부분 B를 믹스팩(MixPac)으로부터의 (2/1) 400 ml 카트리지 내로 충전하였다. 동적 혼합 노즐을 카트리지에 장착하였다. 공압식 건(pneumatic gun)을 사용함으로써, 두 부분 모두를 400 kPa (4 bar) 압력을 적용하여 압출하였다. 이어서, 조성물을 7일 동안 23℃에서 경화시켰다.

[0184] 실시예

[0185] 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1

[0186] 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1에서는, 표 1의 부분 A와 표 2의 상이한 부분 B를 혼합함으로써 경화성 조성물을 제조하였다. 실시예 1 및 실시예 2의 부분 B는 인산 에스테르를 포함하였다. 비교예 C-1의 부분 B는 인산 에스테르를 함유하지 않고, 당업계에서 에폭시 화합물용 접착 촉진제로서 알려진 에폭시 실란을 함유하였다. 모든 경우에, 부분 A와 부분 B를 조합하여 A:B의 당량비가 1:1이 되도록 하였다. 접착제 조성물을 응집 강도 및 접착 강도에 대해 시험하였다. 시험 결과가 표 3에 기록되어 있다.

[0187] [표 1]

부분 A의 조성

성분	중량%
하이카 1300 X 16	11.28
TTD	7.18
안카미드 910	41.03
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1.03
안카민 K54	9.23
수산화알루미늄	25.64
붕산아연	3.08
에어로실 R202	0.51
스카치라이트 K20	1.03
총계	100.00

[0188]

[0189] [표 2]

부분 B의 조성			
성분 (단위: 중량%)	B1	B2	C1-B
케인 MX 153	25,50	25,50	25,50
에폰 828	15,00	15,00	15,00
엑솔리트 RP 6500	10,00	10,00	10,00
에포딜 757	15,00	15,00	15,00
수산화알루미늄	28,20	28,20	28,20
붕산아연	5,00	5,00	5,00
유리 비드 (90 내지 150 μ m)	1,00	1,00	1,00
BYK-W 996	0,00	0,30	0,00
BYK-W 9010	0,30	0,00	0,00
에폭시 실란	0,00	0,00	0,30
총계	100,00	100,00	100,00

[0190]

[0191] [표 3]

경화된 접착제의 특성				
기재	시험 (1)	실시예 1 (A + B1)	실시예 2 (A + B2)	C-1 (A + C1-B)
인산염 처리된 강	전단 강도 파괴 모드	19 MPa 응집	시험되지 않음	11 MPa 접착
에칭된 알루미늄	전단 강도 파괴 모드	27 MPa 응집	22 MPa 응집	14 MPa 접착
	박리 강도 파괴 모드	140 N 응집	122 N 응집	50 N 접착
유리 섬유 페놀성 복합재	전단 강도 파괴 모드	10 MPa 기재	8 MPa 기재	6 MPa 접착

[0192]