



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0034673
(43) 공개일자 2011년04월05일

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006.01) C09J 11/00 (2006.01)

C09J 163/02 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7003746

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월22일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/051346

(87) 국제공개번호 WO 2010/011710

국제공개일자 2010년01월28일

(30) 우선권주장

61/082,867 2008년07월23일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

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

(72) 발명자

캠프벨 크리스토퍼 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

포시우스 알폰수스 브이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

고로디셔 일야

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

양영준, 김영

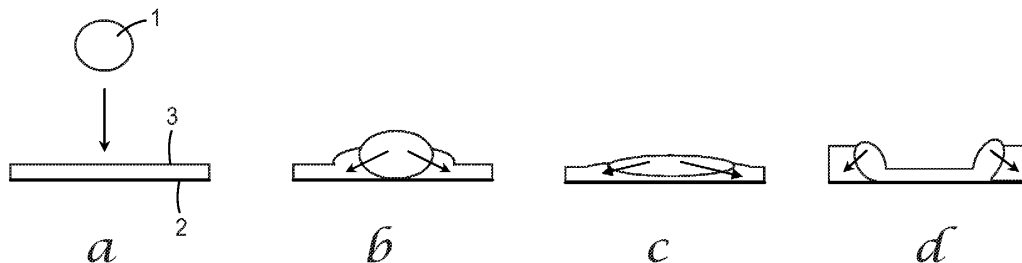
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 이액형 에폭시계 구조용 접착제

(57) 요약

경화성 에폭시 수지, 아민 경화제, 강인화제 (toughening agent), 및 오일 치환제 (oil displacing agent)를 포함하는 이액형 (two-part) 에폭시계 구조용 접착제 조성물. 상기 구조용 접착제는 임의로 반응성 액체 개질제, 충전제, 이차 경화제, 반응성 희석제, 계면활성제, 금속 염, 안료 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 구조용 접착제는 깨끗한 표면을 갖는 피착체 뿐만 아니라 탄화수소 함유 재료, 예컨대 오일, 가공 조제 및 윤활제로 오염된 표면을 갖는 피착체 사이에 접합 조인트 (bonded joint)를 형성하는데 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제 1 부분의 경화성 에폭시 수지;

제 2 부분의 아민 경화제;

제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 강인화제 (toughening agent); 및

제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 오일 치환제 (oil displacing agent)를 포함하며,

제 1 부분 및 제 2 부분이 조합되어 접착제를 형성하는, 제 1 부분 및 제 2 부분을 갖는 이액형 (two-part) 접착제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 경화성 에폭시 수지는 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 강인화제는 코어/셸 폴리머, 아크릴 폴리머, 부타디엔 니트릴 고무 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 강인화제는 부타디엔 폴리머, 부타디엔 코폴리머, 스티렌 폴리머, 스티렌 코폴리머 또는 부타디엔-스티렌 코폴리머를 포함하는 코어 및 폴리아크릴레이트 폴리머 또는 폴리아크릴레이트 코폴리머를 포함하는 셸을 갖는 코어/셸 폴리머를 포함하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 치환제는 표면 장력이 약 35 mN/m 미만인 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 치환제는 표면 장력이 약 15 내지 약 32 mN/m의 범위인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 치환제는 용해도 파라미터가 약 7 내지 약 10.5 $\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 의 범위인 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 치환제는 1,8-시네올, α -피넨 옥사이드, 리모넨 옥사이드, C₁-C₁₀ 글리시딜에테르 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 치환제 약 0.01 중량% 내지 약 25 중량%를 포함하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭시 부분을 가지고, 아민 경화제는 하나 이상의 아민 수소를 가지며, 경화성 에폭시 수지의 에폭시 부분 대 아민 경화제의 아민 수소의 몰 비는 약 0.5:1 내지 약 3:1의 범위인 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 반응성 액체 개질제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 트라이-아세토아세테이트 작용성 에스테르를 포함하는 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 옥사미도 에스테르 말단 폴리프로필렌 옥사이드를 포함하는 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 충전제는 무기 광물 섬유, 유기 섬유, 비구형 구조를 갖는 섬유, 혈소판 구조를 갖는 섬유 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 충전제는 고밀도 폴리에틸렌 섬유인 조성물.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 충전제는 SiO_2 약 37 중량% 내지 약 42 중량%, Al_2O_3 약 18 중량% 내지 약 23 중량%, $\text{CaO} + \text{MgO}$ 약 34 중량% 내지 약 39 중량%, FeO 0 중량% 내지 약 1 중량%, 및 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 약 3 중량%를 포함하는 무기 광물 섬유를 포함하는 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 실온에서 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화된 접착제 조성물은 중첩 전단 측정치 (lap shear measurement)가 적어도 17.2 MPa (2500 psi)인 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 실온에서 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화된 접착제 조성물은 T-박리 측정치가 적어도 35.0 N/cm-폭 (20 lb_f/in-폭)인 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 이차 경화제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항의 이액형 접착제 조성물을 표면에 적용하는 단계; 및 이액형 접착제 조성물을 표면과 접촉되게 경화시켜 복합품을 형성하는 단계를 포함하는 복합품의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 표면은 탄화수소 함유 재료로 오염되는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 오일 치환제는 탄화수소 함유 재료 보다 낮은 표면 장력, 탄화수소 함유 재료와 유사한 용

해도 파라미터, 또는 이들의 조합을 나타내는 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항의 이액형 접착제 조성물을 2개 이상의 부재 중 적어도 하나의 표면에 적용하는 단계;

이액형 접착제 조성물이 2개 이상의 부재 사이에 끼워 넣어지도록 부재를 결합시키는 단계; 및

이액형 접착제 조성물을 경화시켜 2개 이상의 부재 사이에 접합 조인트 (bonded joint)를 형성시키는 단계를 포함하는 부재 사이에 접합 조인트를 형성하는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 2개 이상의 부재 중 적어도 하나의 표면은 탄화수소 함유 재료로 오염되는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 오일 치환제는 탄화수소 함유 재료 보다 낮은 표면 장력, 탄화수소 함유 재료와 유사한 용해도 파라미터, 또는 이들의 조합을 나타내는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이액형 (two-part) 에폭시계 구조용 접착제, 특히 경화 시에 구조 어셈블리에 유용한 특성을 나타내는 에폭시계 접착제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이액형 에폭시계 구조용 접착제의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 구조용 접착제는 전형적으로 통상적인 접합 기술, 예컨대 스크루, 볼트, 네일, 스테이플, 리벳 및 금속 용합 프로세스 (예를 들어, 용접, 브레이징 및 솔더링)를 교체하거나 증강시키는데 사용될 수 있는 열경화성 수지 조성물이다. 구조용 접착제는 범용 공업 용도, 및 자동차 산업 및 항공 우주 산업에서의 고성능 용도를 포함하는 다양한 용도에 사용된다. 구조용 접착제로서 적합하게 하기 위해서는, 접착제는 고 기계적 강도 및 내충격성을 나타내어야 한다.

[0003] 접착력이 표면 물리화학적 현상이기 때문에, 결과적으로 접착 본드의 물리적 성질이 구조용 접착제와 접착 본드를 형성하는데 사용되는 피착체 (adherend)의 표면과의 상호 작용에 크게 좌우된다는 것이다. 이상적인 조건하에서, 구조용 접착제는 피착체의 깨끗한 표면에 사용된다. 그러나, 비용 및 처리 한계로 인해, 피착체 (예를 들어, 자동차 부품)의 표면은 종종 미처리된 채로 방치되면, 접착제/피착체 계면에서 바람직하지 않은 접착 파괴를 가져올 수 있는 탄화수소 함유 재료로 오염되어 있다. 오염물질은 강 및 알루미늄 상의 밀 (mill) 및 방식 (corrosion protection) 오일, 지문, 및 제조 프로세스 및 창고 보관 시에 발견되는 기타 먼지 및 토양을 포함할 수 있다.

[0004] 피착체 표면으로부터 탄화수소 함유 재료를 제거하는 것이 어려울 수 있다. 건식 와이핑 (dry wiping) 및/또는 가압 공기의 사용과 같은 기계적 처리는 금속 표면 상에 탄화수소 함유 재료의 박층을 남기는 경향이 있다. 액체 세정 조성물은 효과적일 수 있지만, 세정액이 수집되어 재활용되거나 폐기되어야 하기 때문에 가공처리 관점에서 덜 바람직할 수 있다. 게다가, 세정 단계 후에는 건조 기간이 통상 필요하다. 따라서, 깨끗한 표면 및 탄화수소 함유 재료로 오염된 표면에 대한 강력한 접착 본드를 형성하는 구조용 접착제가 업계 내에서 필요하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] 일 실시 형태에서, 본 발명은 제 1 부분의 경화성 에폭시 수지; 제 2 부분의 아민 경화제; 제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 강인화제 (toughening agent); 및 제 1 부분, 제 2 부분 또는 이들의 조합의 오일 치환제 (oil displacing agent)를 포함하며, 제 1 부분 및 제 2 부분이 조합되어 이액형 접착제 조성물을 형성하는,

제 1 부분 및 제 2 부분을 갖는 이액형 접착제 조성물을 제공한다.

[0006] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 이액형 접착제를 표면에 적용하는 단계 및 이액형 접착제를 표면과 접촉되게 경화시켜 복합품을 형성하는 단계를 포함하는 복합품의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 또 다른 실시 형태에 있어서, 본 발명은 이액형 접착제를 2개 이상의 부재 중 적어도 하나의 표면에 적용하는 단계, 이액형 접착제가 2개 이상의 부재 사이에 끼워 넣어지도록 부재를 결합시키는 단계, 및 이액형 접착제를 경화시켜 2개 이상의 부재 사이에 접합 조인트 (bonded joint)를 형성시키는 단계를 포함하는, 부재 사이에 접합 조인트를 형성하는 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 특성 및 측면은 상세한 설명 및 첨부 도면을 고려하여 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] <도 1>

도 1은 실시예 1에 기재된 낙하 시험 시의 잠재적인 오일 치환 화합물의 필름 파괴를 예시한다.

(발명의 상세한 설명)

본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명이 이의 적용에 있어서 하기의 설명에 기재되거나 하기 도면에 예시되는 구성 요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능할 수 있으며, 다양한 방법으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용되는 어법 및 용어는 설명을 목적으로 하는 것이지, 제한적인 것으로 간주되어서는 안 되는 것으로 이해해야 한다. 본 명세서에서 "구비하는 (including)", "포함하는 (comprising)", 또는 "갖는 (having)" 및 이들의 변형체의 사용은 그 후에 열거된 항목 및 이들의 등가물 뿐만 아니라 추가 항목을 포함하는 것으로 의미된다. 본 명세서에 언급되는 임의의 수치 범위는 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 농도 범위가 1% 내지 50%로 기재되어 있다면, 2% 내지 40%, 10% 내지 30%, 또는 1% 내지 3% 등과 같은 값이 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 이들은 단지 특별히 의도되는 것의 예이며, 열거된 최저값과 최고값 사이이고 이들 값을 포함하는 수치의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 기술되어 있는 것으로 여겨져야 한다.

본 발명은 깨끗한 기재 및 탄화수소 함유 재료로 오염된 기재에 적용될 수 있는 이액형 에폭시계 구조용 접착제에 관한 것이다. 이액형 에폭시계 구조용 접착제는 적어도 하나의 경화성 에폭시 수지, 적어도 하나의 아민 경화제, 적어도 하나의 강인화제, 및 적어도 하나의 오일 치환제를 포함한다. 구조용 접착제는 다른 성분, 예컨대 충전제 (특히 무기 광물 섬유, 유기 섬유 및/또는 비구형 및/또는 혈소관 구조를 갖는 섬유), 이차 경화제, 반응성 액체 개질제, 반응성 희석제, 계면활성제, 금속 염, 안료, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구조용 접착제는 부품들을 함께 접합시키는데 있어서 용접부 또는 기계적 패스너와 같은 통상적인 결합 수단을 교체하거나 또는 증강시키는데 사용될 수 있다.

경화성 에폭시 수지

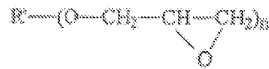
본 발명의 구조용 접착제는 적어도 하나의 경화성 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 에폭시 작용기를 포함하는 모노머, 다이머, 올리고머 또는 폴리머 에폭시 재료일 수 있다. 이러한 수지는 방향족 또는 지방족, 환상 또는 비환상, 일작용성 또는 다작용성일 수 있다. 수지의 골격은 임의의 타입일 수 있으며, 그 위의 치환기는 옥시란 환과 반응하는 친핵성 기 또는 친전자성 기 (예컨대, 활성 수소 원자)를 갖지 않는 임의의 기일 수 있다. 예시적인 치환기로는 할로젠, 에스테르기, 에테르, 설포네이트기, 실록산기, 니트로기, 아미드기, 니트릴기, 및 포스페이트기를 들 수 있다.

에폭시 수지의 분자량은 모노머 또는 올리고머 수지에 관해서는 약 100 g/몰 내지 폴리머 수지에 관해서는 50,000 g/몰 이상의 범위일 수 있다. 적절한 에폭시 수지는 전형적으로 실온에서 액체이다. 그러나, 가용성 고체 에폭시 수지도 사용될 수 있다. 에폭시 수지는 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 에폭시 성분은 특정 요건에 대하여 가교결합된 구조용 접착제의 기계적 특성을 개질하여 적합시키기 위해 2개 이상의 에폭시 수지의 혼합물을 포함한다.

사용될 수 있는 에폭시 수지의 타입으로는 예를 들어, 비스페놀 A와 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 페놀과 포름알데히드의 반응 생성물 (노볼락 수지), 과산 에폭시, 글리시딜에스테르, 글리시딜에테르, 에피클로로하이드린과 p-아미노 페놀의 반응 생성물, 에피클로로하이드린과 글리옥살 테트라페놀의 반응 생성물 등을 들 수 있다.

본 발명에 특히 유용한 에폭사이드는 글리시딜에테르 타입의 것이다. 적절한 글리시딜에테르 에폭사이드로는 일반식 (I)의 것들을 들 수 있다:

(I)



상기 식에서, R'은 예를 들어, 알킬기, 알킬 에테르기, 또는 아릴기를 포함할 수 있는 n가 유기 잔기이고; n은 적어도 1이다. 일부의 실시 형태에서, R'은 폴리(알킬렌 옥사이드)이다. 일부의 실시 형태에서, n은 1 내지 4의 범위이다.

적절한 일반식 (I)의 글리시딜에테르 에폭사이드로는 비스페놀 A 및 비스페놀 F, 지방족 다이올 또는 지환족 다이올의 글리시딜에테르를 들 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 일반식 (I)의 글리시딜에테르 에폭사이드는 분자량이 약 170 g/mol 내지 약 10,000 g/mol의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 일반식 (I)의 글리시딜에테르 에폭사이드는 분자량이 약 200 g/mol 내지 약 3,000 g/mol의 범위이다.

유용한 일반식 (I)의 글리시딜에테르 에폭사이드로는 말단 에폭시기를 갖는 직쇄상 폴리머 에폭사이드 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 다이글리시딜에테르) 및 방향족 글리시딜에테르 (예를 들어, 2가 페놀을 과량의 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써 제조된 것들)를 들 수 있다. 유용한 2가 페놀의 예로는 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 및 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2-다이하이드록시-1,1-다이나프틸메탄을 포함하는 다핵 페놀, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄, 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성질체를 들 수 있다.

적절한 시판용 방향족 및 지방족 에폭사이드로는 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르 (예를 들어, 헥시온 스페셜티 케미칼즈 게엠베하 (Hexion Specialty Chemicals GmbH (Rosbach, Germany))로부터 상표명 에폰 (EPON) 828, 에폰 872, 에폰 1001, 에폰 1310 및 에포넥스 (EPONEX) 1510 하에 입수가가능함), DER-331, DER-332, 및 DER-334 (다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA))로부터 입수가가능함); 비스페놀 F의 다이글리시딜에테르 (예를 들어, 다이니폰 잉크 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 입수가가능한 에피클론 (EPICLON) 830); PEG₁₀₀₀DGE (폴리사이언시스, 인코포레이티드 (Polysciences, Inc. (Warrington, PA, USA))로부터 입수가가능함); 다이글리시딜 에폭시 작용기를 포함하는 실리콘 수지; 난연성 에폭시 수지 (예를 들어, DER 580, 다우 케미칼 컴퍼니 (Midland, MI, USA)로부터 입수가가능한 브롬화 비스페놀형 에폭시 수지); 1,4-다이메탄을 사이클로헥실 다이글리시딜에테르; 및 1,4-부탄다이올 다이글리시딜에테르를 들 수 있다. 비스페놀을 기체로 하는 다른 에폭시 수지는 상표명 D.E.N., 에팔로이 (EPALLOY) 및 에필록스 (EPILOX) 하에 시판 중이다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지를 적어도 약 20 중량%로 포함하고, 일부의 실시 형태에서는 경화성 에폭시 수지를 적어도 약 40 중량%로 포함하며, 일부의 실시 형태에서는 경화성 에폭시 수지를 적어도 약 50 중량%로 포함한다. 본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지를 약 90 중량% 미만으로 포함하고, 일부의 실시 형태에서는 경화성 에폭시 수지를 약 80 중량% 미만으로 포함하며, 일부의 실시 형태에서는 경화성 에폭시 수지를 약 70 중량% 미만으로 포함한다. 퍼센트 중량은 이액형 구조용 접착제의 전체 중량 (즉, 부분 1과 부분 2의 배합 중량)을 기준으로 한 것이다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지 약 20 중량% 내지 약 90 중량%를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지 약 40 중량% 내지 약 70 중량%를 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지 약 50 중량% 내지 약 70 중량%를 포함한다.

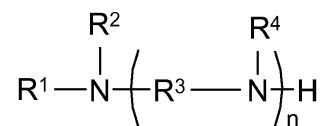
아민 경화제

본 발명의 구조용 접착제는 또한 경화성 에폭시 수지를 가교결합시킬 수 있는 적어도 하나의 경화제를 포함한다. 전형적으로 이들 경화제는 일차 또는 이차 아민이다. 아민은 하나 이상의 아미노 부분을 갖는 지방

족, 지환식, 방향족, 또는 방향족 구조일 수 있다.

적절한 아민 경화제로는 일반식 (II)을 갖는 아민을 들 수 있다:

(II)



상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소 원자수가 1 내지 15인 탄화수소이고, 탄화수소는 폴리에테르를 포함하며; n 의 값은 약 1 내지 10의 범위이다. 일부의 실시 형태에서, 경화제는 일차 아민이다. 동일하거나 다른 실시 형태에서, R^3 는 폴리에테르알킬이다.

예시적인 아민 경화제로는 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트리아민, 트라이에틸렌 테트라민, 프로필렌 다이아민, 테트라에틸렌 펜타민, 헥사에틸렌 헵타민, 헥사에틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌-다이아민, 4,7,10-트라이옥사트라이데칸-1,13-다이아민, 아미노에틸피페라진 등을 들 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 아민 경화제는 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도될 수 있는 폴리에테르 아민을 비롯한 하나 이상의 아민 부분을 갖는 폴리에테르 아민이다. 시판용 폴리에테르 아민으로는 폴리에테르 폴리아민의 제파민 (JEFFAMINE)TM 시리즈 (훈즈만 코퍼레이션 (Huntsman Corporation (The Woodlands, TX, USA))으로부터 입수가 가능함) 및 4,7,10-트라이옥사트라이데칸-1,13-다이아민 (TTD) (티씨아이아메리카 (TCI America (Portland, OR, USA))로부터 입수가 가능함)를 들 수 있다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 아민 경화제를 적어도 약 3 중량%로 포함하고, 일부의 실시 형태에서 아민 경화제를 적어도 약 5 중량%로 포함하며, 일부의 실시 형태에서 아민 경화제를 적어도 약 10 중량%로 포함한다. 본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 아민 경화제를 30 중량% 미만으로 포함하고, 일부의 실시 형태에서 아민 경화제를 약 20 중량% 미만으로 포함하며, 일부의 실시 형태에서 아민 경화제를 적어도 약 15 중량% 미만으로 포함한다.

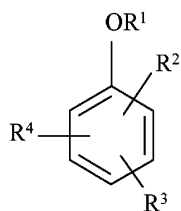
본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 아민 경화제 약 3 중량% 내지 약 30 중량%를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 아민 경화제 약 5 중량% 내지 약 15 중량%를 포함한다.

에폭사이드 부분 대 일차 또는 이차 아민 수소의 몰 비는 일상 실험을 통해 최적 성능을 달성하도록 조절될 수 있다. 본 발명의 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지의 에폭시 부분 대 아민 경화제의 아민 수소의 몰 비가 약 0.5:1 내지 약 3:1의 범위일 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 몰 비는 약 2:1이다. 다른 실시 형태에서, 몰 비는 약 1:1이다.

이차 경화제

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 임의로 이차 경화제를 포함할 수 있다. 본 발명의 이차 경화제로는 화학식 (III)의 구조를 갖는 것들을 비롯하여, 이미다졸, 이미다졸-염, 이미다졸린 또는 방향족 삼차아민을 들 수 있다:

(III)



상기 식에서,

R^1 은 H 또는 알킬 (예를 들어, 메틸 또는 에틸)이고;

R^2 는 $CHNR^5R^6$ 이며;

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 존재하거나 부재할 수 있으며, 존재하는 경우, R^3 및 R^4 는 $CHNR^5R^6$ 이고;

R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 알킬 (예를 들어, CH_3 또는 CH_2CH_3)이다.

예시적인 이차 경화제는 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀 (에어 프로덕츠 케미칼즈 (Air Products Chemicals (Europe B.V.))로부터 안카민 (ANCAMINE) K54로서 입수가가능함)이다.

오일 치환제

하나 이상의 오일 치환제는 구조용 접착제와 탄화수소 함유 재료로 오염된 피착체 표면 사이의 접착력을 향상시키도록 본 발명의 구조용 접착제에 첨가된다. 탄화수소 함유 재료는 피착체의 프로세싱, 핸들링, 및 보관으로 인해 발생할 수 있는 각종 표면 오염물질을 말한다. 탄화수소 함유 재료의 예로는 광유, 지방, 건식 윤활유 (dry lube), 딥드로잉 오일 (deep drawing oil), 방식제, 윤활제 및 왁스를 들 수 있다. 그러나, 표면은 탄화수소 함유 재료 이외에도, 다른 오염제를 포함할 수 있다. 이론에 구속되는 것은 아니지만, 접착제 내의 오일 치환제가 접착 본드 향상을 위해 탄화수소 함유 재료를 오염된 피착체의 표면과 떨어져서 접착제 벌크로 용이하게 이동시키는 것으로 여겨진다. 열경화 단계를 필요로 하지 않고도, 오일 치환제를 포함하는 접착제의 사용으로 충분한 접착 강도가 얻어진다.

본 발명의 오일 치환제는 통상 적용 및 경화 시에 벌크 접착제와 혼합된 채로 존재하면서 피착체 표면의 탄화수소 함유 재료를 파괴하거나 치환할 수 있는 액체 화합물이다. 이러한 화합물은 탄화수소 함유 재료보다 낮은 표면 장력을 나타내고/나타내거나 탄화수소 함유 재료와 유사한 용해도 파라미터를 나타낼 수 있다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 오일 치환제는 표면 장력이 약 35 mN/m 미만이다. 다른 실시 형태에서, 오일 치환제는 표면 장력이 약 32 mN/m 미만이다. 이는 오일 치환제의 표면 장력이 약 15 내지 약 32 mN/m의 범위인 실시 형태를 포함한다. 이는 또한 오일 치환제의 표면 장력이 약 25 내지 약 30 mN/m의 범위인 실시 형태를 포함한다. 본 발명의 오일 치환제의 표면 장력은 예를 들어, 드롭 이미지 어드밴스트 소프트웨어 (Drop Image Advanced Software)를 이용한 라메-하르트 (Ramé-Hart) F1 시리즈 고니오미터로, 문헌 ["Surface tension: Pendant Drop Shape Analysis", F.K. Hansen, G. Rodsrud, J. Coll. & Inter. Sci., 141 (1991), pp. 1-12]에 명시된 소위 펜던트 드롭법 (펜던트 드롭 셰이프 분석법 (pendant drop shape analysis method)으로도 명명됨)을 이용하여 측정된다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 오일 치환제는 오일 치환제의 표면 장력이 탄화수소 함유 재료의 표면 장력보다 낮도록 특정한 탄화수소 함유 오염물질에 대하여 선택될 수 있다. 이것은 탄화수소 함유 재료의 표면 장력이 오일 치환제의 표면 장력보다 적어도 2.5 mN/m 초과하는 실시 형태를 포함한다. 이것은 또한 탄화수소 함유 재료의 표면 장력이 오일 치환제의 표면 장력보다 적어도 4.0 mN/m 초과하는 실시 형태를 포함한다. 이것은 또한 탄화수소 함유 재료의 표면 장력이 오일 치환제의 표면 장력보다 적어도 8.0 mN/m 초과하는 실시 형태를 포함한다. 이것은 또한 탄화수소 함유 재료의 표면 장력이 오일 치환제의 표면 장력보다 적어도 12.0 mN/m 초과하는 실시 형태를 포함한다. 실온에서 액체인 탄화수소 함유 재료, 예컨대 광유 등의 표면 장력은 상술한 펜던트 드롭법에 의해 측정될 수 있다. 실온에서 고체인 탄화수소 함유 재료, 예컨대 건식 윤활유 등의 표면 장력은 접촉각법을 통해 ASTM C813-90 (1994) e1에 따라 측정될 수 있다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 오일 치환제의 용해도 파라미터는 약 7 내지 약 $10.5 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 의 범위이다. 이것은 오일 치환제의 용해도 파라미터가 약 7.5 내지 약 $9 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 인 실시 형태를 포함한다. 본 발명의 오일 치환제의 용해도 파라미터는 문헌 [참조: van Krevelen, D.W., "Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th Ed., 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 200-225]에 개시된 방법을 이용하여, 분자모델링 프로 소프트웨어 (Molecular Modeling Pro software (ChemSW, Inc. (Fairfield, CA, U.S.A.))로부터 입수가가능함)로 계산된다. 일부의 실시 형태에서, 본 발명의 오일 치환제는 오일 치환제의 용해도 파라미터가 탄화수소 함유 재료의 용해도 파라미터와 유사하도록 특정한 탄화수소 함유 오염물질에 대하여 선택될 수 있다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 오일 치환제의 표면 장력은 약 15 내지 약 32 mN/m의 범위이고, 오일 치환제

의 용해도 파라미터는 약 7 내지 약 $10.5 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 오일 치환제의 표면 장력은 약 25 내지 약 30 mN/m 의 범위이고, 오일 치환제의 용해도 파라미터는 약 7.5 내지 약 $9 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 의 범위이다.

실시에 1의 낙하 시험은 본 발명의 적절한 오일 치환제로서 기능할 수 있는 화합물을 확인하기 위한 실험적 방법을 제공한다. 테스트될 화합물 약 20 내지 $100 \mu\text{l}$ 의 액적 (1)은 도 1에 예시된 선택된 탄화수소 함유 재료 (3)로 오염된 피착체 (2)의 표면에 가만히 침착된다. 오일 치환제로서 기능할 수 있는 화합물이 전형적으로 스프레드되어, 탄화수소 함유 재료의 필름이 파괴될 것이다. 이론에 구속되는 것은 아니지만, 오일 치환 화합물이 오염된 피착체 (2) 상에 가만히 놓여지면, 탄화수소 함유 재료 (3)를 적어도 부분적으로 용해시키고/시키거나 탄화수소 함유 재료 (3)의 층으로 빠르게 확산될 것으로 여겨진다. 이로 인해, 탄화수소 함유 재료 (3)의 표면 장력이 극소적으로 감소되므로, 화합물의 액적 (1)이 스프레드될 것이다 (도 1b-c). 액적 (1)이 스프레드됨에 따라, 탄화수소 함유 재료가 충돌 영역으로부터 외측으로 밀어내어진다. 화합물이 오염된 피착체 (2) 상의 특정한 탄화수소 함유 재료 (3)를 치환할 수 있는 경우에는, 탄화수소 함유 재료 (3)의 필름은 적어도 부분적으로 파괴될 것이다. 파괴 표면 필름은 이것과 함께, 탄화수소 함유 재료 (3)의 치환을 더욱더 촉진시키는 화합물을 갖는다.

본 발명의 오일 치환제는 전형적으로 낙하 시험이 행해지면, 필름 파괴를 행한다. 그러나, 필름 파괴를 행하는 화합물이 모두 양호한 오일 치환제가 되지 않을 것이며, 오일 치환제가 모두 필름 파괴를 행할 수 없다. 예를 들어, n-헵탄은 실시예 1에 나타난 필름 파괴를 행하나, n-헵탄은 에폭시계 접착제에 혼입되면, 불충분하게 행하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 에폭시 매트릭스와 함께 공연속상 (co-continuous phase)을 형성하지 않는 벌크 접착제 및/또는 화합물을 배출시킬 수 있는 휘발성 화합물은 전형적으로 오일 치환제로서 부적절하다. 따라서, 낙하 시험은 가능한 오일 치환 화합물을 확인하기 위한 비교적 빠른 방법으로서 사용될 수 있지만, 단독으로 사용하면, 상기 방법은 본 발명과 관련하여 상기 화합물이 오일 치환제로서 기능할 것이다 라는 것을 보장하지 못한다.

적절한 본 발명의 오일 치환제가 지방족 및 방향족 탄화수소, 알킬 에스테르, 알킬 에테르, 아릴 에스테르, 알킬 알코올, 글리콜 및 글리콜 에테르를 포함하는 화합물군 중에서 선택될 수 있음을 알아냈다. 예시적인 오일 치환제로는 3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시도데칸, α -피넨, 2-옥탄올, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 리모넨, β -피넨, 1,2-에폭시데칸, 1,8-시네올, 리모넨 옥사이드, α -피넨 옥사이드, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 글리시딜에테르 (예를 들어, 메틸 글리시딜에테르, 에틸 글리시딜에테르, 아이소프로필 글리시딜에테르, n-부틸 글리시딜에테르, 아이소부틸 글리시딜에테르, t-부틸 글리시딜에테르, 및 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA, USA))로부터 입수가능한 에포딜 (EPODIL) 746 및 에포딜 747, 베르사트산 (헥시온 케미칼 (Hexion Chemical (Europe))로부터 입수가능한 카두라 (Cardura)TM N-10)의 글리시딜에스테르 유도체, 및 글리시딜에스테르 (헥시온 케미칼 (Europe)로부터 입수가능한 ACETM 하이드록실 아크릴레이트 모노머)의 하이드록실 아크릴레이트 모노머를 들 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 오일 치환제는 1,8-시네올, α -피넨 옥사이드, 리모넨 옥사이드, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 글리시딜에테르, 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 오일 치환제는 1,8-시네올, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 글리시딜에테르, 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 오일 치환제는 1,8-시네올을 포함한다.

본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 적어도 약 0.001 중량%의 오일 치환제를 포함하고, 일부의 실시 형태에서 적어도 약 0.01 중량%의 오일 치환제를 포함하며, 일부의 실시 형태에서 적어도 약 2 중량%의 오일 치환제를 포함한다. 본 발명의 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 50 중량% 미만의 오일 치환제를 포함하고, 일부의 실시 형태에서 약 25 중량% 미만의 오일 치환제를 포함하며, 일부의 실시 형태에서 약 10 중량% 미만의 오일 치환제를 포함한다.

본 발명의 구조용 접착제는 약 0.001 중량% 내지 약 50 중량%의 오일 치환제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 0.01 중량% 내지 약 25 중량%의 오일 치환제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 2 중량% 내지 약 10 중량%의 오일 치환제를 포함할 수 있다.

강인화제

강인화제는 경화된 에폭시 수지의 인성을 증가시킬 수 있는, 경화성 에폭시 수지 또는 반응성 액체 개질제 (후술되는) 이외의 폴리머이다. 인성은 경화된 조성물의 박리 강도에 의해 측정될 수 있다. 전형적인 강인화제로는 코어/셸 폴리머, 부타디엔-니트릴 고무, 아크릴 폴리머 및 코폴리머 등을 들 수 있다. 시판용 강인화제로는 다이나마르 (Dynamar)TM 폴리에테르다리아민 HC 1101 (쓰리엠(3M) 코퍼레이션 (St. Paul, MN, USA)로부터 입수가 가능함) 및 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴 (에머랄드 케미칼 (Emerald Chemical (Alfred, ME, USA))로부터 입수가 가능함)을 들 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 55 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 30 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다.

적절한 강인화제로는 코어/셸 폴리머를 들 수 있다. 코어/셸 폴리머는 셸이 그 위에 그래프트될 수 있는 엘라스토머를 의미하는, 그래프트가능한 엘라스토머를 포함하는 코어를 갖는 그래프트 폴리머를 의미하는 것으로 이해된다. 엘라스토머는 유리 전이 온도가 0°C 미만일 수 있다. 전형적으로 코어는 부타디엔 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 폴리머를 포함하거나 이것으로 구성된다. 이들 폴리머 또는 코폴리머는 가교결합될 수 있거나 가교결합되지 않을 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 코어 폴리머는 가교결합된다.

코어 상에는 하나 이상의 폴리머, "셸"이 그래프트된다. 셸 폴리머는 전형적으로 높은 유리 전이 온도, 즉 26°C 초과인 유리 전이 온도를 갖는다. 유리 전이 온도는 동적 기계 열 분석 (dynamic mechanical thermo analysis, DMTA)에 의해 측정될 수 있다 (문헌 [Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984]).

"셸" 폴리머는 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 메타크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 또는 이들의 조합으로 구성되는 그룹 중에서 선택될 수 있다. 이렇게 하여 생성된 "셸"은 에폭시 기 또는 산기로 추가로 작용화될 수 있다. "셸"의 작용화는 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의해 달성될 수 있다. 특히, 셸은 아세토아세톡시 부분을 포함할 수 있으며, 이 경우에 아세토아세톡시로 작용화된 폴리머의 양이 감소될 수 있거나, 셸이 아세토아세톡시로 작용화된 코어/셸 폴리머로 완전히 치환될 수 있다.

적절한 코어/셸 폴리머의 셸은 폴리아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머 셸, 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트 셸을 포함할 수 있다. 폴리메틸메타크릴레이트 셸과 같은 폴리아크릴레이트 셸은 가교결합되지 않을 수 있다.

적절한 코어/셸 폴리머의 코어는 부타디엔 폴리머 또는 코폴리머, 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 또는 부타디엔-스티렌 코폴리머를 포함할 수 있다. 코어, 예컨대 부타디엔-스티렌 코어를 구성하는 폴리머 또는 코폴리머는 가교결합될 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 코어/셸 폴리머는 입경이 약 10 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 코어/셸 폴리머는 입경이 약 150 nm 내지 약 500 nm일 수 있다.

적절한 코어/셸 폴리머 및 이의 제법은 예를 들어, US 4,778,851에 기재되어 있다. 시판용 코어/셸 폴리머는 예를 들어, 파라로이드 (PARALOID) EXL 2600 및 2691 (롬 앤드 하스 컴퍼니 (Rohm & Haas Company (Philadelphia, PA, USA)로부터 입수가 가능함) 및 카네 에이스 (KANE ACE) MX120 (카네카 (Kaneka (Belgium))로부터 입수가 가능함)를 포함할 수 있다.

반응성 액체 개질제

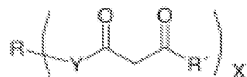
반응성 액체 개질제는 경화성 에폭시 수지에 가요성을 부여하고, 얻어진 접착제 중의 강인화제의 효과를 향상시키도록 임의로 첨가될 수 있다.

본 발명의 반응성 액체 개질제로는 바람직하게는 말단 위치에 적어도 하나의 아세토아세톡시기를 포함하는 아세토아세톡시로 작용화된 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물로는 아세토아세톡시(들)를 갖는 탄화수소, 예를 들어 알킬, 폴리에테르, 폴리올, 폴리에스테르, 폴리하이드록시 폴리에스테르, 폴리옥시 폴리올 및 이들의 조합을 들 수 있다.

아세토아세톡시로 작용화된 화합물은 폴리머일 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 본 발명의 아세토아세톡시로

작용화된 화합물은 분자량이 약 100 g/mol 내지 약 10,000 g/mol일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 아세트아세톡시로 작용화된 화합물은 분자량이 약 200 g/mol 내지 약 1,000 g/mol일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 아세트아세톡시로 작용화된 화합물은 분자량이 약 150 g/mol 내지 약 4,000 g/mol 미만 또는 약 3,000 g/mol 미만일 수 있다. 적절한 화합물로는 일반식 (IV)을 갖는 화합물을 들 수 있다.

(IV)



X는 1 내지 10의 정수이다. 일부의 실시 형태에서, X는 1 내지 4의 정수이다. 반응성 액체 개질제가 X를 변화시킨 화합물의 혼합물을 포함하는 경우에는, 잔기 (R) 당 아세트아세톡시기의 평균수는 1 내지 10의 비정수일 수 있다. 예를 들어, 일부의 실시 형태에서, 잔기 (R) 당 아세트아세톡시기의 평균수는 약 2 내지 5의 범위일 수 있다. 이는 잔기 (R) 당 아세트아세톡시기의 평균수가 약 3.5인 실시 형태를 포함한다.

Y는 O, S 또는 NH를 나타낸다. 일부의 실시 형태에서, Y는 O이다.

R은 폴리하이드록시 알킬, 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리옥시 알킬, 폴리옥시 아릴 및 폴리옥시 알킬아릴; 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬, 폴리옥시 폴리하이드록시 아릴, 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴; 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴로 구성되는 잔기의 그룹 중에서 선택되는 잔기를 나타내며, 여기서 X가 1이면, R은 탄소 원자를 통해 Y에 결합되고, X가 1 이외의 것이면, R은 X에 대응하는 탄소 원자수를 통해 Y에 결합된다. 일부의 실시 형태에서, R은 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴 잔기, 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴 잔기를 나타낸다.

잔기 R은 예를 들어, 2 내지 20 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 잔기 R은 예를 들어, 2 내지 20 또는 2 내지 10개의 산소 원자도 포함할 수 있다. 잔기 R은 직쇄상 또는 분지쇄상일 수 있다.

폴리에스테르 폴리하이드록시 잔기의 예로는 다염기 카르복실산 또는 무수물과 화학량론적 과량의 다가 알코올의 축합 반응으로부터 얻을 수 있거나, 다염기산, 일염기산 및 다가 알코올의 혼합물로부터의 축합 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리에스테르 폴리하이드록시 잔기를 들 수 있다. 다염기 카르복실산, 일염기 카르복실산 또는 무수물의 예로는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것들을 들 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 다염기 카르복실산, 일염기 카르복실산 또는 무수물은 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.

다염기 카르복실산 또는 무수물의 예로는 아디프산, 글루타르산, 석신산, 말론산, 피멜산, 세바크산, 수베르산, 아젤라산, 사이클로헥산-다이카르복실산, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 하이드로프탈산 (예를 들어, 테트라하이드로 또는 헥사테트라하이드로프탈산) 및 대응하는 무수물뿐만 아니라, 이들의 조합을 들 수 있다.

일염기 카르복실산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등뿐만 아니라, 이들의 조합을 들 수 있다.

다가 알코올로는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것들을 들 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 다가 알코올로는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것들을 들 수 있다. 다가 알코올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 펜타에리트리올, 글리세롤 등 - 이들의 폴리머를 포함함 - 을 들 수 있다.

폴리에테르폴리올 잔기의 예로는 폴리알킬렌 옥사이드로부터 유도된 것들을 들 수 있다. 전형적으로, 폴리알킬렌 옥사이드는 약 2 내지 약 8개의 탄소 원자의 알킬렌기를 포함한다. 일부의 실시 형태에서, 폴리알킬렌 옥사이드는 약 2 내지 약 4개의 탄소 원자의 알킬렌기를 포함한다. 알킬렌기는 직쇄상 또는 분지쇄상일 수 있다. 폴리에테르폴리올 잔기의 예로는 폴리메틸렌 옥사이드 폴리올 잔기, 폴리프로필렌 옥사이드 폴리올 잔기, 폴리테트라메틸렌 옥사이드 폴리올 잔기 등을 들 수 있다.

R'는 C₁-C₁₂ 직쇄상 또는 분지쇄상 또는 환상 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸 등을 나타낸다.

아세트아세톡시로 작용화된 올리고머는, 예를 들어 EP 0 847 420 B1에 기재된 바와 같이, 알킬 아세트아세테이

트, 다이케텐, 또는 다른 아세토아세틸화 화합물을 사용한 폴리하이드록시 화합물의 아세토아세틸화에 의해 제조될 수 있다.

다른 폴리하이드록시 화합물은 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와, 하이드록실기를 포함하는 하나 이상의 불포화 모노머의 코폴리머일 수 있다. 폴리하이드록시 폴리머의 추가의 예로는 부타디엔 및 아크릴로니트릴의 하이드록실 말단 코폴리머, 하이드록시 말단 오르가노폴리실록산, 폴리테트라하이드로푸란 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 카프로락톤계 폴리올을 들 수 있다.

아세토아세톡시로 작용화된 폴리머는 예를 들어, 케이-플렉스 (K-FLEX) XM-B301 및 케이-플렉스 7301 (킹 인더스트리즈 (King Industries (Norwalk, CT, USA))로부터 입수가가능함)로서 시판 중이다. 다른 아세토아세톡시로 작용화된 화합물로는 MaAcAc 1000 MW 올리고머, MaAcAc 2000 MW 올리고머, 우레탄 다이AcAc #1, 및 우레탄 다이AcAc #2를 들 수 있으며, 각각에 대한 합성은 실시예 12에 기재되어 있다. 일부의 실시 형태에서, 반응성 액체 개질제는 트라이-아세토아세테이트 작용성 에스테르를 포함한다.

본 발명의 반응성 액체 개질제로는 또한 옥사미드를 들 수 있다. 적절한 옥사미드계 개질제로는 옥사미도 에스테르 말단 폴리프로필렌 옥사이드를 들 수 있으며, 이의 합성은 또한 실시예 12에 기재되어 있다.

본 발명의 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 6 중량% 내지 약 12 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 6 중량% 내지 약 10 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다.

금속 염

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 금속염 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에서 작용 가능한 적절한 촉매로는 I 족 금속 (예를 들어, 리튬), II 족 금속 (예를 들어, 칼슘 및 마그네슘) 또는 란타넘족 염 (예를 들어, 란탄) (여기서, 음이온은 질산염, 요오드화물, 티오시안산염, 트라이플레이트, 알콕사이드, 과염소산염 및 설포산염 중에서 선택된다)을 들 수 있다. 예시적인 금속 염으로는 질산란탄, 란탄 트라이플레이트, 요오드화리튬, 질산리튬, 질산칼슘 및 이들의 대응하는 수화물을 들 수 있다.

일반적으로, 염의 촉매량이 사용된다. 일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 0.05 중량% 내지 3.0 중량%의 금속염을 포함할 수 있다.

계면활성제

계면활성제는 기재 (substrate) 상의 오염 치환을 돕도록 구조용 접착제에 임의로 첨가될 수 있다. 이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 양쪽 이온성 계면활성제를 비롯하여, 접착 체제 내에 용해하는 임의의 계면활성제가 사용될 수 있다. 예시적인 계면활성제로는 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 폴리에틸렌 소르비톨을 들 수 있다.

반응성 희석제

반응성 희석제는 접착제 조성물의 유동 특성을 조절하기 위해 임의로 첨가될 수 있다. 적절한 희석제는 적어도 하나의 반응성 말단 부분을 가질 수 있으며, 바람직하게는 포화 또는 불포화 환상 골격을 가질 수 있다. 반응성 말단 부분으로는 글리시딜에테르를 들 수 있다. 적절한 희석제의 예로는 레소르시놀의 다이글리시딜에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜에테르를 들 수 있다. 시판용 반응성 희석제는 예를 들어, 반응성 희석제 107 (헥시온 스페셜티 케미칼 (Houston, TX)로부터 입수가가능함) 및 에포딜 757 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA)로부터 입수가가능함)이 있다.

일부의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 0.001 중량% 내지 25 중량%의 반응성 희석제를 포함할 수 있다.

충전제

충전제는 예를 들어, 접착력을 향상시키고, 내식성을 향상시키며, 접착제의 레올로지 특성을 조절하고/하거나, 경화 시의 수축률을 감소시키기 위해, 구조용 접착제에 임의로 첨가될 수 있다. 충전제는 실리카겔, Ca-규산염, 인산염, 몰리브덴산염, 폼드 실리카, 점토, 예컨대 벤토나이트, 유기 점토, 알루미늄 삼수화물, 중공 글래스 마이크로스피어; 중공 폴리머 마이크로스피어 및 탄산칼슘을 포함할 수 있다. 예시적인 시판용 충전제로는 실드엑스 (SHIELDDEX) AC5 (합성 비정질 실리카, 더블유. 알. 그레이스 (W. R. Grace (Columbia, MD, USA))로부터 입수가가능함 수산화칼슘 혼합물); CAB-O-SIL TS 720 (카보트 게엠베하 (Cabot GmbH (Hanau,

Germany))로부터 입수가 가능한 폴리다이메틸-실록산-폴리머로 처리된 소수성 폼드 실리카); 에어로실 (AEROSIL) VP-R-2935 (데구사 (Degussa (Düsseldorf, Germany))로부터 입수가 가능한 소수성 폼드 실리카); 글래스-비드 클래스 IV (250 내지 300 마이크로론): 마이크로-빌즈 드 베르 (Micro-billes de verre) 180/300 (씨브이피 에스. 에이. (CVP S.A. (France))로부터 입수가 가능함); 글래스 버블 K37: 비정질 실리카 (쓰리엠 도이칠란트 게엠베하 (3M Deutschland GmbH (Neuss, Germany))로부터 입수가 가능함); 민실 (MINSIL) SF 20 (민코 인코포레이티드 (Minco Inc. (510 Midway, Tennessee, USA))로부터 입수가 가능함); 비정질 폼드 실리카; 및 아피랄 (APYRAL) 24 ESF (나발텍 게엠베하 (Nabaltec GmbH (Schwandorf, Germany))로부터 입수가 가능한 에폭시실란으로 작용화된 (2 중량%) 알루미늄 삼수화물)를 들 수 있다.

특히 중요한 충전제로는 무기 광물 섬유, 유기 섬유 및 비구형 및/또는 혈소관 구조를 갖는 섬유를 들 수 있다. 이러한 부류 내의 적절한 충전제는 친유성을 나타내는 경향이 있으며, 본 발명의 구조용 접착제에 첨가되면, 접착제의 접착 강도를 다른 타입의 충전제를 포함하거나 충전제를 전혀 포함하지 않는 접착제의 접착 강도 이상으로 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 오일 치환제 1,8-시네올을 함유하는 구조용 접착제 중의 CAB-O-SIL TS720 (폴리다이메틸-실록산-폴리머로 처리된 소수성 폼드 실리카)를 코트포스 (COATFORCE) CF50 (광물 섬유)로 교체한 바, T-박리 강도가 215% 증가되었다 (실시에 S5-A2 및 S6-A2 참조). 이론에 구속되는 것은 아니지만, 이들 충전제가 피착제의 표면에서 적어도 일부의 탄화수소 함유 재료를 흡수하므로, 접착 본드를 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

무기 광물 섬유는 주로 암석 (rock), 점토, 슬래그 또는 글래스로 제조되는 섬유상 무기 물질이다. 광물 섬유로는 글래스 섬유 (글래스울 및 글래스 필라멘트), 미네랄울 (mineral wool) (락울 (rockwool) 및 슬래그울 (slagwool)) 및 내화성 세라믹 섬유를 들 수 있다. 특히 적절한 광물 섬유는 섬유 직경이 평균 10 μ m 미만일 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 광물 섬유는 SiO₂ 약 37 중량% 내지 약 42 중량%, Al₂O₃ 약 18 중량% 내지 약 23 중량%, CaO + MgO 약 34 중량% 내지 약 39 중량%, FeO 0 중량% 내지 약 1 중량%, 및 K₂O + Na₂O 약 3 중량%를 포함할 수 있다. 시판용 섬유로는 예를 들어, 코트포스® CF50 및 코트포스® CF10 (라피누스 피브레스 비브이 (Lapinus Fibres BV (Roermond, The Netherlands))로부터 입수가 가능함)을 들 수 있다. 다른 섬유로는 규회석 (시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA))로부터 입수가 가능함)을 들 수 있다.

유기 섬유로는 고밀도 폴리에틸렌 섬유, 예컨대 실로티스 (SYLOTHIX) 52®, 실로티스 53® 및 아보티스 (ARBOTHIX) PE100 (이피 미네랄즈 (EP Minerals (Reno, NV, USA))로부터 입수가 가능함), 쇼트 스테프 (SHORT STUFF)® ESS2F, 쇼트 스테프® ESS5F 및 쇼트 스테프® ESS5F (미니파이버즈, 인코포레이티드 (MiniFIBERS, INC. (Johnson City, TN, USA))로부터 입수가 가능함), 및 인헨스 (INHANCE)® PEF (인헨스/플루오로-시일, 리미티드 (Inhance/Fluoro-Seal, Limited (Houston, TX, USA))로부터 입수가 가능함)를 들 수 있다. 유기 섬유로는 또한 고밀도 아라미드 섬유, 예컨대 인헨스® KF (인헨스/플루오로-시일, 리미티드 (Houston, TX, USA))로부터 입수가 가능함)를 들 수 있다.

비구형 및/또는 혈소관 구조를 갖는 충전제로는 휴버 (Huber) 70C 및 휴버 2000C (카민, 엘엘씨 (KaMin, LLC (Macon, GA, USA))로부터 입수가 가능함), 세피올라이트, 벤토나이트, 규조토, 및 나노칼사이트 (nanocalcite), 예컨대 NPCC-201 (나노머티어리얼즈 테크놀로지 (NanoMaterials Technology (Singapore))로부터 입수가 가능함)을 들 수 있다.

본 발명의 구조용 접착제는 약 0.001 중량% 내지 약 50 중량%의 충전제를 포함할 수 있다. 이는 구조용 접착제 중의 충전제의 양이 약 2 중량% 내지 약 30 중량%의 충전제, 특히 약 2 중량% 내지 약 10 중량%의 충전제의 범위인 실시 형태를 포함한다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 무기 광물 섬유, 유기 섬유, 비구형 및/또는 혈소관 구조를 갖는 충전제, 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 무기 광물 섬유를 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 유기 섬유를 포함한다.

안료

안료로는 무기 또는 유기 안료를 들 수 있으며, 이들에는 산화제이철, 벽돌 가루 (brick dust), 카본 블랙, 산화티탄 등을 들 수 있다.

구조용 접착제 조성물

본 발명의 이액형 조성물은 부분 1 및, 부분 1과 분리된 부분 2를 포함한다. 부분 1은 경화성 에폭시 수지를 포함하고, 부분 2는 아민 경화제를 포함한다. 부분 2는 부분 1의 경화성 에폭시 수지 이외에도 경화성 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 사용시, 반응성 액체 개질제는 전형적으로 부분 1에 첨가된다. 임의의 나머지 성분 (예를 들어, 강인화제, 오일 치환제, 이차 경화제, 충전제, 반응성 희석제, 금속 염, 계면활성제, 안료 등)에 관해서는, 에폭시 반응기를 갖는 화합물은 부분 2에 첨가되고, 아민 반응기를 갖는 화합물은 부분 1에 첨가되며, 에폭시 반응기 또는 아민 반응기를 포함하지 않는 화합물은 부분 1, 부분 2 또는 이들의 조합에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 이들 성분 중 하나 이상에 대한 분리된 부분이 고려될 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 부분 1은 경화성 에폭시 수지, 강인화제, 및 오일 치환제를 포함하며, 부분 2는 아민 경화제 및 이차 경화제를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 충전제는 부분 1 및/또는 부분 2에 첨가되며, 충전제는 무기 광물 섬유, 유기 섬유, 비구형 및/또는 혈소판 구조를 갖는 섬유, 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다.

이액형 구조용 접착제는 부분 1 및 2를 함께 혼합함으로써 제조된다. 부분 1 및 부분 2의 양은 구조용 접착제 중의 원하는 에폭시 대 아민 수소의 몰 비에 의존할 것이다. 일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 경화성 에폭시 수지의 에폭시 부분 대 아민 경화제의 아민 수소의 몰 비가 약 0.5:1 내지 약 3:1의 범위일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 몰 비는 약 2:1이다. 또 다른 실시 형태에서, 몰 비는 약 1:1이다. 부분 1 및 부분 2의 각각의 양은 바람직하게는 사용하기 직전에 함께 혼합된다.

본 발명의 구조용 접착제는 경화 시에 하기 기계적 특성 중 하나 이상을 가질 수 있다: 중첩 전단 (overlap shear)에 의해 측정된 적어도 17.2 MPa (2500 psi)의 응집 강도; 적당한 경화 시간; 깨끗한 금속 표면에 대한 점착성; 및 탄화수소 함유 재료, 예를 들어 다양한 오일 및 윤활제로 오염된 금속 표면에 대한 점착성.

경화

본 발명의 구조용 접착제는 실온 경화성 및/또는 열경화성을 나타낸다. 일부의 실시 형태에서, 접착제는 실온에서 적어도 3 시간 동안 경화될 수 있다. 이는 접착제가 실온에서 적어도 24 시간 동안 경화되는 실시 형태를 포함한다. 이는 또한 접착제가 실온에서 적어도 72 시간 동안 경화되는 실시 형태를 포함한다.

다른 실시 형태에서, 접착제는 실온에서 경화된 다음에, 후경화된다. 이는 접착제가 실온에서 약 18 시간 동안 경화된 다음에, 약 180° 에서 약 30 분간 후경화되는 실시 형태를 포함한다.

다른 실시 형태에서, 접착제는 짧은 열경화 기간 후에 바람직한 응집 강도에 이를 수 있다. 동일한 조건에서 보다 긴 기간 동안 조성물을 경화시키는 경우, 응집 강도가 여전히 증가될 수 있기 때문에, 이러한 종류의 경화는 본 명세서에서 부분 경화로 명명된다. 원칙적으로, 부분 경화는 임의의 종류의 가열에 의해 행해질 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 유도 경화 (예를 들어, 스폿 유도 경화 또는 링 유도 경화)가 부분 경화에 사용될 수 있다. 유도 경화는 교류가 통과되는 유도 코일을 재료에 근접하게 배치하여 전도성 재료에서 열을 발생 시키도록 전력을 사용하는 비접촉 가열법이다. 작동 코일에서의 교류는 공작물 (work piece)에 순환 전류를 생성시키는 전자기장을 형성한다. 공작물에서의 이러한 순환 전류는 재료의 저항성에 대항하여 흘러 열을 발생시킨다. 유도 경화 설비는 예를 들어 아이에프에프-게엠베하 (IFF-GmbH (Ismaning, Germany))에서 시판되는 EWS 일 수 있다.

또 다른 실시 형태에서, 본 발명의 접착제는 유도 경화 후에, 실온 경화 및 후경화를 행할 수 있다.

접착 강도

이액형 에폭시계 접착제가 경화 시에 하나 이상의 기재에 대하여 강력하게 견고하게 결합하는 것이 바람직하다. 접착은 그 접착이 중첩 전단 시험에서 시험될 때 높은 전단 값에서 그리고 T-박리 시험에서 시험될 때 높은 T-박리 값에서 응집적으로 파괴된다면 견고한 것으로 여겨진다. 접착은 세가지 상이한 모드로 파괴될 수 있다: (1) 접착제가 응집 파괴 모드로 갈라져서 양쪽 금속 표면에 점착된 접착제의 부분들을 남기거나; (2) 접착제가 접착 파괴 모드로 어느 한 쪽의 금속 표면으로부터 떨어지거나; (3) 접착 파괴와 응집 파괴의 조합 (즉, 혼합 모드 파괴). 본 발명의 구조용 접착제는 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 시에 접착 파괴 및 응집 파괴의 조합, 더욱 바람직하게는 응집 파괴를 나타낼 수 있다. 접착제는 깨끗한 기재 또는 오일 처리된 (oiled) 기재에 적용될 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 실온에서 약 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화되었

을 때의 중첩 전단 강도 (lap shear strength)가 적어도 6.9 MPa (1,000 psi) 일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 적어도 17.2 MPa (2500 psi)일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 적어도 27.6 MPa (4000 psi)일 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 실온에서 약 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화되었을 때의 T-박리 강도가 적어도 8.7 N/cm-폭 (5 lb_f/in-폭)일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 적어도 35 N/cm-폭 (20 lb_f/in-폭)일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 적어도 52.5 N/cm-폭 (30 lb_f/in-폭)일 수 있다.

본 발명의 구조용 접착제는 실온에서 약 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화되었을 때의 중첩 전단 강도가 적어도 6.9 MPa (1,000 psi)이고, T-박리 강도가 적어도 8.7 N/cm-폭 (5 lb_f/in-폭)일 수 있다. 게다가, 본 발명의 구조용 접착제는 실온에서 약 18 시간, 그 후에 180 에서 30 분간 경화되었을 때의 중첩 전단 강도가 적어도 17.2 MPa (2500 psi)이고, T-박리 강도가 적어도 35 N/cm-폭 (20 lb_f/in-폭)일 수 있다. 또한, 본 발명의 구조용 접착제는 실온에서 약 18 시간, 그 후에 180℃에서 30 분간 경화되었을 때의 중첩 전단 강도가 적어도 27.6 MPa (4000 psi)이고, T-박리 강도가 적어도 52.5 N/cm-폭 (30 lb_f/in-폭)일 수 있다.

접착제 조성물의 용도

본 발명의 접착제 조성물은 접착제 조성물을 결합될 두 부품 사이에 적용하여, 접착제를 경화시켜 접합 조인트를 형성함으로써, 용접 또는 기계적 패스너를 보완 또는 완전히 제거하도록 사용될 수 있다. 본 발명의 접착제가 적용될 수 있는 적절한 기재로는 금속 (예를 들어, 강, 철, 구리, 알루미늄 등, 이들의 합금을 포함함), 탄소 섬유, 글래스 섬유, 글래스, 에폭시 섬유 복합체, 목재, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 이들 기재 중 적어도 하나는 금속이다. 다른 실시 형태에서, 두 기재는 금속이다.

이들 기재의 표면은 구조용 접착제의 적용 전에 세정될 수 있다. 그러나, 본 발명의 구조용 접착제는 표면 상에 탄화수소 함유 재료를 갖는 기재에 접착제가 적용되는 용도에 또한 유용하다. 특히, 구조용 접착제는 밀링 오일 (mill oil), 절삭유 (cutting fluid), 드로잉 오일 (draw oil) 등으로 오염된 강 표면에 적용될 수 있다.

접착제의 접착 분야에 있어서, 접착제는 액체, 페이스트, 및 가열 시에 액화될 수 있는 반고체 또는 고체로서 적용될 수 있거나, 접착제는 스프레이로서 적용될 수 있다. 본 접착제는 연속적인 비드 (bead)로서, 중간 도트 (dot), 스트라이프 (stripe), 사선 (diagonal) 또는 유용한 접착부의 형성을 충족시킬 임의의 다른 기하학적 형태로 적용될 수 있다. 일부의 실시 형태에서, 접착제 조성물은 액체 또는 페이스트 형태이다.

접착제 배치 선택사항은 용접 또는 기계적 고정에 의해 증강될 수 있다. 용접은 스폿 용접으로서, 연속 시임 (seam) 용접으로서, 또는 접착제 조성물과 상호작용하여 기계적으로 견실한 조인트를 형성할 수 있는 임의의 다른 용접 기술로서 일어날 수 있다.

본 발명의 조성물은 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 이것은 선박, 항공기, 또는 자동차, 모터바이크 또는 자전거와 같은 차량의 조립과 같은 운송 수단 조립에 있어서의 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 접착제 조성물은 헴-플랜지 (hem-flange) 접착제로서 사용될 수 있다. 접착제는 바디 프레임 구성에 또한 사용될 수 있다. 본 조성물은 또한 건축에 있어서의 구조용 접착제 또는 가정용 및 산업용 기기에 있어서의 구조용 접착제로서 사용될 수 있다.

일부의 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 이액형 접착제를 표면에 적용하는 단계 및 이액형 접착제를 표면과 접촉되게 경화시켜 복합품을 형성하는 단계를 포함하는 복합품의 제조 방법을 제공한다.

또 다른 실시 형태에 있어서, 본 발명은 본 발명의 이액형 접착제를 2개 이상의 부재 중 적어도 하나의 표면에 적용하는 단계, 이액형 접착제가 2개 이상의 부재 사이에 끼워 넣어지도록 부재를 결합시키는 단계, 및 이액형 접착제를 경화시켜 2개 이상의 부재 사이에 접합 조인트를 형성시키는 단계를 포함하는 부재 사이에 접합 조인트를 형성하는 방법을 제공한다.

본 발명의 조성물은 또한 용접 첨가제로서 사용될 수 있다.

본 조성물은 금속 - 금속 접착제, 금속 - 탄소 섬유 접착제, 탄소 섬유 - 탄소 섬유 접착제, 금속-글래스 접착제, 및 탄소 섬유 - 글래스 접착제로서 사용될 수 있다.

이액형 에폭시계 구조용 접착제의 예시적인 실시 형태는 하기 실시예에 제공된다. 하기 실시예는 구조용 접착

제 및 구조용 접착제를 적용하는 방법을 예시하며, 구조용 접착제를 제조하고 사용하는데 있어서 당업자를 돕기 위해 제시된다. 실시예는 본 발명의 범주를 어떠한 방법으로든 달리 제한하고자 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] (실시예)
- [0011] 사용된 재료
- [0012] 에어로실 VP-R-2935 (테구사 (Düsseldorf, Germany)로부터 입수가능함)는 소수성 폼드 실리카이다.
- [0013] 안카민 K54 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA, USA)로부터 입수가능함)는 공업용 트리스-2,4,6-다이메틸아미노메틸-페놀 촉매 삼차 아민 첨가제이다.
- [0014] t-부틸 아세토아세테이트 (알드리치 케미칼 컴퍼니 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가능함).
- [0015] n-부틸 글리시딜에테르 (알파 아이샤 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))로부터 입수가능함).
- [0016] tert-부틸 글리시딜에테르 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가능함).
- [0017] CAB-O-SIL TS720 (카보트 (Billerica, MA, USA)로부터 입수가능함)은 폴리다이메틸-실록산-폴리머로 처리된 소수성 폼드 실리카이다.
- [0018] 케다드로 (CedarDraw) 303PX2 비륨 프리 (Barium Free) (아이티이더블유 로콜 노스 아메리카 (ITW Rocol North America (Glenview, IL, USA))로부터 입수가능함)는 윤활유이다.
- [0019] 1,8-시네올 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가능함).
- [0020] 코트포스® CF50 (라피누스 피브레스 비브이 (Roermond, The Netherlands)로부터 입수가능함)은 광물 섬유이다.
- [0021] n-데칸 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가능함).
- [0022] 1,2,7,8-다이에폭시옥탄 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가능함).
- [0023] 다이에틸옥살레이트 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가능함).
- [0024] 에팔로이 5000 (씨이브이씨이 스페셜티 케미칼즈 (CVC Specialty Chemicals (Moorestown, NJ))로부터 입수가능함)은 근사 에폭시 당량이 210인 수소화 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르이다.
- [0025] 에포딜 746 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA, USA)로부터 입수가능함)는 2-에틸 헥실 글리시딜에테르이다.
- [0026] 에포딜 747 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA, USA)로부터 입수가능함)은 에폭사이드 7에 상당하는 지방족 글리시딜에테르이다.
- [0027] 에포딜 748 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA, USA)로부터 입수가능함)은 에폭사이드 8에 상당하는 지방족 글리시딜에테르를 기제로 하는 반응성 희석제이다.
- [0028] 에포딜 757 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 (Allentown, PA, USA)로부터 입수가능함)은 1,4-사이클로헥산다이메탄올다이글리시딜에테르를 기제로 하는 반응성 희석제이다.
- [0029] 에폰 828 (헥시온 스페셜티 케미칼즈 (Houston, TX, USA)로부터 입수가능함)은 근사 에폭시 당량이 187.5인 비스-페놀 A의 다이글리시딜에테르이다.
- [0030] 에포넥스 1510 (헥시온 스페셜티 케미칼즈 (Houston, TX, USA)로부터 입수가능함)은 근사 에폭시 당량이 210인 수소화 비스-페놀 A의 다이글리시딜에테르이다.
- [0031] 에틸 아세테이트 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가능함).
- [0032] 에틸 글리시딜에테르 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가능함).
- [0033] 스페이서로서 사용되는 직경이 212 내지 300 μm 인 글래스 비드 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가능함).

- [0034] (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가가능함).
- [0035] n-헵탄 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가가능함).
- [0036] 휴버 70C (카민, 엘엘씨 (Macon, GA, USA)로부터 입수가가능함)는 소성 카울린 점토이다.
- [0037] 휴버 2000C (카민, 엘엘씨 (Macon, GA, USA)로부터 입수가가능함)는 소성 카울린 점토이다.
- [0038] 인헨스® PEF (인헨스/플루오로-시일, 리미티드 (Houston, TX, USA)로부터 입수가가능함)는 표면 활성화된 직경이 20 μm 인 고밀도 파이버릴레이티드 (fibrillated) 폴리에틸렌 섬유이다.
- [0039] 인헨스® KF (인헨스/플루오로-시일, 리미티드 (Houston, TX, USA)로부터 입수가가능함)는 표면 활성화된 직경이 20 μm 인 고밀도 파이버릴레이티드 아라미드 섬유이다.
- [0040] IOTGA (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함)는 티오글리시드산의 아이소옥틸 에스테르이다.
- [0041] 아이소부틸 글리시딜에테르 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가가능함).
- [0042] 아이소데실 벤조에이트 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가가능함).
- [0043] 아이소프로필 글리시딜에테르 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0044] 제파민® D-400 폴리에테르아민 (훈즈만 코퍼레이션 (The Woodlands, TX, USA)으로부터 입수가가능함).
- [0045] 카네카 에이스 MX125 (카네카 텍사스 코퍼레이션 (Kaneka Texas Corporation (Houston, TX))으로부터 입수가가능함)는 25% w/w 로딩의 코어-셸 고무 입자를 포함하는 비스페놀 A 의 다이글리시딜에테르이다.
- [0046] 케이-플렉스 XM-311 (킹 인터스트리즈 (Norwalk, CT, USA)로부터 입수가가능함)은 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0047] 케이-플렉스 XMB-301 (킹 인터스트리즈 (Norwalk, CT, USA)로부터 입수가가능함)은 트라이-아세토아세테이트 작용성 에스테르이다.
- [0048] 케이-플렉스 UD-320-1000 (킹 인터스트리즈 (Norwalk, CT, USA)로부터 입수가가능함)은 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0049] (+)-리모넨 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0050] (+)-리모넨 옥사이드 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가가능함).
- [0051] 리모넨 다이옥사이드 (팔츠 앤드 바우어, 인코포레이티드 (Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, CT, USA))로부터 입수가가능함).
- [0052] MaAcAc (알드리치 케미칼 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA))로부터 입수가가능함)는 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트이다.
- [0053] 메틸 글리시딜에테르 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0054] 멀티드로 (MULTIDRAW)® KTL N16 (젤러 + 그멜린 게엠베하 앤드 컴퍼니 케이지이 (Zeller + Gmelin GmbH & Co. KG))로부터 입수가가능함)은 딥-드로잉 오일이다.
- [0055] 피아노선 (직경 0.254 mm (0.005") 및 0.127 mm (0.010")) (스몰 파츠 인코포레이티드 (Small Parts Inc. (Miramar, FL))로부터 입수가가능함).
- [0056] NPCC-201은 나노칼사이트 (나노머티어리얼즈 테크놀로지 (Singapore)로부터 입수가가능함).
- [0057] 1-옥탄올 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가가능함).
- [0058] 2-옥탄올 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가가능함).
- [0059] 오에스트 (OEST) B804/3 COW-1 (오에스트 미네랄올베르크 게엠베하 앤드 컴퍼니 케이지이 (Oest Mineralölwerk GmbH & Co. KG (Freudenstadt, Germany))로부터 입수가가능함)은 딥-드로잉 오일이다.
- [0060] 파라로이드 EXL 2600 (롬 앤드 하스 컴퍼니 (Philadelphia, PA, USA)로부터 입수가가능함)은 입경이 약 250 nm인 코어/셸 구조 (코어: 폴리부타디엔-코-폴리스티렌-코폴리머로 구성되는 가교결합된 고무; 셸: 폴리메타크릴레이

트)를 갖는 메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 폴리머이다.

- [0061] 파라로이드 EXL 2691 (롬 앤드 하스 컴퍼니 (Philadelphia, PA, USA)로부터 입수가가능함)은 입경이 약 250 nm인 코어/셸 구조 (코어: 폴리부타디엔-코-폴리스티렌-코폴리머로 구성되는 가교결합된 고무; 셸: 폴리메타크릴레이트)를 갖는 메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 폴리머이다.
- [0062] α-피넨 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0063] α-피넨 옥사이드 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가가능함).
- [0064] β-피넨 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0065] β-피넨 옥사이드 (아크로스 오르가닉스 (Acros Organics (Geel, Belgium))로부터 입수가가능함).
- [0066] 폴리소르베이트 80 (알파 아이샤 (Ward Hill, MA, USA)로부터 입수가가능함)은 폴리에틸렌글리콜 소르비탈이다.
- [0067] 실드엑스 AC5 (더블유. 알. 그레이스 (Columbia, MD, USA)로부터 입수가가능함)는 칼슘 처리된 건식 실리카 부식 억제제이다.
- [0068] 쇼트 스테르프® ESS2F (미니파이버즈, 인코포레이티드 (Johnson City, TN, USA)로부터 입수가가능함)는 길이가 600 μm이고 직경이 5 μm인 건조된 파이버릴레이티드 폴리에틸렌 펄프이다.
- [0069] 쇼트 스테르프® ESS5F (미니파이버즈, 인코포레이티드 (Johnson City, TN, USA)로부터 입수가가능함)는 길이가 100 μm이고 직경이 5 μm인 건조된 파이버릴레이티드 폴리에틸렌 펄프이다.
- [0070] 쇼트 스테르프® ESS5F (미니파이버즈, 인코포레이티드 (Johnson City, TN, USA)로부터 입수가가능함)는 길이가 100 μm이고 직경이 5 μm인 친수성 처리 표면을 갖는 건조된 파이버릴레이티드 폴리에틸렌 펄프이다.
- [0071] 실란 (SILANE) Z-6040 (다우 코닝 (Dow Corning (Midland, MI)))으로부터 입수가가능함)은 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란이다.
- [0072] 실로텍스 52® (이피 미네랄즈 (Reno, NV, USA)로부터 입수가가능함)은 400 μm 길이의 폴리에틸렌 섬유와 합성 비정질 규산의 배합물이다.
- [0073] 실로텍스 53® (이피 미네랄즈 (Reno, NV, USA)로부터 입수가가능함)은 100 μm 길이의 폴리에틸렌 섬유와 합성 비정질 규산의 배합물이다.
- [0074] 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함).
- [0075] TTD (티씨이아이 아메리카 (Portland, OR, USA)로부터 입수가가능함)는 4,7,10-트라이옥사-1,13-트라이데칸 다이아민이다.
- [0076] VAZO-67 또는 AIBN (듀폰 케미칼즈 (DuPont Chemicals (Wilmington, DE, USA))로부터 입수가가능함)은 아조아이소부티로니트릴이다.
- [0077] 규회석 (시그마-알드리치 (Milwaukee, WI, USA)로부터 입수가가능함)은 규산칼슘이다.
- [0078] 시험 패넌의 제조
- [0079] 시험편을 미국 재료 시험 협회 (American Society for Testing and Materials (ASTM)) 규격 D 6386-99 및 소사이어티 포 프로텍티브 코팅 서피스 프리페어레이션 스페시피케이션 앤드 프랙티스, 서피스 프리페어레이션 스페시피케이션 넘버 1 (Society for Protective Coatings Surface Preparation Specifications and Practices, Surface Preparation Specification No. 1)에 의거하여 제조하였다.
- [0080] 세정된 강 패넌. 인산철 처리된 (iron phosphated) 강 패넌 (타입 "RS" 강, 10.16 cm × 2.54 cm × 0.16 cm (4" × 1" × 0.063") 또는 10.16 cm × 15.24 cm × 0.16 cm (4" × 6" × 0.063"), 정사각형 코너, 인산철 처리된 (B-1000) (큐-랩 코포레이션 (Q-Lab Corporation (Cleveland, OH))으로부터 입수가가능함) 또는 냉간 압연된 강 패넌 (타입 "S" 강, (30.48 cm × 2.54 cm × 0.08 cm (12" × 1" × 0.032))), 정사각형 코너, 1010 CRS (큐-랩 코포레이션 (Cleveland, OH))으로부터 입수가가능함)을 헵탄 대 아세톤의 50:50의 혼합물로 닦았다. 그 다음에, 이들 패넌을 80℃로 유지된 알칼리 클리너 배스 (45 g/L의 삼인산나트륨 및 45 g/L의 알코녹스 (Alconox) 클리너) 내에 60초 동안 침지하였다. 이어서, 이들 패넌을 증류된 탈이온수로 행구고, 80℃의 오븐

에서 건조시켰다. 모든 시험에 대해서 패널의 연마 면 (ground side)을 사용하였다.

[0081] 오일 처리된 강 패널. 적절한 오일 제품 안전 데이터 시트 (Material Safety Data Sheet (MSDS))로부터 얻은 밀도 데이터를 사용하여, 충분한 체적의 오일을 세정된 강 패널 (상술한)에 적용하여, 코팅할 영역에 대하여 3 g/m²의 코팅을 달성하여, 오일 처리된 강 패널을 제조하였다. 니트릴 글러브 (glove)의 깨끗한 손가락 끝을 사용하여 표면에 걸쳐 균일하게 오일을 조심스럽게 퍼발랐다. 그 다음에, 표면을 닦고, 강 패널을 사용 전에 실온에서 24시간 동안 보관하였다.

[0082] 에칭된 알루미늄 패널. 알루미늄 패널 (10.16 cm × 17.78 cm × 0.16 cm (4" × 7" × 0.063") 또는 7.62 cm × 20.32 cm × 0.064 cm (3" × 8" × 0.025")) 2024-T3 베어 (bare) 알루미늄을 최적화된 FPL (Forest Products Laboratory) 프로세스를 사용하여 에칭하였다. 알루미늄 패널을 88 로 유지된 알칼리성 그리스 제거제 (degreaser) (166.6 내지 238.5 L (44 내지 63 갤런)의 물 중 15,308.74 g의 아이소프레프 (ISOPREP))에 10 분 동안 침지시켰다. 알루미늄 패널을 그리스 제거제로부터 꺼내어 수돗물로 행구었다. 그 다음에, 패널을 55 내지 60℃로 유지된 FPL 에칭 배스 (10,697 g의 이크롬산나트륨, 72,219 g의 96% 황산, 358 g의 2024T3 베어 알루미늄, 및 238.9 L (63.1 갤런)의 물)에 10분 동안 침지시켰다. 에칭 배스로부터 꺼낸 후, 패널을 수돗물로 행구고, 10분 동안 공기 건조시킨 다음에, 55 내지 60℃에서 추가로 10분간 강제 건조시켰다.

[0083] 중첩 전단 강도 측정

[0084] 10.16 cm × 2.54 cm × 0.16 cm (4" × 1" × 0.063") 강 패널 또는 10.16 cm × 17.78 cm × 0.16 cm (4" × 7" × 0.063") 2024-T3 에칭된 알루미늄 패널을 사용하여, 중첩 전단 시험편을 제조하였다. 각 시험편을 ASTM 규격 D 1002 - 05에 따라 제조하였다. 약 1.27 cm (1/2") 폭 및 0.025 cm (0.010") 두께의 접착제 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 패널 (즉, 피착체) 중 각각의 하나의 에지에 적용하였다. 스페이서를 사용하여, 접착제층의 두께를 조절하였다. 한 방법 (방법 1)에서, 접착제 내의 글래스 비드 (직경 212 내지 300 μm)는 스페이서로서 기능하였다. 대체 방법 (방법 2)에서, 2개의 0.013 cm (0.005") 피아노선을 각각의 접착 에지 (전단 방향과 평행하게)에 배치하여, 스페이서로서 기능하였다. 접착부를 폐쇄하고, 2.54 cm (1")의 바인더 클립 (binder clip)을 사용하여 클램핑하여, 접착제가 퍼지도록 압력을 가하였다. 각각의 시험 조건에 대하여 적어도 5개의 접착부를 형성하였다. 접착제를 경화시키고, 0.25 cm/min (0.1"/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여, 신테크 인장시험기 (Sintech Tensile Testing machine)에서 실온에서의 파괴에 대하여 접착부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하고, 중첩 폭을 버니어 캘리퍼 (vernier caliper)로 측정하였다. 인용된 중첩 전단 강도를 파괴 하중 / (측정된 접착부 폭 × 측정된 접착부 길이)로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

[0085] T-박리 강도 측정

[0086] 30.48 cm × 2.54 cm × 0.081 cm (12" × 1" × 0.032")의 세정된 강 패널 또는 7.62 cm × 20.32 cm × 0.064 cm (3" × 8" × 0.025")의 에칭된 알루미늄 패널을 사용하여 T-박리 시험편을 제조하였다. 각 시험편을 ASTM D-1876에 기재된 바와 같이 형성하여, 하기에 요약하였다.

[0087] 세가지 방법 중 하나를 사용하여, 접착제를 금속 패널에 적용하였다.

[0088] (방법 1) 2개의 강 패널 (즉, 피착체)을 나란히 배치하고, 약 2.54 cm × 22.86 cm × 0.025 cm (1" × 9" × 0.010")의 접착제 스트립을 각 피착체에 적용하였다. 접착제 내의 글래스 비드 (직경 212 내지 300 μm)는 스페이서로서 기능하였다.

[0089] (방법 2) 2개의 에칭된 알루미늄 패널 (즉, 피착체)을 나란히 배치하여, 약 5.08 cm × 12.7 cm × 0.025 cm (2" × 5" × 0.010")의 접착제 스트립을 각 피착체에 적용하였다. 10 ml 두께의 브래스 shim)제 스페이서를 본드라인 두께 조절을 위한 접착 영역 에지에 적용하였다.

[0090] (방법 3) 2개의 강 패널 (즉, 피착체)을 나란히 배치하고, 약 2.54 cm × 22.86 cm × 0.025 cm (1" × 9" × 0.010")의 접착제 스트립을 각 피착체에 적용하였다. 스페이서로서의 기능을 하도록 3개의 0.025 cm (0.010") 피아노선을 접착부 내에 배치하되, 하나는 접착부의 시작점에, 또 하나는 대략 접착부의 중간에, 그리고 나머지 하나는 접착부의 종점에 박리 방향에 대해 수직으로 배치하였다.

[0091] 접착제를 각 피착체에 적용한 후에, 접착부를 폐쇄하여, 경화 단계 시에 피착체를 함께 유지하도록 접착 테이프를 적용하였다. 접착 본드를 알루미늄 포일의 시트들 사이에, 또한 카드보드 피스들 사이에 배치하였다. 2개의 14# 강판을 사용하여, 접착제가 퍼지도록 압력을 가하였다. 접착제를 경화시킨 후, 보다 큰 시험편을 2.54

cm (1") 폭의 샘플로 커팅하여, 2개의 2.54 cm (1") 폭의 시험편을 얻었다. 30.48 cm /min (12"/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여, 신테크 인장시험기에서 실온에서의 파괴에 대하여 접착부를 시험하였다. 하중 데이터의 초기 부분을 무시하였다. 약 2.54 cm (1")를 박리한 후에, 평균 하중을 측정하였다. 인용된 T-박리 강도는 적어도 2회의 박리 측정치의 평균이다.

[0092] 실시예 1: 오일 치환 화합물의 확인

[0093] 낙하 시험. 표 1의 화합물에 대하여 10.16 cm × 15.24 cm × 0.16 cm (4" × 6" × 0.063") 오일 처리된 강 패널 상에서 낙하 시험을 행하여, 이들의 강 표면 상에서의 탄화수소 함유 재료의 치환 능력을 평가하였다. 3 g/m²의 멀티드로[®] KTL N16 오일을 사용하여, 오일 처리된 강 패널을 상술한 바와 같이 제조하였다.

[0094] 각각의 화합물 100 μl 액적을 오일 처리된 강 패널에 적용하여, 낙하 시험을 행하였다. 강 패널에로의 적용시에 액적이 퍼져 필름 파괴가 일어나면, 화합물은 오일 치환 화합물로서 분류되었다. 다른 한편으로는, 액적이 계속 정체되어 있으면, 화합물은 오일 치환 화합물로서 분류되지 않았다. 멀티드로[®] KTL N16 오일의 사용으로 오일 치환 작용을 나타낸 모든 화합물은 표 1에서 별표(*)로 식별된다.

[0095] (표 1)

시험된 화합물	표면 장력 (mN/m)	용해도 파라미터 (cal ^{0.5} /cm ^{3/2})	밀도 (g/cm ³)
1H,1H,2H- 퍼플루오로(1,2- 에폭시)헥산*	15.6	9.43	1.5
3-[2- (퍼플루오로헥실)에폭시] 1,2-에폭시프로판*	18.3	9.17	1.57
n-헥탄*	20.3	7.19	0.68
3,3-다이메틸-1,2- 에폭시부탄*	21.4	8.11	0.82
n-데칸*	22.7	7.41	0.73
1,2-에폭시옥탄*	23.2	8.12	0.84
3- 아미노프로판트라이에톡 시실란*	23.5	9.37	0.95
베오바 (VeoVa)10*	23.8	8.42	0.89
글리시딜 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 9,9- 헥사데카플루오로노닐 에테르	23.9	8.18	1.68
1,2-에폭시헥산*	23.9	8.31	0.83
1,2-에폭시부탄*	24.3	8.31	0.83
아이소데실 메타크릴레이트*	24.4	8.42	0.88
에틸 글리시딜에테르*	24.8	8.95	0.94
1,2-에폭시도데칸*	25.1	8.08	0.84
1-옥탄올*	25.2	9.66	0.83
다이에틸헥실 말레이트*	25.6	8.60	0.94
다이아이소부틸 아디페이트, 석시네이트, 글루티메이트의 혼합물*	26.2		0.95
α-피넨*	26.3	8.06	0.86
t-부틸 글리시딜에테르*	26.3	8.63	0.92
2-옥탄올*	26.5	9.57	0.81
1,2,7,8-다이에폭시옥탄	26.6	9.07	0.99
아이소프로필 글리시딜에테르*	26.7	8.67	0.92
아이소부틸 글리시딜에테르*	26.7	8.57	0.91
3,3,5- 트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트*	26.7	8.10	0.93
리모넨*	26.9	8.02	0.84
트라이부틸 시트레이트*	26.9	10.24	1.05
트라이부틸 포스페이트*	26.9	9.17	0.98

[0096]

다이부틸 말레이트*	27.6	9.08	0.99
β-피넨*	27.8	8.33	0.86
1,2-에폭시데칸*	27.8	8.10	0.84
n-부틸 글리시딜에테르*	27.9	8.68	0.92
에포딘 747*	28.3	7.96	0.90
다이부틸 푸마레이트*	28.7	9.08	0.99
카두라™ N-10*	28.9	8.84	0.945-0.965
메틸 올레레이트*	29.0	8.19	0.88
1,8-시네올*	29.3	8.65	0.92
에포딘 746*	29.4	8.36	0.91
아이소데실 벤조에이트*	29.6	9.19	0.95
알릴 글리시딜에테르	29.9	8.93	0.97
β-피넨 옥사이드	30.2	9.00	0.98
1,2-에폭시사이클로펜탄	30.4	9.13	0.96
1,3-비스(글리시독시프로필)-테트라메틸다이실록산	30.4	8.63	1.00
메틸 글리시딜에테르	30.7	9.18	0.98
다이메틸 아디페이트	31.2	9.58	1.06
2,(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸 트라이메톡시실란	31.2	8.70	1.07
리모넨 옥사이드*	31.4	8.80	0.93
α-피넨 옥사이드*	31.4	8.89	0.96
사이클로헥센 옥사이드	31.6	8.93	0.97
트라이에틸 시트레이트	32.1	11.10	1.18
오일			
멀티드로* KTL N16	38.2		

*는 오일 치환 화합물을 나타냄.

[0097]

[0098]

표 1의 각 화합물에 대한 용해도 파라미터 및 표면 장력 값도 제공된다. 문헌 [참조: van Krevelen, D.W., "Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th Ed., 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 200-225]에 개시된 방법을 이용하여, 몰레큘러 모델링 프로 소프트웨어 (Molecular Modeling Pro software (ChemSW, Inc. (Fairfield, CA, U.S.A.)로부터 입수가능함))로 용해도 파라미터를 계산하였다.

[0099]

표면 장력 값을 예를 들어, 드롭 이미지 어드밴스트 소프트웨어를 이용한 라메-하르트 F1 시리즈 고니오미터로, 문헌 ["Surface tension: Pendant Drop Shape Analysis", F.K. Hansen, G.Rodsrund, J. Coll. & Inter. Sci., 141 (1991), pp. 1-12]에 명시된 소위 펜던트 드롭법 (펜던트 드롭 셰이프 분석법으로도 명명됨)에 따라 측정하였다.

[0100]

일반적으로, 오일 치환 작용이 입증된 (즉, 오일 필름 파괴에 의해 마크됨) 화합물은 낮은 용해도 파라미터 (7.19 내지 10.24 cal^{0.5}/cm^{3/2}) 및 시험된 오일 (펜던트 낙하 시험에 의해 측정된 표면 장력이 15.6 내지 31.4 mN/m의 범위인 오일 치환 화합물을 가짐) 보다 낮은 표면 장력 값을 나타내었다.

[0101]

실시예 2: 오일 치환제를 함유하는 이액형 에폭시 접착제와 오일 치환제를 함유하지 않는 이액형 에폭시 접착제의 비교

[0102]

에폭시 제제 (부분 1). 표 2에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0103]

(표 2)

성분*	E2-A1 (g)	E2-A2 (g)	E2-B1 (g)	E2-B2 (g)	E2-C1 (g)	E2-C2 (g)	E2-D1 (g)	E2-D2 (g)
에폰 828	100	100	100	100	100	100	100	100
1,8-시네올		5		5		5		5
파라로이드 EXL 2691	15	15	15	15	15	15		
코트포스® CF50			8	8				
실로텍스 53®					8	8	8	8

* 에폭시 제제 E2-A2, B2, C2 및 D2는 오일 치환제 1,8-시네올을 함유함. 나머지 제제는 오일 치환제를 함유하지 않음.

[0104]

[0105]

에폭시 접착제 E2-A1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828을 주입하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가

열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0106] 에폭시 제제 E2-A2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828 및 5 g의 1,8-시네올을 주입하였다. 균질해질 때까지 혼합물을 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0107] 에폭시 접착제 E2-B1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828을 주입하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 8 g의 라피누스 코트포스® CF50을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0108] 에폭시 제제 E2-B2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828 및 5 g의 1,8-시네올을 주입하였다. 이 혼합물을 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 8 g의 라피누스 코트포스® CF50을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0109] 에폭시 접착제 E2-C1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828을 주입하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 8 g의 실로티스 53®을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0110] 에폭시 제제 E2-C2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828 및 5 g의 1,8-시네올을 주입하였다. 이 혼합물을 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 8 g의 실로티스 53®을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0111] 에폭시 제제 E2-D1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828을 주입하였다. 8 g의 실로티스 53®을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0112] 에폭시 제제 E2-D2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에, 100 g의 에폰 828 및 5 g의 1,8-시네올을 주입하였다. 이 혼합물을 균질해질 때까지 혼합하였다. 8 g의 실로티스 53®을 혼합물에 첨가하여, 5 분간 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0113] 아민 제제 A1 (부분 2). 600 ml 글래스 비커에서, 117 g의 TTD를 프로펠러 믹서를 사용하여 실온에서 25.4 g의 안카민 K54와 혼합하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 교반한 다음에, 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0114] 접착제. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 3에 요약된다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1을 각각의 에폭시 제제와 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0115] (표 3)

성분*	S2-A1 (g)	S2-A2 (g)	S2-B1 (g)	S2-B2 (g)	S2-C1 (g)	S2-C2 (g)	S2-D1 (g)	S2-D2 (g)
아민 제제 A1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
에폭시 제제 E2-A1	20.28							
에폭시 제제 E2-A2		21.16						
에폭시 제제 E2-B1			21.69					
에폭시 제제 E2-B2				22.57				
에폭시 제제 E2-C1					10.84			
에폭시 제제 E2-C2						11.29		
에폭시 제제 E2-D1							9.52	
에폭시 제제 E2-D2								9.96
경화	RT/180 °	RT/180 °	RT/180 °	RT/180 °	RT 만	RT 만	RT 만	RT 만
중첩 전단 (MPa (psi))/ 파괴 모드	29.7± 3.3 (4314±4 80) 접착	29.0± 2.3 (4200±3 33) 접착	29.4 ± 4.3 (4263±6 22) 접착	34.1 ± 2.3 (4949±3 34) 응집	29.2 ± 1.2 (4241±1 77) 응집	24.0 ± 3.6 (3485±5 29) 응집	9.9 ± 2.2 (1436±3 25) 혼합	15.0 ± 2.0 (2177± 295) 응집
T-박리 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))/ 파괴 모드	24.0±15 .4 (13.7±8 .8) 접착	101.2±2 5.6 (57.8±1 4.6) 접착	7.5±0.4 (4.3±0. 2) 접착	25.4±14 .0 (14.5±8 .0) 접착	36.6±13 .0 (20.9±7 .4) 응집	36.6±13 .7 (22.3±7 .8) 접착	1.6±0.2 (0.9±0. 1) 혼합	15.2±1 6.5 (8.7±3. 7) 접착

* 접착 제제 S2-A2, B2, C2 및 D2 는 오일 치환제 1,8-시네올을 함유함. 나머지 제제는 오일 치환제를 함유하지 않음.

[0116]

[0117]

중첩 전단 시험편 (방법 1)을 스페이서 (본드라인 표면의 1% 미만의 피복물)로서 한 세트의 중첩 전단 조인트에 살짝 뿌려진 글래스 비드를 사용하여, 3 g/m² 젤러 + 그멜린 KTL N 16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착제 S2-A1, A2, B1 및 B2를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 히트 프레스에서 180℃에서 30 분 간 경화시켰다. 접착제 S2-C1, C2, D1 및 D2를 실온에서 18 시간 동안 경화시켰다. 중첩 전단 측정치의 결과는 표 3에 나타낸다.

[0118]

T-박리 시험편 (방법 3)을 본드라인에 10 ml 와이어 스페이서를 사용하여, 3 g/m² 젤러 + 그멜린 KTL N 16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착제 S2-A1, A2, B1 및 B2를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 히트 프레스에서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. 접착제 S2-C1, C2, D1 및 D2를 실온에서 18 시간 동안 경화시켰다. T-박리 측정치의 결과는 표 3에 나타낸다.

[0119]

실시예 3: 고농도의 오일 치환제를 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0120]

에폭시 제제 (부분 1). 표 4에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0121]

(표 4)

성분*	E3-A (g)	E3-B (g)	E3-C (g)	E3-D (g)
에폰 828	100	100	100	100
α-피넨 옥사이드	26.5			
리모넨 옥사이드		26.5		
1,8-시네올			26.5	
에포딜 757				26.5
파라로이드 EXL 2600	15	15	15	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1
트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	1	1	1	1
폴리에틸렌글리콜 소르비톨	1	1	1	1
글래스 비드	1	1	1	1
에어로실 VP-R-2935	2	2	2	2

* 에폭시 제제 E3-A, B, 및 C 는 각각, 오일 치환제 α-피넨 옥사이드, 리모넨 옥사이드 및 1,8-시네올을 함유함. 에폭시 제제 E3-D 는 오일 치환제를 함유하지 않으며; 에포딜 757 은 반응성 희석제임.

[0122]

[0123]

600 ml 글래스 비커에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 100 g의 에폰 828을 26.5 g의 오일 치환제 (또는 E3-D의 경우에는 희석제)와 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2600을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내

로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켜, 제제 중의 나머지 성분을 첨가하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0124] 아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0125] 접착제. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 5에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1, 각각의 에폭시 제제 및 0.3 g의 글래스 비드를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0126] (표 5)

접착제*	S3-A (g)	S3-B (g)	S3-C (g)	S3-D (g)
아민 제제 A1	6.0	6.0	6.0	6.0
에폭시 제제 E3-A	11.9			
에폭시 제제 E3-B		11.9		
에폭시 제제 E3-C			11.9	
에폭시 제제 E3-D				9.4

* 접착 제제 S3-A, B, 및 C 는 각각, 오일 치환제 α -피넨 옥사이드, 리모넨 옥사이드 및 1,8-시네올을 함유함. 접착 제제 S3-D 는 오일 치환제를 함유하지 않음.

[0127]

[0128] 각 접착제의 중첩 전단 성능 및 T-박리 성능을 하기 조건하에 측정하였다.

[0129] 1.a. 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 2)을 에칭된 알루미늄으로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 13.8 MPa (2000 psi)에서의 히트 프레스에서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. 그 결과는 표 6에 요약되어 있다. 모든 접착제는 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험 시에 응집 모드 파괴를 나타내었다.

[0130] (표 6)

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))
S3-A	23.3 ± 0.9 (3884.6 ± 135.3)	84.1 ± 8.1 (48.0 ± 4.6)
S3-B	12.4 ± 0.6 (1794.7 ± 81.3)	69.7 ± 0.4 (39.8 ± 0.2)
S3-C	22.3 ± 1.9 (3231.6 ± 275.0)	95.6 ± 22.2 (54.6 ± 12.7)

[0131]

[0132] 1.b. 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 1)을 3 g/m²의 오에스트 B804/3 COW-1 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 13.8 MPa (2000 psi)에서의 히트 프레스에서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. 그 결과는 표 7에 요약되어 있다.

[0133] (표 7)

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))
S3-A	4.5 ± 1.0 (651.1 ± 149.8)	50.8 ± 11.4 (29.0 ± 6.5)
S3-B	0.7 ± 0.2 (107.5 ± 25.6)	11.7 ± 1.3 (6.7 ± 0.3)
S3-C	11.6 ± 1.5 (1688.3 ± 215.0)	69.0 ± 7.7 (39.4 ± 4.4)
S3-D	0.5 ± 0.06 (68.8 ± 9.0)	12.2 ± 0.7 (7.0 ± 0.4)

[0134]

[0135] S3-A, B 및 C는 오일 치환제를 함유하였다. S3-D는 오일 치환제를 함유하지 않았지만; 경화성 에폭시기 대 경화제 아미노기의 중량비도 다른 실시예보다 약간 낮다. 중첩 전단 강도 시험 시에, 접착제 S3-A, B 및 C 각각은 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타내는 반면에, 접착제 S3-D는 뚜렷한 접착 파괴를 나타내었다. T-박리 강도 시험 시에, 모든 접착제는 뚜렷한 접착 파괴를 나타내었다.

[0136] 1.c. 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 1)을 3 g/m²의 오에스트 B804/3 COW-1 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 72 시간 동안 경화시켰다. 그 결과는 표 8에 요약되어 있다. 모든 접착제는 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험 시에 뚜렷한 접착 파괴를 나타내었다.

[0137] (표 8)

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-쪽 (lb./in-쪽))
S3-A	8.5 ± 0.6 (1239.9 ± 91.3)	41.0 ± 13.3 (23.4 ± 7.6)
S3-B	1.7 ± 0.3 (247.2 ± 38.8)	26.3 ± 2.6 (15.0 ± 1.5)
S3-C	11.9 ± 0.6 (1725.2 ± 83.7)	17.9 ± 0.0 (10.2 ± 0.0)
S3-D*	3.1 ± 0.5 (455.9 ± 73.6)	29.8 ± 2.4 (17.0 ± 1.4)

* 이러한 조성물에 대하여 다만 4 개의 중첩 전단 시험편을 형성하였음.

[0138]

[0139] 실시예 4: 다양한 오일 치환제를 포함하는 이액형 에폭시 접착제

[0140] 에폭시 제제 (부분 1). 표 9에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0141] (표 9)

성분	E4-A (g)	E4-B (g)	E4-C (g)	E4-D (g)	E4-E (g)	E4-F (g)	E4-G (g)	E4-H (g)
에폰 828	85	85	85	85	85	85	85	85
에포넥스 1510	15	15	15	15	15	15	15	15
메틸 글리시딜에테르	5							
에틸 글리시딜에테르		5						
아이소프로필 글리시딜에테르			5					
n-부틸 글리시딜에테르				5				
아이소부틸 글리시딜에테르					5			
Tert-부틸 글리시딜에테르						5		
에포달 746							5	
에포달 747								5
파라로이드 EXL 2691	15	15	15	15	15	15	15	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
CAB-O-SIL TS-720	2	2	2	2	2	2	2	2

[0142]

[0143] 600 ml 글래스 비커에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828 및 15 g의 에포넥스 1510을 5 g의 각각의 희석제와 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80°C로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켜, 제제 중의 나머지 성분을 첨가하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 얻어진 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0144] 아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0145] 접착제. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 10에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1, 각각의 에폭시 제제 및 0.3 g의 글래스 비드를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0146] (표 10)

접착제	에폭시 제제	아민 제제 A1	중첩 전단 (MPa (psi))	T-박리 (N/cm-쪽 (lb./in-쪽))
S4-A	24.89 g E4-A	4.0 g	32.0 ± 2.5 (4636 ± 369)	50.9 ± 14.4 (29.1 ± 8.2)
S4-B	25.20 g E4-B	4.0 g	30.7 ± 4.6 (4451 ± 665)	53.9 ± 31.0 (30.8 ± 17.7)
S4-C	25.43 g E4-C	4.0 g	29.5 ± 2.2 (4278 ± 319)	91.1 ± 10.9 (52.0 ± 6.2)
S4-D	25.62 g E4-D	4.0 g	35.9 ± 2.3 (5206 ± 327)	38.3 ± 9.3 (21.9 ± 5.3)
S4-E	25.62 g E4-E	4.0 g	29.5 ± 2.2 (4278 ± 319)	67.8 ± 10.3 (38.7 ± 5.9)
S4-F	25.62 g E4-F	4.0 g	35.1 ± 2.3 (5090 ± 333)	85.3 ± 8.1 (48.7 ± 4.6)
S4-G	26.27 g E4-G	4.0 g	32.4 ± 1.6 (4698 ± 227)	74.6 ± 22.4 (42.6 ± 12.8)
S4-H	26.31 g E4-H	4.0 g	31.2 ± 4.5 (4527 ± 653)	55.7 ± 0.7 (31.8 ± 0.4)

[0147]

[0148] 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 1)을 3 g/m²의 오에스트 B804/3 COW-1 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 13.8 MPa (2000 psi)에서의 히트 프레스에서 180°C에서 30 분간 경화시켰다. 그 결과는 표 10에 요약되어 있다. 모든 접착제는 중첩 전단 강도 시험 및 T-

박리 강도 시험 시에 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타내었다.

실시예 5: 충전제를 포함하는 이액형 에폭시 접착제

에폭시 제제 (부분 1). 표 11에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

(표 11)

성분*	E5-A1 (g)	E5-A2 (g)	E5-B (g)
에폰 828	85	85	85
에포넥스 1510	15	15	15
에포딜 757	5		
1,8-시네올		5	5
파라로이드 EXL 2691	15	15	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1	13.1	13.1
CAB-O-SIL TS720	2	2	8

* 에폭시 제제 E5-A2 및 B 는 오일 치환제 1,8-시네올을 함유함. 에폭시 제제 E5-A1 은 오일 치환제를 함유하지 않으며; 에포딜 757 은 반응성 희석제임.

에폭시 제제 E5-A1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510 및 5 g의 에포딜 757과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 2 g의 CAB-O-SIL TS-720을 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 실리카가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

에폭시 제제 E5-A2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 및 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 2 g의 CAB-O-SIL TS-720을 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 실리카가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

에폭시 제제 E5-B의 제조. 600 ml 글래스 비커에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828 및 15 g의 에포넥스 1510를 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2600을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켜, 제제 중의 나머지 성분을 첨가하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

접착제. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 12에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1을 각각의 에폭시 제제와 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0158] (표 12)

접착제	S5-A1* (g)	S5-A2* (g)	S5-B** (g)
아민 제제 A1	3	3	3
에폭시 제제 E5-A1	19.47		
에폭시 제제 E5-A2		20.46	
에폭시 제제 E5-B			20.46
중첩 전단 (MPa (psi))	20.4 ± 9.2 (2962 ± 1335)	24.6 ± 3.4 (3562 ± 498)	
T-박리 (N/cm-폭 (lb/in-폭))	36.6 ± 20.3 (20.9 ± 11.6)	74.4 ± 70.3 (42.5 ± 15.8)	48.5 ± 65.4 (27.7 ± 14.7)

* 이러한 조성물에 대하여 다만 4 개의 T-박리 시험편을 형성하였음.

** 중첩 전단 측정을 행하지 않았음.

[0159]

[0160]

중첩 전단 시험편 (방법 2) 및 T-박리 시험편 (방법 3)을 3 g/m²의 멀티드로[®] KTL N16 오일로 처리된 강 패넌로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 약 138 kPa (20 psi)에서의 히트 프레스에서 180°C에서 30 분간 경화시켰다. 그 결과는 표 12에 요약되어 있다.

[0161]

접착제 S5-A1 및 A2는 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험 시에 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타내었다. 접착제 S5-B는 T-박리 강도 시험 시에 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타내었다.

[0162]

실시예 6: 무기 광물 섬유 또는 비구형 혈소판 구조를 갖는 충전제를 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0163]

에폭시 제제 (부분 1). 표 13에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0164]

(표 13)

성분	E6-A1 (g)	E6-A2 (g)	E6-B (g)	E6-C (g)	E6-D (g)
에폰 828	85	85	85	85	85
에포넥스 1510	15	15	15	15	15
에포딜 757	5				
1,8-시네올		5	5	5	5
파라로이드 EXL 2691	15	15	15	15	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
코트포스 [®] CF50	8	8			
휴버 70C			8		
휴버 2000C				8	
규회석					8

[0165]

[0166]

에폭시 제제 E6-A1의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510 및 5 g의 에포딜 757과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80°C로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 라피누스 코트포스[®] CF50 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 섬유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0167]

에폭시 제제 E6-A2의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 및 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80°C로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 라피누스 코트포스[®] CF50 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 섬유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0168]

에폭시 제제 E6-B, C 및 D의 제조. 600 mL 글래스 비커에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828 및 15 g의 에포넥스 1510를 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2600을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80°C로 가열하여, 그 온

도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켜, 제제 중의 나머지 성분을 첨가하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0169] 아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0170] 접착제. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 14에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1 및 각각의 에폭시 제제를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0171] (표 14)

접착제	S6-A1 (g)	S6-A2* (g)	S6-B** (g)	S6-C** (g)	S6-D** (g)
아민 제제 A1	3	3	3.0	3.0	3.0
에폭시 제제 E6-A1	20.33				
에폭시 제제 E6-A2		21.37			
에폭시 제제 E6-B			21.4		
에폭시 제제 E6-C				21.4	
에폭시 제제 E6-D					21.4
중첩 전단 (MPa (psi))	28.1 ± 8.8 (4079 ± 1283)	31.7 ± 3.8 (4593 ± 558)			
T-박리 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))	84.3 ± 13.8 (48.1 ± 7.9)	16.0 ± 23.8 (91.4 ± 13.6)	97.6 ± 52.5 (55.7 ± 30.0)	126.1 ± 9.8 (72.0 ± 5.6)	139.6 ± 64.1 (79.7 ± 14.4)

* 이러한 조성물에 대하여 다만 4 개의 T-박리 시험편을 형성하였음.

** 중첩 전단 측정을 행하지 않았음.

[0172]

[0173] 중첩 전단 시험편 (방법 2) 및 T-박리 시험편 (방법 3)을 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 138kPa (20 psi)에서의 히트 프레스에서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. 그 결과는 표 12에 요약되어 있다. 중첩 전단 시험 시에, S6-A1은 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타내고, S6-A2는 응집 파괴를 나타내었다. T-박리 시험 시에, S6-A1 및 B는 혼합 모드 파괴를 나타내고, S-A2, C 및 D는 응집 파괴를 나타내었다.

[0174] 실시예 7: 충전제/섬유 배합물을 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0175] 에폭시 제제 (부분 1). 표 15에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0176] (표 15)

성분	E7 (g)
에폰 828	85
에포넥스 1510	15
1,8-시네올	5
파라로이드 EXL 2691	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1
(3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란	3.8
코트포스® CF50	8
실드엑스 AC5	8

[0177]

[0178] 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510 및 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 3.8 g의 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 라피누스 코트포스® CF50 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 섬유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 8 g의 실드엑스 AC5를 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0179] 아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0180] 아민 제제 A2 (부분 2). 1 파인트의 금속 캔에서, 117 g의 TTD를 74.5 g의 에포넥스 1510과 혼합하여, 80℃로 1 시간 동안 가열하였다. 이어서, 9.8 g의 질산칼슘을 용액에 첨가하여, 80℃에서 1 시간 동안 혼합하였다. 그 다음에, 25.4 g의 안카민 K54를 용액에 첨가하여, 80℃에서 6 시간 동안 혼합하였다. 얻어진 용액을 실온으로 냉각시키고, 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0181] 접착제 (유도 경화). 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 16에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1, 각각의 에폭시 제제 및 0.3 g의 글래스 비드를 혼합하여, 접착제를 제조하였다.

[0182] (표 16)

접착제	S7-A (g)
아민 제제 A1	3.0
에폭시 제제 E7	15.4
글래스 비드	0.3
중첩 전단 강도 (MPa (psi))	2.0 ± 0.8 (296.8±113.4)
파괴 모드	혼합 모드

[0183]

[0184] 중첩 전단 시험편을 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16 오일로 처리된 10.16 cm × 2.54 cm × 0.16 cm (4" × 1" × 0.063") 강 패널로부터 제조하였다. 약 1.27 cm (1/2") 폭 및 0.025 cm (0.010") 두께의 접착제 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 패널 (즉, 피착체) 중 각각의 하나의 에지에 적용하였다. 접착 본드를 즉시 2.54 cm (1") 바인더 클립을 사용하여 함께 클램핑하여, 밀러 유도 히팅 시스템 (Miller Induction Heating System (밀러 일렉트릭 매뉴팩처링 컴퍼니 (Miller Electric Manufacturing Co.(Appleton, WI, USA))로부터 입수가 가능함)에서 유도 경화시켰다. 시스템은 모델 IHPS5 10-5 유도 가열 파워 시스템, 모델 IHCA 25-50 유도 가열 컨트롤러, 및 라디에이터 1A 냉각 시스템을 포함하였다. 샘플을 유도 가열 장치에 배치하여, 유도 가열 코일로 10 초간 가열하여, 약 120℃의 본드라인 온도를 40 초간 달성하였다. 실온에 도달함과 동시에, 즉시 0.025 cm/min (0.1"/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여, 신테크 인장시험기에서 실온에서의 파괴에 대하여 샘플을 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 중첩 폭을 버니어 캘리퍼로 측정하였다. 인용된 중첩 전단 강도를 파괴 하중 / (측정된 접착부 폭 × 측정된 접착부 길이)로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다. 샘플은 뚜렷한 혼합 모드 파괴와 함께, 2.0 ± 0.8 MPa (296.8 ±113.4 psi)의 중첩 전단 강도를 나타내었다.

[0185] 접착제 (실온 경화). 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 17에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A2, 각각의 에폭시 제제 및 0.3 g의 글래스 비드를 혼합하여, 접착제를 제조하였다.

[0186] (표 17)

접착제	S7-B (g)
아민 제제 A2	4.0
에폭시 제제 E7	16.2
글래스 비드	0.3
중첩 전단 강도 (psi)	14.4 ± 2.3 (2095±329)
파괴 모드	혼합 모드

[0187]

[0188] 중첩 전단 시험편 (방법 1)을 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 3 시간 동안 경화시켰다. 샘플은 뚜렷한 혼합 모드 파괴와 함께, 14.4 ± 2.3 MPa (2095 ± 329 psi)의 중첩 전단 강도를 나타내었다.

[0189] 실시예 8: 실로텍스를 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0190] 에폭시 제제 (부분 1). 표 18에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0191] (표 18)

성분	E8-A (g)	E8-B (g)
에폰 828	85	85
에포넥스 1510	15	15
에포딜 757	5	
1,8-시네올		5
파라로이드 EXL 2691	15	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1	13.1
실로텍스 52 [®]	8	
실로텍스 53 [®]		8

[0192]

[0193] 에폭시 제제 E8-A의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510 및 5 g의 에포딜 757과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 실로텍스 52[®] 첨유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 첨유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0194]

에폭시 제제 E8-B의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510 및 5 g의 1,8-시네올과 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 실로텍스 53[®] 첨유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 첨유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0195]

아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0196]

접착제 (R.T. (실온) 경화 + 후경화). 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 19에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1 및 각각의 에폭시 제제를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0197]

(표 19)

접착제	S8-A1 (g)	S8-B1 (g)
아민 제제 A1	1.5	1.5
에폭시 제제 E8-A	10.7	
에폭시 제제 E8-B		10.7
중첩 전단 강도 (MPa (psi))	29.4 ± 1.6 (4256.9±239.3)	30.3 ± 1.1 (4387.9±157.6)
T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb/in-폭))	91.4 ± 3.0 (52.2±1.7)	81.6 ± 19.4 (46.6±11.1)

[0198]

[0199] 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 3)을 3 g/m²의 멀티드로[®] KTL N16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 18 시간 동안, 이어서 약 13.8 MPa (20 psi)에서의 히트 프레스에서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. 접착제 접착 강도 시험 결과는 표 19에 나타난다. 두 접착제는 중첩 전단 및 T-박리 강도 시험 시에 응집 파괴를 나타내었다.

[0200]

접착제 (R.T. 경화). 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 20에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1 및 각각의 에폭시 제제를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0201] (표 20)

접착제	S8-A2 (g)	S8-B2 (g)
아민 제제 A1	3.0	3.0
에폭시 제제 E8-A	10.7	
에폭시 제제 E8-B		10.7
중첩 전단 강도 (MPa (psi))	28.4 ± 1.5 (4116.4±215.0)	27.8 ± 0.7 (4031.5±97.0)
T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb/in-폭))	62.9 ± 4.9 (35.9±2.8)	67.1 ± 7.2 (38.3±4.1)

[0202]

[0203] 중첩 전단 시험편 (방법 1) 및 T-박리 시험편 (방법 3)을 3 g/m²의 멀티드로[®] KTL N16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안 경화시켰다. 접착제 접착 강도 시험 결과는 표 20에 나타낸다. 두 접착제는 중첩 전단 및 T-박리 강도 시험 시에 응집 파괴를 나타내었다.

[0204] 실시예 9: 다양한 충전제를 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0205] 에폭시 제제 (부분 1). 표 21에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0206] (표 21)

성분	E9-A (g)	E9-B (g)	E9-C (g)	E9-D (g)	E9-E (g)
에폰 828	80	80	80	80	80
에포넥스 1510	20	20	20	20	20
아이소데실 벤조에이트	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
파라로이드 EXL 2691	15	15	15	15	15
실란 Z-6040	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
쇼트 스티프* ESS5F	8				
쇼트 스티프* ESS50F		8			
인헨스* PEF			8		
쇼트 스티프* ESS2F				8	
인헨스* KF					8

[0207]

[0208] 에폭시 제제 E9-A 내지 E의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 80 g의 에폰 828을 20 g의 에포넥스 1510 및 7.5 g의 아이소데실 벤조에이트와 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15 분간에 걸쳐서 에폰 20 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 3.8 g의 실란 Z-6040을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 8 g의 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하여, 섬유가 혼합물에 충분히 분산될 때까지 혼합물을 800 RPM으로 교반하였다 (약 5 분간). 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0209] 아민 제제 A1 (부분 2). 아민 제제 A1을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0210] 접착제 S9-A 내지 E의 제조. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 22에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A1 및 각각의 에폭시 제제를 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0211] (표 22)

접착제	S9-A (g)	S9-B (g)	S9-C (g)	S9-D (g)	S9-E (g)
아민 제제 A1	8	8	8	8	8
에폭시 제제 E9-A	30.76				
에폭시 제제 E9-B		30.76			
에폭시 제제 E9-C			30.76		
에폭시 제제 E9-D				30.76	
에폭시 제제 E9-E					30.76

[0212]

[0213] 접착제를 다양한 조건하에 경화시켜, 이들의 중첩 전단 강도 및/또는 T-박리 강도를 측정하였다.

[0214] 모든 중첩 전단 강도 측정을 방법 1에 따라 행한다. 접착부를 형성하기 전에 글래스 비드를 경화 접착제에 1% w/w의 양으로 첨가하였다. 각각의 시험 조건에 대하여 적어도 3개의 접착부를 형성하였다. 기록된 중첩 전단 강도 및 표준 편차는 적어도 3회의 시험 측정치의 평균이다.

[0215] 보다 큰 시험편 (즉, 시험편을 2.54 cm (1") 폭의 샘플로 절단하지 않음)에 대하여 측정을 행한 것을 제외하고는, 모든 T-박리 강도 측정을 방법 3에 따라 행하였다. T-박리 강도 및 표준 편차는 적어도 3회의 시험 측정치의 평균이다.

[0216] 1.a. T-박리 시험편을 깨끗한 냉간 압연 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안 경화시켰다. 그 결과는 표 23에 요약되어 있다.

[0217] (표 23)

접착제	T-박리 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))	파괴 모드
S9-A	54.8 ± 5.8 (31.3 ± 3.3)	응 집
S9-B	55.7 ± 7.7 (31.8 ± 4.4)	응 집
S9-C	63.4 ± 3.0 (36.2 ± 1.7)	응 집
S9-D	31.2 ± 2.8 (21.8 ± 1.6)	응 집
S9-E	44.5 ± 2.4 (25.4 ± 1.4)	접착

[0218]

[0219] 1.b. 중첩 전단 시험편 및 T-박리 시험편을 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16로 오일 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안 경화시켰다. 그 결과는 표 24에 요약되어 있다.

[0220] (표 24)

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	파괴 모드	T-박리 (N/cm-폭 (lb _f /in-폭))	파괴 모드*
S9-A	27.6 ± 3.6 (4002 ± 528)	응 집	47.3 ± 17.9 (27.0 ± 10.2)	TCF/MM
S9-B	32.6 ± 2.0 (4726 ± 288)	응 집	46.2 ± 3.9 (26.4 ± 2.2)	TCF/MM
S9-C	30.5 ± 2.6 (4420 ± 383)	응 집	67.8 ± 40.2 (38.7 ± 7.7)	TCF/MM
S9-D			26.6 ± 3.1 (15.2 ± 1.8)	TCF/MM
S9-E			42.2 ± 6.3 (24.1 ± 3.6)	접착

*TCF - 박막 응집 파괴; MM - 혼합 모드 파괴

[0221]

[0222] 1.c. 중첩 전단 시험편을 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16로 오일 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안 경화시키고, 177℃에서 45 분간 경화시킨 다음에, 시험할 때까지 실온으로 냉각시켰다. 접착 본드를 80℃에서 시험하였다. 그 결과는 표 25에 요약되어 있다.

[0223] (표 25)

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	파괴 모드*
S9-A	2.4 ± 0.1 (342 ± 16)	응 집/MM
S9-B	2.4±0.6 (351 ± 90)	응 집/MM
S9-C	4.9±1.3 (714 ± 192)	(mm)

* MM - 혼합 모드 파괴

[0224]

[0225] 실시예 10: 나노카사이트를 함유하는 이액형 에폭시 접착제

[0226] 에폭시 제제 (부분 1). 표 26에 요약되고 하기에 더욱 상세히 설명된 바와 같이, 에폭시 제제를 제조하였다.

[0227] (표 26)

성분	E10-A (g)	E10-B (g)
에폰 828	27.2	80
에포맥스 1510	20	20
아이소테실 벤조에이트	7.5	7.5
파라로이드 EXL 2600	15	15
실란 Z-6040	3.8	3.8
NPCC-201/에폰 828 마스터배치	63.16	

[0228]

[0229] NPCC-201/에폰 828 마스터배치의 제조. NPCC-201을 실버슨 (Silver-son) 모델 L4R 고 전단 믹서를 사용하여 25% 고형분으로 톨루엔에 분산시켰다. 10 분간 혼합하여, 고루 잘 섞인 혼합물을 얻었다. 그 다음에, 톨루엔 분산액을 에폰 828에 첨가하여, 톨루엔을 회전 증발기에서 제거하였다. 얻어진 마스터배치는 에폰 828 중의 20 중량% 나노칼사이트이었다.

[0230] 에폭시 제제 E10-A의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 27.2 g의 에폰 828을 63.16 g의 NPCC-201/ 에폰 828 마스터배치, 20 g의 에포넥스 1510 및 7.5 g의 아이소데실 벤조에이트와 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2600을 15 분간에 걸쳐서 에폰 20 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 3.8 g의 실란 Z-6040을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0231] 에폭시 제제 E10-B의 제조. 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 80 g의 에폰 828을 20 g의 에포넥스 1510 및 7.5 g의 아이소데실 벤조에이트와 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2600을 15 분간에 걸쳐서 에폰 20 혼합물 내로 서서히 첨가하여 혼합하였다. 이어서, 에폰 828 혼합물을 80℃로 가열하여, 그 온도에서 90 분간 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 가열하는 것을 멈추고 실온으로 냉각시켰다. 3.8 g의 실란 Z-6040을 혼합물에 서서히 첨가하여, 혼합물을 1 분간 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액을 연속적으로 교반하였다. 모든 성분을 첨가한 후에, 에폰 828 혼합물을 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0232] 아민 제제 A3 (부분 2). 1 파인트의 금속 캔에서, 프로펠러 믹서를 사용하여, 실온에서 117 g의 TTD를 28.5 g의 안카민 K54와 혼합하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 교반한 다음에, 탈가스하여, 사용할 때까지 실온에서 밀폐 용기에 보관하였다.

[0233] 접착 제제 S10-A1 내지 4. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 27에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A3를 에폭시 제제 E10-A와 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0234] (표 27)

접착제	S10-A1 (g)	S10-A2 (g)	S10-A3 (g)	S10-A4 (g)
아민 제제 A3	10	10	10	10
에폭시 제제 E10-A	78.3	78.3	78.3	78.3
오일	없음	COW	KTL	CD 303
T-박리 (N/cm-폭 (lb/in)-폭)	77.6±21.9 (44.3±12.5)	54.8±29.1 (31.3±16.6)	75.3±15.2 (43.0±8.7)	33.3±6.3 (19.0±3.6)
파괴 모드	응집	응집	응집	혼합 모드

[0235]

[0236] 보다 큰 시험편 (즉, 시험편을 2.54 cm (1") 폭의 샘플로 절단하지 않음)에 대하여 측정을 행한 것을 제외하고는, T-박리 강도 측정을 방법 3에 따라 행하였다. T-박리 시험편을 깨끗한 냉간 압연 강 패널, 또는 3 g/m²의 멀티드로® KTL N16 (KTL), 오에스트 B804/3 COW-1 (COW) 또는 케다드로 303PX2 비록 프리 (CD 303)로 오일 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안, 이어서 180℃에서 30 분간 경화시켰다. T-박리 강도 및 표준 편차는 적어도 3회의 시험 측정치의 평균이다.

[0237] 접착 제제 S10-B1 내지 4. 각 접착제를 제조하는데 사용된 아민 제제 (부분 2) 및 에폭시 제제 (부분 1)의 양은 표 28에 요약되어 있다. 균질해질 때까지 금속제 컵에서 아민 제제 A3를 에폭시 제제 E10-B와 혼합하여, 각 접착제를 제조하였다.

[0238] (표 28)

접착제	S10-B1 (g)	S10-B2 (g)	S10-B3 (g)	S10-B4 (g)
아민 제제 A3	10	10	10	10
에폭시 제제 E10-B	78.3	78.3	78.3	78.3
오일	없음	COW	KTL	CD 303
T-박리 (N/cm-폭 (lb/in)-폭)	53.8±11.7 (30.7±6.7)	39.1±4.0 (22.3±2.3)	54.8±11.7 (31.3±6.7)	31.5±38.7 (18.0±8.7)
파괴 모드	혼합 모드	혼합 모드	혼합 모드	혼합 모드

[0239]

[0240] 보다 큰 시험편 (즉, 시험편을 2.54 cm (1") 폭의 샘플로 절단하지 않음)에 대하여 측정을 행한 것을 제외하고

는, T-박리 강도 측정을 방법 3에 따라 행하였다. T-박리 시험편을 깨끗한 냉간 압연 강 패널, 또는 3 g/m²의 멀티드로[®] KTL N16 (KTL), 오에스트 B804/3 COW-1 (COW) 또는 케다드로 303PX2 비숍 프리 (CD 303)로 오일 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착 본드를 실온에서 최소 24 시간 동안, 이어서 180°C에서 30 분간 경화시켰다. T-박리 강도 및 표준 편차는 적어도 3회의 시험 측정치의 평균이다.

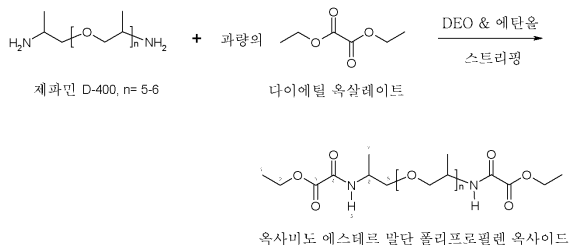
[0241] 실시예 11: 이액형 에폭시 접착제

[0242] 에폭시 접착제의 제조. DAC 스피드 믹서 컵에, 87.52 g의 카네카 에이스 MX125, 79.5 g의 에폰 828, 10 g의 케이-플렉스 XMB-301, 3 g의 실란 Z-6040 및 20 g의 에팔로이 5000을 주입하였다. 이러한 에폭시 혼합물을 플랙 테크 스피드 믹서 (FlackTek SpeedMixer) DAC (Landrum, SC)에서 2500 RPM으로 약 1 분간 혼합하였다. 그 다음에, 100 g의 에폭시 혼합물을 DAC 스피드 믹서 컵에 넣고, 4 g의 1,8-시네올 및 6 g의 실로텍스 53를 혼합물에 첨가하였다. 그 다음에, 이러한 혼합물을 플랙 테크 스피드 믹서 DAC에서 2500 RPM으로 약 1 분간 혼합하였다. 혼합물을 진공하에 탈가스하여, 보다 큰 체적 사이트의 2:1 시린지에 로딩하였다. 보다 작은 체적 사이트의 시린지에, 스카치-웰드 (SCOTCH-WELD) 에폭시 접착제 DP420 블랙 (부분 A) (3M, St Paul, MN)의 A-사이드 경화제를 주입하였다. 적용시에, 3M EPX 디스펜서 및 스테틱 믹서를 사용하여, 접착제를 2:1 시린지 카트리리지로부터 분배하였다.

[0243] 접착제 시험편의 제조. 중첩 전단 (방법 1) 시험편을 3 g/m² 젤러 + 그멜린 KTL N 16로 오일 처리된 알루미늄 패널 및 본드라인의 글래스 비드로부터 제조하였다. T-박리 시험편 (방법 3)을 본드라인에 10 ml 와이어 스페이서를 사용하여, 3 g/m² 젤러 + 그멜린 KTL N 16 오일로 처리된 강 패널로부터 제조하였다. 접착제를 실온에서 18 시간 동안 경화시켰다. 중첩 전단값 (3개의 샘플)은 응집 파괴와 함께, 27.8 ± 3.9 MPa (4039 ± 572 psi)이었다. T-박리값 (3개의 샘플)은 뚜렷한 혼합 모드 파괴와 함께, 53.1 ± 13.0 N/cm-폭 (30.3 ± 7.4 (lb_f/in-폭)이었다.

[0244] 실시예 12: 반응성 액체 개질제의 합성

[0245] DEO-400. 옥사미도 에스테르 말단 폴리프로필렌 옥사이드를 하기 반응 도식에 따라 제조하였다:



[0246] 옥사미도 에스테르 말단 폴리프로필렌 옥사이드

[0247] 2 L 플라스크에, 730.70 g의 체 건조된 (sieve dried) 다이에틸옥살레이트 및 충분한 아르곤을 첨가하여 헤드스페이스 (headspace)를 퍼징하였다. 첨가 깔때기를 사용하여, 200.00 g의 제파민[®] D-400을 격렬하게 교반하면서 90 분간에 걸쳐서 플라스크에 첨가하였다. 증류-아르곤 스파지 (distillation-argon sparge)용 세트업 (표면 아래 (sub-surface))을 사용하여, 과량의 다이에틸옥살레이트 및 에탄올을 증류하여 제거하도록 플라스크 내의 내용물의 온도를 150°C로 서서히 증가시켰다. 얻어진 생성물은 중량이 273.2 g이고 점도가 3,400 cP인 위스키 브라운 (whisky brown)의 투명한 액체이었다.

[0248] MaAcAc 1000 MW 올리고머 (AcAc1K). 20 g의 MaAcAc, 4.75 g의 IOTGA, 0.051 g의 VAZO 67 및 30 g의 에틸 아세테이트를 4 온스의 글래스 중합병에 주입하였다. 상기 병을 질소로 5 분간 퍼징하고, 밀봉하여, 60°C로 유지된 수조에 24시간 동안 넣어두었다. 이어서, 반응 혼합물을 수조로부터 꺼내어, 용매를 진공 하에서 스트리핑하였다. ¹H NMR (CDCl₃)에서의 테일 프래그먼트 (tail fragment) 프로톤 대 골격 프로톤의 피크 비는 분자당 반복 단위가 약 4.65개 또는 에폭사이드 당량 (EEW)이 270임을 나타냈다.

[0249] MaAcAc 2000 MW 올리고머 (AcAc2K). 20 g의 MaAcAc, 2.32 g의 IOTGA, 0.051 g의 VAZO 67 및 30 g의 에틸 아세테이트를 4 온스의 글래스 중합병에 주입하였다. 상기 병을 질소로 5 분간 퍼징하고, 밀봉하여, 60°C로 유지된 수조에 24시간 동안 넣어두었다. 이어서, 반응 혼합물을 수조로부터 꺼내어, 용매를 진공 하에서 스트리핑하였다. ¹H NMR (CDCl₃)에서의 테일 프래그먼트 프로톤 대 골격 프로톤의 피크 비는 분자당 반복 단위가 약 9개 또

는 EEW가 243임을 나타냈다.

- [0250] 우레탄 다이AcAc #1 (AcAcUD). 35 g의 t-부틸 아세토아세테이트를 20 g의 케이-플렉스 UD-320-100에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 120℃로 가열하여, 비그릭스 냉각기를 사용하여 하룻밤 동안 환류시켰다. 그 다음에, 반응 생성물을 진공하에 증류시켜, 과량의 t-부틸 아세토아세테이트를 제거하였다. ^1H NMR (CDCl_3)에 의해, 실질적으로 순수한 우레탄 다이AcAc #1임을 확인한다.
- [0251] 우레탄 다이AcAc #2 (AcAcXM). 50 g의 t-부틸 아세토아세테이트를 20 g의 케이-플렉스 XM-311에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 120℃로 가열하여, 비그릭스 냉각기를 사용하여 하룻밤 동안 환류시켰다. 이어서, 반응 생성물을 진공 하에서 증류시켜 과량의 t-부틸 아세토아세테이트를 제거하였다. ^1H NMR (CDCl_3)에 의해, 실질적으로 순수한 우레탄 다이AcAc #2임을 확인한다.
- [0252] 도면에 예시된 상술한 실시 형태는 단지 일례로서 제시되며, 본 발명의 개념 및 원리에 대한 제한으로서 의도되지 않는다. 그리하여, 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 요소 및 이들의 구성 및 배열에 있어서의 다양한 변경이 가능할 수 있음이 당업자에 의해 이해될 것이다.
- [0253] 따라서, 본 발명은 그 중에서도 특히, 이액형 에폭시계 구조용 접착제를 제공한다. 본 발명의 다양한 특징 및 이점은 하기의 특허청구범위에 기술되어 있다.

도면

도면1

