



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0048166
(43) 공개일자 2015년05월06일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)
C08G 59/186 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7007101</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년08월05일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년03월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/066412</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/029606
국제공개일자 2014년02월27일</p> <p>(30) 우선권주장
102012215027.7 2012년08월23일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고</p> <p>(72) 발명자
아이헬만 홀거
독일 40724 힐텐 디트리히-본회퍼-슈트라쎄 9
미지악 한스
독일 42781 한 뒤러슈트라쎄 34
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 2성분 (2K) 적층 접착제

(57) 요약

본 발명은, 분자 당 둘 이상의 에폭시 기를 갖는 수 평균 분자량 (M_N) 이 150 내지 5000 g/mol 인 에폭시드를 포함하는 성분 A, 5000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 (M_N) 을 갖고 1차 아미노 기를 갖는 생성물을 산출하기 위한 1:0.4 내지 1:0.95 의 아민 대 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체 및 폴리에폭시드의 합계의 몰비로의 방향 지방족 폴리아민 및 임의로 추가 아민, 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 및 지방족 및/또는 방향족 폴리에폭시드로부터 제조된 반응 생성물을 포함하는 성분 B 로 이루어지는 2성분 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/56 (2013.01)

(72) 발명자

휘브너 크리스티나

독일 40764 랑겐펠트 리히라터 슈트라쎄 60

휠트젠 미하엘

독일 40591 뒤셀도르프 벤닝하우저 슈트라쎄 18

나이츠케 다니엘라

독일 40589 뒤셀도르프 헨켈슈트라쎄 6

명세서

청구범위

청구항 1

분자 당 둘 이상의 에폭시 기를 갖는 수 평균 분자량 (M_n) 이 150 내지 5000 g/mol 인 에폭시드를 함유하는 성분 A, 5000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 (M_n) 을 갖고 1차 아미노 기를 함유하는 생성물을 산출하기 위한 1:0.4 내지 1:0.95 의 아민 대 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체 및 폴리에폭시드의 합계의 몰비로 방향지방족 폴리아민 및 임의로 추가 아민, 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 및 지방족 및/또는 방향족 폴리에폭시드로부터 제조된 반응 생성물을 함유하는 성분 B 로 구성되는 2성분 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 에폭시 기를 갖는 지방족 및/또는 방향족 중합체가 성분 A 로서 사용되는 2성분 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 지방족 및 방향족 폴리에폭시드, 특히 디에폭시드의 혼합물이 성분 B 의 빌딩 블록으로 사용되는 2성분 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, A 및 B 에서 에폭시드 성분의 합계가 10 내지 50 중량% 의 지방족 에폭시드 빌딩 블록을 함유하는 2성분 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 에탄올아민이 방향지방족 폴리아민 및 에탄올아민의 합계를 기준으로 50 mol% 이하의 양으로 추가 아민으로서 사용되는 2성분 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및 B 가 0.75:1 내지 1.25:1 의 성분 B 의 1차 아미노기 대 성분 A 의 에폭시 기의 몰비로 혼합되는 2성분 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 가 에폭시 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리오레핀, 폴리부타디엔, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 지방족 및/또는 방향족 폴리에폭시드 수지로부터 선택되는 에폭시드를 함유하는 2성분 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 균질한 혼화성, 비반응성 중합체, 특히 올리고당류 또는 다당류의 유도체를 함유하는 2성분 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 C_1 내지 C_4 알코올 또는 물을 용매로서 함유하거나, 본질적으로 다른 유기 용매를 함유하지 않는 2성분 조성물.

청구항 10

필름과 종이를 붙이기 (gluing) 위한 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 함유하는 2성분 적층 접착제.

청구항 11

필름 및 종이를 코팅하기 위한 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 함유하는 2성분 코팅제.

청구항 12

식품 포장 또는 약물 또는 의료 제품의 포장을 위한 필름 기관용 코팅물 또는 접착제로서 제 10 항 또는 제 11 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 13

기술-등급 적층을 위한 접착제로서 제 10 항 또는 제 11 항에 따른 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 에폭시드 성분 및 아민 성분 기재의 가교 2성분 결합제에 관한 것이고, 여기서 아민 성분은 증가된 수의 극성기를 갖는다. 본 발명은 또한 이러한 결합제 시스템을 함유하고 장벽 코팅물로서 적합한 2성분 코팅제 및 2성분 적층 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] US 7,282,543 은 하나 이상의 3차 아미노기를 갖는 폴리에폭시드 수지를 함유하는 물-기재 조성물을 기재하고 있는데, 여기서 아미노기는 하나 또는 두 개의 치환기를 갖고, 각각은 에폭시기를 포함한다. 수성 폴리아미노 화합물은 가교제로서 기재된다.
- [0003] EP 1086 190 은 비스페놀 A, 비스페놀 F, 레소르시놀 또는 지방족 폴리올 (에폭시기를 가짐) 기재의 에폭시 수지 및 아미노 또는 카르복실기를 함유하는 화합물 기재의 가교제를 포함하는, 필름 기관을 위한 반응성 시스템을 기재하고 있다. 방향족기를 함유하는 가교제는 기재되지 않는다.
- [0004] EP 1219656 은 기재 장벽 특성을 갖는 코팅 조성물을 기재하고 있는데, 여기서 한 성분은 하나 이상의 에폭시아민 단위를 갖고 메타-자일릴렌디아민 (mXDA) 의 유도체인 에폭시 수지이고, 가교제는 XDA 와 모노카르복실산 및 다관능성 화합물의 반응으로부터의 화합물이고, 이는 이후 아미드기를 형성한다.
- [0005] EP 1437393 은 에폭시 수지 성분 및 이러한 에폭시 수지 성분을 위한 경화제를 갖는 접착제를 청구하고 있는데, 여기서 에폭시 수지 및 경화제의 경화된 반응 생성물은 XDA 구조 40 중량% 이상을 함유한다. 예시적 구현에는 경화 접착제 조성물을 기준으로 57 내지 60 중량% 로 높은 XDA 구조의 함량을 갖는다. 아미노기를 포함하는 경화제 성분은 mXDA 및 메타크릴산의 반응에 의해 제조된다. 지방족 및/또는 방향족 폴리에폭시드는 사용되지 않는다. 경화제 성분의 분자량은 개시되지 않는다.
- [0006] WO 2011/000619 는 높은 비율의 방향족 구조를 함유하는 2성분 에폭시 접착제를 기재하고 있다. 과량의 방향족 디아민과 에폭시드의 반응 생성물은 아민 성분으로서 제조되고, 이는 바람직하게는 또한 단량체성 방향족 디아민을 함유해야 한다.
- [0007] 일반적으로, mXDA 또는 pXDA 는 선행 기술의 2성분 코팅제에서 가교제로서 사용된다. 이는 주로 방향지방족 (araliphatic) 아민이다. 방향지방족 아민은 하나 이상의 방향족 고리 및 하나 이상의 지방족 라디칼로 이루어지고, 여기서 아미노기는 방향족 고리에 직접 결합되지 않지만 대신에 지방족 라디칼에 직접 결합되어 존재하고, 이에 따라 화학적으로 지방족 아민의 아미노기처럼 행동한다. 이러한 아민은 다양한 환경 조건 하에서 필름 물질로 이동할 수 있다. 따라서, 이러한 저분자 아민은 바람직하게는 접착 결합된 생성물에서 식품과 접촉될 수 있는 접착제 중에 존재하지 않아야 하거나, 오로지 감소된 양으로 함유되어야 한다.
- [0008] 상기 기재된 시스템의 또다른 단점은 실제로 코팅물이 다양한 기관에 대해 양호한 접착력을 가져야 한다는 것이다. 다수의 상이한 기관이 상기 포장에 사용될 수 있으므로, 접착제는 다양한 극성 또는 비극성 기관에 대해 양호한 접착력을 갖는 것이 유리하다. 저점도를 갖는 접착제가 사용되는 경우가 또한 유리하다. 또한, 높은 취성도 및/또는 취약도가 흔히 상기 기재된 시스템을 사용하여 관찰된다. 따라서, 가요성 포장물 영역에서 사용하는데 필요한 가요성은 달성되지 않는다. 또한, 가용 수명 (pot life) 은 흔히 너무 짧다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 따라서 본 발명의 목적은 에폭시드 및 저점도 아민 반응 생성물로 구성된 2성분 조성물을 제공하는 것이고, 상기 목적은 미반응 아민 화합물의 양을 감소시키는 것이다. 목적은 가요성 접착제 층을 얻고, 가용 수명이 충분해지게 하는 것이다. 본 발명의 추가 주제는 2성분 조성물 기재의 2성분 적층 접착제 또는 2성분 코팅제에 관한 것이다. 본 발명의 주제는 기체 또는 확산성 성분, 예를 들어 산소 또는 방향물 (flavoring) 에 대하여 낮은 투과성만을 갖는 코팅 필름을 산출하기 위한 상기 코팅제의 용도에 관한 것이다.
- [0010] 이러한 목적은 분자 당 둘 이상의 에폭시 기를 갖는 수 평균 분자량 (M_N) 이 150 내지 5000 g/mol 인 에폭시드 하나 이상을 함유하는 성분 A, 5000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 M_N 를 갖고 1차 아미노 기를 함유하는 생성물을 위한 1:0.4 내지 1:0.95 의 아민 대 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체 및 폴리에폭시드의 합계의 몰비로 하나 이상의 방향지방족 폴리아민 및 임의로 하나 이상의 추가 아민, 하나 이상의 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 바람직하게는 불포화 카르복실산 에스테르, 및 하나 이상의 지방족 및/또는 방향족 폴리에폭시드, 바람직하게는 디에폭시드로부터 제조된 반응 생성물을 함유하는 성분 B 로 구성된 2성분 조성물을 제공함으로써 달성된다.
- [0011] 본 발명에 따른 2성분 조성물의 한 성분은 하나 이상의 에폭시드를 함유하는 성분 A, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트 또는 방향족 및 지방족 폴리에폭시드 기재의 중합체 또는 올리고머로 이루어진다. 본 발명에 따르면, 이러한 에폭시드는 분자 당 둘 이상의 에폭시 기를 함유하는 것이 필요하다. 다양한 에폭시드는 또한 에폭시드 빌딩 블록 또는 폴리에폭시드로 아래 나타내어진다. 에폭시드가 중합체인 경우, 에폭시 기는 에폭시-관능성 출발 화합물을 통해 중합체 합성 동안 직접 혼입될 수 있다. 대안적으로, 이중 결합을 갖는 중합에서 이는 에폭시 기로 전환될 수 있다. 또다른 가능성은, OH 기 또는 이소시아네이트 기와 반응성인 기를 추가로 갖는 저분자 에폭시드 화합물과 베이스 중합체로서 OH 기 또는 이소시아네이트 기를 갖는 중합체를 반응시키는 것이다. 상기 반응 공정 또는 중합체-유사 반응은 당업자에게 친숙하다.
- [0012] OH-관능화 폴리올레핀은 적합한 베이스 중합체의 한 부류이다. 당업자는 많은 분자량으로 제조될 수 있는 폴리올레핀에 친숙하다. 단독중합체 또는 공중합체로서 에틸렌, 프로필렌 또는 고급-사슬 α -올레핀 기재의 상기 폴리올레핀은 관능기를 함유하는 단량체의 공중합 또는 그래프트 반응에 의해 관능화될 수 있다. 기타 올레핀 (공)중합체 예컨대 에틸렌-아크릴레이트 공중합체가 예를 들어 또한 사용될 수 있다.
- [0013] 성분 (A) 의 제조를 위한 베이스 중합체로서 적합한 추가 올레핀계 중합체는 예를 들어 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 (이소프렌), 2-메틸-1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,3-시클로펜타디엔 및 추가 공중합성 단량체의 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다.
- [0014] 폴리에스테르 폴리올은 적합한 베이스 중합체의 또다른 부류이다. 이는 하나 이상의 폴리카르복실산 및 폴리올의 혼합물의 중축합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 폴리카르복실산은 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭 베이스 바디 또는 이의 산 무수물 및 에스테르를 갖는 것을 포함한다. 다양한 폴리올은 폴리카르복실산과의 반응을 위해 폴리올로서 사용될 수 있다. 예는 분자 당 2 개의 1차 또는 2차 OH 기 및 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 폴리올, 또한 폴리테르 폴리올을 포함한다. 상기 폴리에스테르 폴리올은 또한 시판된다.
- [0015] 베이스 중합체의 또다른 부류는 폴리아미드 백본을 함유한다. 폴리아미드는 디아민과 디- 또는 폴리카르복실산의 반응 생성물이다. 목표한 합성을 통해, 폴리아미드에 말단 OH 기를 도입할 수 있다.
- [0016] 베이스 중합체의 또다른 부류는 아크릴레이트 기재의 폴리올이다. 이는 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 아크릴산, 메트아크릴산, 크로톤산 또는 말레산의 에스테르의 중합에 의해 제조된 중합체이다. 바람직하게는 시판되는 (메트)아크릴산의 C_1 내지 C_{15} 알킬 에스테르는 중합된다. OH 기를 갖는 단량체가 또한 존재할 수 있다. 임의로, 기타 공중합성 단량체가 또한 포함될 수 있다. 당업자는 적합한 OH-관능성 폴리(메트)아크릴레이트에 친숙하다. 또다른 접근은 에폭시 기를 갖는 아크릴레이트 중합체를 바로 산출한다. 글리시딜 기를 함유하는 단량체는 이후 생성물로 중합된다.
- [0017] 상기 언급된 베이스 중합체의 OH 기는 공지된 방법에 따라 에폭시 기 및 OH 기와 반응하는 기를 함유하는 저분자 화합물과 반응될 수 있다. 상기 기의 예는 NCO 기, 할로젠, 무수물 또는 에스테르를 포함한다. 에폭

시 기를 함유하는 중합체는 반응 이후 수득된다.

- [0018] 폴리우레탄은 적합한 베이스 중합체의 또다른 부류이다. 이는 폴리올, 특히 디올 및/또는 트리올과 디이소시아네이트 또는 트리아이소시아네이트 화합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 양적 비율은 말단 위치에 NCO-관능화 예비중합체를 산출하도록 선택된다. 특히, 중합체는 선형이어야 하는데, 즉 대부분 디올 및 디이소시아네이트로부터 제조된다. PU 중합체의 합성 및 합성에 적합한 방법에서 사용될 수 있는 폴리올 및 폴리이소시아네이트는 당업자에게 친숙하다. 이소시아네이트의 양은 NCO-관능성 PU 예비중합체가 수득되도록 화학량론적 과량이도록 선택된다. 이소시아네이트 기는 이후 에폭시 기를 함유하는 알코올과 반응될 수 있다.
- [0019] 상기 언급된 베이스 중합체는 다중 에폭시 기를 함유할 수 있다. 개별적 중합체 또는 혼합물이 사용될 수 있다. 그러나, 평균적으로 둘 이상의 에폭시 기가 존재하는 것이 본 발명에 따라 필요하다. 에폭시 기를 함유하는 생성된 중합체 또는 올리고머는 본 발명의 맥락에서 성분 (A) 로서 적합하다.
- [0020] 또한, 분자 당 둘 이상의 에폭시 기를 갖는 공지된 폴리에폭시드 수지가 또한 에폭시드로서 적합하다. 폴리 에폭시드는 이론적으로 포화, 불포화, 시클릭 또는 비시클릭, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭 폴리 에폭시드 화합물일 수 있다. 적합한 폴리에폭시드의 예는 공지된 폴리글리시딜 에테르를 포함하는데, 이는 알칼리의 존재 하에 폴리페놀과 에피클로로히드린의 반응에 의해 제조된다. 적합한 폴리페놀은 예를 들어 레소르시놀, 피로카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀 A (비스(4-히드록시페닐)-2,2-프로판), 비스페놀 F (비스(4-히드록시페닐)메탄) 또는 1,5-히드록시나프탈렌을 포함한다. 상응하는 아민-치환 화합물을 반응시켜 에폭시 수지를 또한 형성할 수 있다. 지방족 폴리올, 예를 들어 디올은 마찬가지로 반응되어 에폭시드 화합물을 형성할 수 있다. 예는 500 g/mol 이하의 분자량을 갖는 폴리에테르의 에탄디올 디글리시딜 에테르, 부탄디올 디글리시딜 에테르 또는 디글리시딜 에테르를 포함한다. 특히, 실온에서 흐를 수 있고 70 내지 약 500 g/mol 에폭시드의 에폭시드 등가 중량을 갖는 에폭시 수지가 사용된다.
- [0021] 한 특정 바람직한 구현예에서, 성분 A 는 지방족 또는 치환 지방족 사슬을 갖는 에폭시드 빌딩 블록을 일부 이상 포함한다. 이는 또한 상기 언급된 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르 또는 폴리올레핀 기재의 것과, 또는 특히 지방족 폴리에폭시드와 방향족 에폭시 수지의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 적합한 성분 A 의 폴리에폭시드는 분자 당 2 내지 10 개, 특히 2, 3 또는 4 개의 에폭시 기를 가져야 한다. 폴리에폭시드는 개별적으로 또는 상이한 구조를 갖는 혼합물로서 존재할 수 있다.
- [0023] 적합한 적용 특성을 얻기 위해, 에폭시드 빌딩 블록의 분자량 (폴리스티렌 표준에 대하여 GPC 에 의해 측정된 수 평균 분자량, M_n) 은 150 내지 5000 g/mol, 특히 200 내지 2500 g/mol 이어야 한다. 저분자량은 무용매 접착제에 바람직하지만, 더 높은 분자량이 또한 용매-함유 시스템을 위해 선택될 수 있다.
- [0024] 성분 A 와 가교되는 제 2 성분 B 는 방향족 핵 및 또한 1차 아미노 기 및 지방족 치환기를 갖는 반응 생성물을 함유한다. 이는 방향지방족 폴리아민 및 임의로 추가 아민, 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 및 지방족 또는 방향족 폴리에폭시드의 반응 생성물로서 생성된다.
- [0025] 예를 들어 하기 화학식의 화합물이 폴리아민으로서 적합하다:
- [0026] (I) R^1 -아릴- $-(CH_2)_n-NH_2)_a$
- [0027] [식 중,
- [0028] R^1 은 H, C_1 내지 C_6 알킬, 특히 H 이고,
- [0029] a 는 2 또는 3 이고,
- [0030] n 은 1 내지 4 임].
- [0031] 특히 아미노알킬-치환 페닐 화합물 또는 아미노알킬-치환 나프틸 화합물, 특히 2-치환 화합물이 적합하다. 예를 들어, 디(아미노메틸)나프탈렌 및 자일렌디아민 (XDA), 특히 mXDA 는 추가 반응을 위한 아민 화합물로서 적합하다.
- [0032] 바람직한 불포화 카르복실산은 α, β -불포화 카르복실산이다. 특히 아크릴산, 메트아크릴산 및 크로톤산이 적합하다. 상응하는 불포화 카르복실산 에스테르는 바람직하게는 불포화 카르복실산의 유도체로서

사용된다. 이는 예를 들어 아크릴산, 메트아크릴산 또는 크로톤산의 에스테르를 포함한다. 에스테르 기는 지방족 알코올, 예를 들어 C_1 내지 C_8 알코올을 포함할 수 있다. 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체는 방향지방족 폴리아민과 반응된다. 상응하는 반응 생성물은 또한 말단 아민기를 가져야 한다.

[0033]

본 발명의 또다른 구현예에서, 임의로 하나 이상의 추가 아민은 또한 이러한 반응 또는 추가 반응 단계에 존재할 수 있다. 마찬가지로 이러한 경우에, 상응하는 반응 생성물은 아민 말단 기를 함유해야 한다. 추가 아민은 바람직하게는 지방족 아민, 특히 1차 지방족 아민이다. 한 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 1차 아미노 알코올이 반응될 수 있다. 1차 아미노 알코올은 1차 아미노 기 및 하나 이상의 OH 기를 갖는 화합물이다. 1차 아미노 알코올이 지방족 아미노 알코올인 경우가 유리하다. 예는 에탄올아민 및 부탄올아민을 포함한다. 가교 생성물에서 극성 기, 특히 H 가교-형성 기의 양은 이에 따라 증가될 수 있다. 아미노 알코올의 양은 바람직하게는 50 mol% 이하의 방향지방족 폴리아민이 아미노 알코올로 대체되도록 선택된다. 이에 따라 아미노 알코올은 방향지방족 폴리아민 및 아미노 알코올의 합을 기준으로 50 mol% 이하의 양으로 바람직하게는 사용된다. 에탄올아민이 바람직하게는 사용된다. 아민-치환 폴리에테르는 또한 1차 지방족 아민으로서 사용될 수 있다. 아민-치환 폴리에테르는 바람직하게는 방향지방족 폴리아민 및 추가 아민의 합을 기준으로 90 mol% 이하의 양으로 사용된다.

[0034]

폴리에폭시드 화합물은 반응 생성물의 또다른 필요한 성분이다. 이러한 에폭시드 화합물은 사슬의 연장을 산출한다. 이는 방향족 및/또는 지방족 에폭시드일 수 있다. 에폭시드의 양은 아민-말단화 중합체/올리고머가 여전히 반응 후에 수득되도록 선택된다. 특히, 아민 대 폴리에폭시드의 몰비는 1:0.05 내지 1:0.5, 특히 1:0.1 내지 1:0.4 일 수 있다. 디에폭시드가 적합하고 바람직하다.

[0035]

불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 특히 카르복실산 에스테르와 폴리아민의 반응, 및 폴리에폭시드와 폴리아민의 반응은 당업자에게 친숙하다. 선택된 불포화 카르복실산 및/또는 이의 유도체, 특히 카르복실산 에스테르는 상응하는 양의 폴리아민과 혼합되고, 임의로 가열하면서 반응된다. 휘발성 반응 생성물은 임의로 제거될 수 있다. 이러한 아민-함유 반응 생성물은 마찬가지로 이후 폴리에폭시드와 반응될 수 있다. 당업자는 적합한 반응 조건을 결정할 수 있다. 출발 성분은 또한 더 양호한 반응을 위해 비반응성 용매에 용해될 수 있다. 이러한 비반응성 용매는 필요에 따라 반응 후에 증류에 의해 제거될 수 있거나, 용매-함유 성분 B 가 수득된다. 중합체성 폴리아민의 양은 단계적 반응 제어에 의해 감소된다.

[0036]

본 발명에 따른 성분 B로서 적합한 화합물은 1차 아미노기를 갖는다. 이러한 화합물의 분자량은 약 500 내지 5000 g/mol, 특히 약 3000 g/mol 이하 (폴리스티렌 표준에 대하여 GPC에 의해 측정된 수 평균 분자량, M_n) 일 수 있다. 한 구현예에서, 모든 성분은 흐름성이다. 점도는 20,000 mPas 미만 (25 °C, ISO 2555, Brookfield LVT) 일 수 있다. 또다른 구현예에서, 유기 용매는 이들이 또한 액체 성분일 수 있도록 하나 이상의 성분으로 존재한다.

[0037]

지방족 사슬을 갖는 에폭시 빌딩 블록이 성분 B에서 및 임의로 성분 A에서 사용되는 것이 본 발명에 따라 바람직하다. 모든 에폭시드 빌딩 블록의 양을 기준으로 지방족 에폭시드의 양은 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%, 특히 15 내지 40 중량% 이어야 한다. 선택된 양이 너무 낮은 경우, 가교 조성물은 비가요성 및 취성이다. 선택된 양이 너무 높은 경우, 장벽 특성이 악화된다. 지방족 에폭시 빌딩 블록은 성분 A 및/또는 성분 B에 존재할 수 있다.

[0038]

본 발명에 따른 2성분 조성물은 성분 A로서 적합한 에폭시드 중합체 및 성분 B의 폴리아미노 화합물로부터 제조된다. 상기 두 성분은 액체 상태로 혼합되는데, 여기서 성분 B에서의 1차 아미노기 및 성분 A에서의 에폭시 기의 비율은 대략 등몰이어야 한다. 특히, 몰비는 약 0.75:1 내지 1.25:1, 특히 0.95:1 내지 1.05:1 이어서, 과량의 미반응 아미노 기를 회피한다. 두 성분은 별도로 저장되고 가공 전에 혼합된다. 성분은 이후 가교된다.

[0039]

2성분 접착제는 상기 기재된 조성물로부터 제조될 수 있다. 이러한 접착제에서, 추가 성분, 예를 들어 용매, 가소제, 촉매, 안정화제, 점착 촉진제, 안료 및/또는 충전제가 또한 존재하는 경우가 유리하다.

[0040]

한 구현예에서, 본 발명에 따라 적합한 조성물은 하나 이상의 점착성 수지를 함유한다. 이론적으로, 상용성이고 균질한 혼합물을 형성하는 모든 수지가 사용될 수 있다. 예를 들어, 방향족, 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 수지, 및 이의 개질 또는 수소화 형태가 사용될 수 있다. 수지는 조성물을 기준으로 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.

- [0041] 추가 가용성 중합체, 예컨대 기체 장벽 특성 또는 방향물 장벽 특성을 갖는 중합체가 또한 조성물에 함유될 수 있다. 상기의 예는 다당류, 예컨대 셀룰로오스 에테르 또는 에스테르를 포함한다.
- [0042] 또한, 가소제, 예컨대 백유, 나프텐계 미네랄 오일, 파라핀계 탄화수소 오일, 아디페이트, 벤조에이트 에스테르, 식물성 또는 동물성 오일 및 이의 유도체가 또한 존재할 수 있다. 특히, 식품에서 사용하기에 안전한 가소제, 예를 들어 시트르산 에스테르 또는 단쇄 트리글리세리드가 적합하다.
- [0043] 페놀, 고분자량 입체 장애 페놀, 다관능성 페놀 및 황- 및 인-함유 페놀 또는 아민은 임의로 사용될 수 있는 안정화제 또는 항산화제로서 적합하다.
- [0044] 또한 조성물을 위한 접착 증진제로서 실란 화합물을 첨가할 수 있다. 사용될 수 있는 접착 증진제는 공지된 오르가노관능성 실란, 예컨대 (메트)아크릴옥시-관능성, 에폭시-관능성, 아민-관능성 실란 또는 비반응적 치환 실란을 포함한다. 한 바람직한 구현예에서, 이러한 실란 0.1 내지 5 중량% 가 접착제에 첨가된다. 실란의 선택에 따라, 오로지 한 성분에 실란을 혼합하는 것이 유리하다. 이에 따라 조기 반응 및 저장 안정성의 감소를 방지할 수 있다.
- [0045] 조성물은 임의의 추가 첨가제로서 촉매를 또한 함유할 수 있다. 사용된 촉매는 아미노 기 및 에폭시 기의 반응을 촉매 작용시킬 수 있는 모든 공지된 화합물을 포함할 수 있다. 예는 금속 화합물 예컨대 티타네이트, 비스무트 화합물, 주석 카르복실레이트 또는 지르코늄 킬레이트 또는 아민 화합물 또는 카르복실산과 이의 염, 예컨대 비휘발성 알킬아민, 아미노 알칸올, 모르폴린 및 이의 유도체, 폴리아민 예컨대 트리에틸렌 테트라민, 구아니딘 또는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데-7-센 (DBU) 를 포함한다. 촉매는 접착제의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량% 촉매의 양으로 사용될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 특수 구현예는 또한 조성물 중에 안료 또는 충전제를 함유할 수 있다. 이는 예를 들어 5 μm 미만의 입자 크기를 갖는 미분된 안료이다. 본 발명의 한 구현예는 결합제의 성분에 분산될 수 있는 플레이트이크 안료를 포함한다. 또다른 과정은 나노입자를 사용하는데, 이는 일반적으로 500 nm 미만, 특히 100 nm 미만의 입자 크기를 갖는다. 당업자는 상기 안료 또는 충전제에 친숙하고 상업적 고려에 따라 이를 선택하고, 공지된 방법을 사용하여 결합제 성분 하나 또는 모두에 이를 혼입시킬 수 있다.
- [0047] 한 구현예에서, 조성물은 또한 용매를 함유할 수 있다. 이는 120 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 증발할 수 있는 시판 용매이다. 용매는 지방족 탄화수소, 방향지방족 탄화수소, 케톤, 특히 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알코올 또는 물의 군으로부터 선택될 수 있다. 또다른 바람직한 구현예에서, 2성분 조성물은 용매를 포함하지 않는다.
- [0048] 한 바람직한 구현예는, 성분 A 를 기준으로 지방족 에폭시 수지를 비례하여 또는 단독으로 함유하는 둘 이상의 에폭시 기를 갖는 중합체를 함유하는 성분 A 로 이루어진다. 성분 B 는 아민-말단 중간체 생성물이 수득되는 양으로 불포화 카르복실산 에스테르와 방향족 디아민의 반응 생성물을 함유한다. 이러한 중간체 생성물은 이후 아민-말단화 중합체를 수득하기 위하여 아화확량론적 양 (substoichiometric amount) 으로 지방족 및/또는 방향족 디에폭시드의 혼합물과 반응된다. 조성물은 총 10 중량% 내지 50 중량% 의 지방족 에폭시드 빌딩 블록 (에폭시드 함량 기준) 을 함유해야 한다.
- [0049] 첨가제와 함께 2성분 조성물로부터 2성분 접착제 또는 2성분 코팅제를 제조할 수 있다.
- [0050] 접착제가 특히 큰 표면 영역을 코팅하기에 적합하므로, 이는 약 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 적용 온도에서 저점도를 가져야 한다. 성분 혼합 후에 측정된 본 발명에 따른 접착제의 점도는 적용 온도에서 200 내지 5000 mPas, 바람직하게는 특히 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 300 내지 3000 mPas (EN ISO 2555 에 따른 브룩필드 점도계 LVT) 이어야 한다.
- [0051] 공지된 보조 성분 및 첨가제는 2성분 접착제에서 성분 A 또는 성분 B 에 첨가될 수 있고, 단 이는 첨가제와 반응하지 않는다. 용매가 또한 함유될 수 있지만, 본 발명의 한 특정 구현예는 용매 없이 이루어진다. 이후 성분 A 및 B 의 흐름성 혼합물이 실온, 예컨대 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수득됨이 성분 A 및 성분 B 의 선택을 통해 보장될 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 접착제는 특히 적층 접착제로서 사용될 수 있다. 접착제는 필름에 박층으로 적용된다. 그 직후, 임의로 존재하는 임의의 용매가 증발되어야 한다. 제 2 필름은 이후 접착제 층에 적용되고 압력에 의해 가압된다. 용매는 저점도를 갖는 성분의 본 발명에 따른 선택시에 생략될 수 있다.
- [0053] 공지된 가요성 필름은 다층 필름을 제조하기 위한 필름 물질로서 사용될 수 있다. 이는 필름 형태의 열가소

성 물질, 예를 들어 폴리올레핀 예컨대 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리프로필렌 (PP, CPP, OPP), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리스티렌 (PS), 폴리에스테르 예컨대 PET, 폴리아미드, 유기 중합체 예컨대 셀로판의 기관이고; 또한, 금속화 필름, SiO_2 또는 Al_2O_3 로 코팅된 필름, 금속 호일 또는 종이도 또한 기관으로서 가능하다. 필름 물질은 또한 예를 들어 관능성 기에 의해 중합체를 개질시킴으로써 개질될 수 있거나, 추가 성분, 예를 들어 안료, 염료 또는 발포층이 또한 필름에 함유될 수 있다. 착색, 인쇄, 무색 또는 투명 필름이 또한 사용될 수 있다.

[0054] 본 발명의 한 특정 구현예에서, 수용성 2성분 접착제가 제공된다. 본원에서 성분이 더 많은 수의 극성 기를 함유하여 개선된 수용성 또는 수불혼화성을 갖는 경우가 유리하다. 이러한 경우, 또한 추가 성분으로서 에멀전화제 또는 분산제를 사용하는 것이 유리하다. 심지어 소량으로도, 이는 물 중에서의 성분의 분산성을 보조한다. 에멀전화제는 조성물을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 의 양으로 첨가되어야 한다. 장기간 수용성을 산출하는 이온성 기가 포함되지 않는다. 두 성분의 가교 이후 네트워크가 형성된다. 이러한 네트워크는 더이상 수용성이 아니지만, 이는 양호한 접착력 및 양호한 장벽 특성을 갖는다.

[0055] 본 발명의 또다른 구현예는 2성분 코팅제를 위한 2성분 조성물을 사용한다. 이러한 코팅제는 이론적으로 적층 접착제에 관해 기재된 것과 동일한 성분을 함유할 수 있다. 그러나 선택시에, 가교 이후 코팅제가 부드러운 비점착성 표면을 갖지 않음을 확실하게 하는 것이 중요하다. 코팅제가 액체 형태로 적용되는 기관에 대해서만 양호한 접착력이 있어야 한다. 당업자는 상기 성분에 친숙한데, 이는 오로지 중량에 의해 소량으로만 사용되어야 하거나 비점착성 표면의 제조에서 회피되어야 한다.

[0056] 본 발명의 주제는 또한 본 발명에 따라 적합한 적층 접착제를 사용하여 결합되는 다층 필름에 관한 것이고; 공지된 플라스틱 필름이 기관으로서 사용될 수 있다. 연속층은 본 발명에 따른 접착제를 사용하여 이러한 필름 상에 생성되고 적용 직후 동일 또는 상이한 유형의 제 2 필름에 결합된다. 2층 필름 이외에, 추가 작업 단계를 갖는 다층 필름을 또한 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 한 구현예는 투명 필름을 사용해 이루어지고, 이에 관하여 본 발명에 따른 접착제가 또한 투명하고 변색되지 않는 경우가 유리하다. 이론적으로, 기타 비플라스틱 필름, 예컨대 종이 또는 금속 호일이 다층 필름에서 또한 사용될 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 접착제는 상이한 층 사이에서 양호한 접착력을 나타낸다. 이는 접착제 층에 기포 또는 결함을 나타내지 않는다. 생성된 복합 기관은 가요성이다. 균열 및 탈적층은, 심지어 포장으로서 가능한 추가 제조 단계에서도 방지된다.

[0058] 본 발명의 주제는 또한 가요성 복합 기관 상의 코팅물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다. 상기 나타난 첨가제 및 보조 성분은 코팅제에 함유될 수 있다. 코팅제는 액체이거나, 90 °C 로의 가열에 의해 흐름성 형태로 적용될 수 있다. 이러한 코팅물은 가교 이후 가요성이므로, 특히 가요성 다층 필름에 사용될 수 있다. 한 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 코팅제는 20 °C 내지 60 °C 의 적용 온도에서 적용된다.

[0059] 가교 이후, 표면에서 점착성이 아닌 층이 수득된다. 상기 필름은 이후 추가 적층 층으로서 적용되거나 마감되는 공지된 방식으로 추가 가공될 수 있다.

[0060] 본 발명에 따라 제조된 복합 필름은 높은 가요성을 갖는다. 이는 투명할 수 있는데, 즉 충전제로서 오로지 나노입자를 함유하거나, 충전제를 함유하지 않거나 오로지 소량의 시판 충전제를 함유하여, 접착제 층이 복합물에서 매우 흐린 외관을 갖지 않는다. 그러나, 이는 또한 착색 또는 채색된 층일 수 있다. 본 발명에 따른 층의 특히 유리한 특성은 층의 상승된 장벽 효과이다. 방향물은 통상적으로 접착 결합된 필름에 비하여 접착제 층 또는 코팅물로서 상기 다층 필름을 통해 잘 침투할 수 없음이 나타났다. 기체 예컨대 산소 또는 수증기의 확산에 대한 개선된 안정성이 또한 확인되었다. 또한, 접착제 층에서 비결합 방향족 디아민의 양이 본 발명에 따른 조성물을 갖는 성분 B 에 의해 감소됨이 나타났다.

[0061] 본 발명에 따른 조성물은 또한 가공되어, 단순한 방식으로 2성분 코팅제 또는 2성분 접착제를 형성할 수 있다. 높은 장벽 특성을 갖는 복합 필름은 이러한 접착제 또는 코팅제가 필름 기관 상에 사용되는 경우에 얻어진다. 장벽 특성은 다양한 성분을 기준으로 할 수 있는데; 예를 들어 산소의 확산이 감소될 수 있다. 또다른 구현예는 물의 확산을 감소시킨다. 또한, 예를 들어 포장으로부터 또는 포장에의 방향물 성분의 확산을 감소시킬 수 있다.

[0062] 다양한 기관 물질에 대한 접착력은 양호하다. 접착 결합된 표면 사이의 분리는 심지어 복합 물질, 예를 들어 접착 결합된 필름 상의 기계적 하중에 의해서도 관찰되지 않는다. 예를 들어, 포장은 본 발명에 따른 복

합 물질로부터 제조될 수 있다. 장벽 효과로 인해, 상기 포장은 민감한 품목, 예컨대 식품 또는 약품에 적합하다. 또다른 적용 분야는 기술적 적층 접착제, 예를 들어 가요성 회로 또는 유사한 대상물에 결합하는 접착제이다.

실시예:

실시예 1:

354 g (2.6 mol)의 메타-자일릴렌디아민 (mXDA)를 플라스크에 넣고 교반하였다. 에틸 아크릴레이트 (137.6 g, 1.375 mol)를 약 1 시간의 기간에 걸쳐 $T = 50-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 천천히 첨가하였다 (비율 (몰): mXDA/Et-Acr = 1:0.53). 온도를 15 분 동안 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지하였다. 혼합물을 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지하고, 생성된 에탄올을 증류하였다. T를 이후 3.25 시간 동안 $170-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 상승시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 에탄올 (375 g)을 용매로서 첨가하였다. 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (84.8 g, 0.25 mol) 및 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 (46.4 g, 0.23 mol)를 10 분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 온도를 1 시간 동안 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지한 후, 냉각시켰다. 반응 혼합물을 표 1에 따라 에탄올로 희석하였다. 수 평균 분자량 M_n 은 604 (GPC)이었다.

실시예 2:

0.38 mol mXDA 및 0.19 mol의 에탄올아민을 플라스크에서 교반하면서 혼합하고 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하였다. 0.35 mol의 에틸 아크릴레이트를 80 분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 온도를 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 상승시키고 1 시간 동안 여기서 유지하였다. 이에 따라 형성된 에탄올을 5-6 시간의 기간에 걸쳐 증류하였고, 이때 온도는 약 90%의 이론적 양이 측정될 때까지 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 상승되었다. 혼합물을 이후 RT로 냉각시켰다. 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (0.08 mol)을 약 30 분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 온도를 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 만들고 1 시간 동안 여기서 유지하였다. 생성물을 RT로 냉각하였다. 일부 에탄올을 임의로 첨가하여, 점도를 조절할 수 있다.

실시예 3:

실시예 2와 유사한 과정을 따르지만, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 대신에 각각 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 부틸렌 글리콜-1,4-디글리시딜 에테르 0.08 mol의 혼합물을 사용하였다.

실시예 4:

실시예 2에 따른 방법을 하기 양을 사용해 반복하였다: 에탄올아민: 0.17 mol; mXDA: 0.35 mol; 에틸 아크릴레이트: 0.39 mol; 비스페놀 A 디글리시딜 에테르: 0.09 mol.

실시예 5:

0.5 mol의 에틸 아크릴레이트 및 1.0 mol의 mXDA를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 에탄올의 증류 제거 및 RT로의 냉각 이후, 145 g의 에탄올 (용매로서)을 첨가하였다. 4.5 mol의 부틸렌 글리콜 1,4-디글리시딜 에테르를 10 분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 30 분의 기간에 걸쳐 유지하였다. 5.0 mol의 Jeffamine T-403을 3 분 이내에 첨가하고, 2 시간 동안 교반을 수행하였다. 혼합물을 이후 1 시간 동안 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지하였다.

수-평균 분자량 M_n 은 600 (GPC)이었다.

비교예:

실시예 1에 기재된 바와 같이 제조를 수행하였지만, 폴리에폭시드를 사용하지 않고 하기 양을 사용하였다:

3.13 kg (22.97 mol)의 메타-자일릴렌디아민 (mXDA); 1.22 kg (12.15 mol)의 에틸 아크릴레이트. 수 평균 분자량 M_n 은 600 (GPC)이었다.

접착제 결합

부탄디올 디글리시딜 에테르 (경화제 1) 또는 테트라글리시딜-mXDA (경화제 2)를 성분 A로서 사용하였다. 적용 이후, 용매를 상승된 온도 ($40-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서 공기 순환과 함께 건조 터널에서 제거한 후, 기판을 붙였다.

접착제(중량% 로의 백분율 양)	경화제	필름	접착력 N/15 mm	OTR $\text{cm}^3/\text{dm}^2\text{bar}$	양 B:A (중량)
시판되는 2-성분 PU 접착제	이소시아네이트 경화제	OPA/PE		26	
실시예 1 (EtOH 중 50%)	경화제 2	OPA/PE	1	15	3.6:1
실시예 1 (EtOH 중 60%)	경화제 2	OPA/PE	1.1	16	3.5:1
실시예 4 (EtOH 중 65%)	경화제 2	OPA/PE	1	7	6.4:1
실시예 2 (EtOH 중 65%)	경화제 2	OPA/PE		11	5.5:1
실시예 5 (EtOH 중 50%)	경화제 1	OPA/PE	2.2	15	1:0.2
실시예 5 (EtOH 중 50%)	경화제 2	OPA/PE	3.1	14	1:0.17
시판되는 2-성분 PU 접착제	이소시아네이트 경화제	PET/PE		115	
실시예 1 (EtOH 중 50%)	경화제 1	PET/PE	1.3	78	7.5:1
실시예 2 (EtOH:EtOAc 중 50%)	경화제 1	PET/PE	2.8	80	6.5:1
실시예 3 (EtOH:EtOAc 중 50%)	경화제 1	PET/PE	3.2	80	7.2:1
실시예 5 (EtOH 중 50%)	경화제 2	PET/PE		83	5.5:1
코팅물 없음		PET		116	./.
코팅물로서 실시예 1	경화제 1	PET		93	75:1

[0080]

[0081]

확산 값 (산소 투과율 = OTR) 이, 필름 그 자체에 대한 것보다 본 발명에 따른 코팅물을 사용하여 더 양호하다는 것을 볼 수 있다. 확산 값은 또한 붙여진 기관에서 더 낮음이 또한 밝혀졌다. 또한, 양호한 접착제 결합이 달성된다.

[0082]

기계적 특성:

[0083]

비교예의 아미노 화합물을 에탄올 (60 중량% 고체 함량) 에 용해시키고, 경화제 2 와 혼합하였다 (1:0.313). 이러한 혼합물을 PTFE 로 만들어진 틀 (영역: 100 mm x 100 mm) 에 부어, 건조 및 경화 이후 1 mm 두께의 필름을 형성하였다. 추가 필름을 상기 표로부터의 하기 실시예를 기초로 제조하였다:

[0084]

● 실시예 1 + 경화제 1

[0085]

● 실시예 1 + 경화제 2

[0086]

● 실시예 2 + 경화제 3

[0087]

● 실시예 5 + 경화제 2

[0088]

1 일 후에 틀로부터 필름을 빼내고 1 일 더 건조시켰다. 필름을 이후 구부렸다 (180°). 비교예 및 경화제 2 기재의 필름은 과정에서 파단되었지만, 본 발명에 따른 필름은 파단되지 않았다. 본 발명에 따른 실시예는 이에 따라 개선된 가요성을 나타낸다.

- [0089] 가용 수명/발열성
- [0090] 접착제 및 경화제를 실온 (24 °C) 에서 넓은-목 플라스크에 넣고, 열의 전개를 시간에 걸친 온도 곡선을 통해 추적하였다. 하기 조성물을 제조 및 시험하였다:
- [0091] a) 비교예의 아민 성분을 에탄올 (50 중량% 의 고체 함량) 에 용해시키고 경화제 1 과 혼합하였다 (1:0.31).
- [0092] b) 실시예 1 의 아민 성분을 에탄올 (50 중량% 의 고체 함량) 에 용해시키고 경화제 1 과 혼합하였다 (1:0.27).
- [0093] a) 의 경우, 40 °C 이하의 온도 증가는 오로지 최대 33 °C 의 b) 의 경우에서보다 훨씬 더 크다. a) 의 경우에서의 높은 반응성은 적층 기계의 저장 용기에서 혼합물의 조기 경화를 야기할 수 있다. 실제로, b) 의 경우에 따른 본 발명에 따른 조성물은 4 시간 초과와 가용 수명 (즉, 성분을 결합시킨 후에 조성물의 가공이 여전히 가능한 최대 기간) 을 가진 한편, 보다 더 이른 시점에서 a) 의 경우에 따른 조성물은 양호한 가공을 더 이상 허용하지 않을 점도 증가를 나타냈다.
- [0094] 측정 방법:
- [0095] 분자량:
- [0096] 수-평균 분자량 M_n 을 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하였다:
- [0097] 표준: 폴리스티렌 표준 (PSS 사제)
- [0098] 컬럼: PLgel 50 Å, 100 Å 및 Ultrastaygel 500 Å 용리액, 각각 7.8 x 300 mm 및 5 µm (Polymer Laboratories 및 Waters)
- [0099] 컬럼 오븐 온도: 85 °C
- [0100] 용리액: N-디메틸아세트아미드 (1 g/L 의 리튬 클로라이드를 가짐)
- [0101] 흐름 속도: 1.0 mL/min
- [0102] 검출기: 굴절 지수 검출기; 민감도 16, 35 °C
- [0103] 주입 부피: 100 µl
- [0104] 25-mL 눈금 실린더에 200 ± 10 mg 의 샘플 (6x 측정) 을 칭량하고, 용리액을 첨가하면서 용해시키고, 눈금 실린더를 이후 표시까지 용리액으로 상부 마무리 (topped off) 지었다. 이에 따라 제조된 샘플을 0.45-µm 의 주사기 필터를 통해 샘플 용기에 여과하였다. 분자량 측정은 PSS 사제의 상기 언급된 좁은 분포 폴리스티렌 표준의 도움으로 외부 보정 (제 3 차 폴리노미날) 을 기준으로 한다.
- [0105] 화합물 접착:
- [0106] 스트립 절단기를 사용하여, 복합물의 15 mm-너비 스트립을 절단하였다. 복합물을 이후 손으로 또는 가열 밀봉 조엣지 (hot sealing jaw edge) 에서 분리하였다. 이는 임의로는 복합물 스트립의 한 말단을 에틸 아세테이트에 삽입하는데 도움이 될 수 있다. 보편적 인장 시험 기계, 힘 범위 0-20 N (예를 들어 Instron 또는 Zwick 사제) 을 사용하여 측정을 수행하였다. 이미 분리된 복합물 스트립을 클램핑하고, 인장 시험 기계를 100 mm/min 의 연신 속도로 개시하였다. 연신 각도는 90 ° (손으로 유지됨) 이었고, 연신 길이는 5-10 cm (변동 범위에 따름) 이었다. 측정을 3 회 반복하였다. 화합물 접착력은 이러한 3 회 측정의 평균으로 얻어졌다.
- [0107] 산소 투과성 (산소 투과율 (OTR)):
- [0108] MOCON 사제의 OX-TRAN 2/21 H 측정 장치를 산소 투과성을 측정하는데 사용하였다. 측정 장비의 시험 셀은 절반 (half) 두 개로 이루어진다. 필름을 두 절반-셀 사이에 탑재하였다. 시험 기체로서 산소를 외부 절반-셀에 통과시켰다. 담체 기체, 95% 질소와 5% 수소의 혼합물 (주로 기체를 형성함) 을 내부 절반-셀을 통해 흘려보냈다. 필름을 투과한 산소를 담체 기체에 의해 획득하고, 검출기에 수송하였다. 산소 센서는 산소의 존재 하에 전류를 생성하고, 이러한 전류는 산소 도달 양에 비례한다.
- [0109] 점도:
- [0110] Brookfield LVT 점도계의 도움으로, ISO 2555 표준에 따라 나타낸 온도에서 점도를 측정하였다. 스펀들 및 전단 속도의 선택은 온도 및 점도 범위에 가변적이다 (예를 들어, ~30 °C 까지의 RT 및 약 1000-5000 mPas 의 점

도, 스핀들 27 및 5 rpm 의 전단율이 적합함).