



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0083414
 (43) 공개일자 2018년07월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *C09J 5/06* (2006.01)
C09J 7/00 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017185
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월14일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/061761
- (87) 국제공개번호 WO 2017/087295
 국제공개일자 2017년05월26일
- (30) 우선권주장
 15195394.0 2015년11월19일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
 큐라 엘리자베스
 독일 디-41453 노이쓰 카를-슐츠-스트라쎄 1
 엘기미아비 소하이브
 독일 디-41453 노이쓰 카를-슐츠-스트라쎄 1
- (74) 대리인
 양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 내부식성이 개선된 구조 접착제

(57) 요 약

본 발명은 열경화성 구조 접착제 조성물에 관한 것으로, 이는 에폭시 화합물; 열가소성 화합물; 에폭시 경화제; 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제를 포함한다. 열경화성 구조 접착제 조성물은 개선된 내부식성을 나타내면서, 양호한 t-박리 강도 및 중첩 전단 강도와 같은 양호한 접착 특성을 또한 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09J 11/04 (2013.01)
C09J 5/06 (2013.01)
C09J 7/00 (2013.01)
C09J 2201/622 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 에폭시 화합물;
- (b) 열가소성 화합물;
- (c) 에폭시 경화제;
- (d) 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제

를 포함하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 광물 충전제 (d)는 물과 화학적으로 반응할 수 있는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 광물 충전제 (d)는 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O, Na₂O, SrO, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 MgO, CaO 또는 Na₂O로부터 선택되는 금속 산화물과 SiO₂를 포함하는 블렌드인, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (e) 적어도 하나의 에폭시 모이어티(moiety) 및 적어도 하나의 선형 또는 분지형 알킬 기를 포함하는 적어도 하나의 성분을 추가로 포함하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 성분 (e)를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1.5 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 7 중량%의 양으로 포함하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

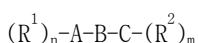
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 광물 충전제 (d)를 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 30 중량%의 양으로 포함하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 성분 (e)는 하기 화학식 I에 따른 화합물인, 열경화성 구조 접착제 조성물:

[화학식 I]



[상기 식에서,

R¹은 선형 또는 분지형 알킬이고,

R²는 에폭시 모이어티이고,

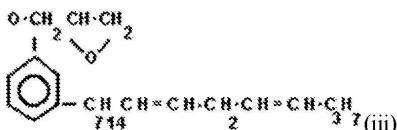
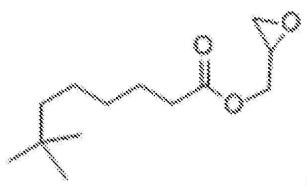
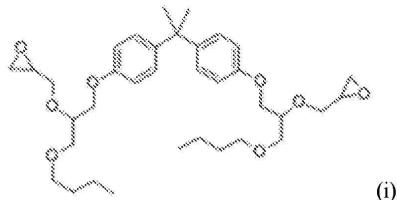
A, B, C는 상이하거나 동일하고, 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시, 카르복시이며, 선택적으로 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시 및 카르복시로 치환되고;

n은 1, 2, 또는 2이고;

m은 1, 2 또는 3임].

청구항 8

제7항에 있어서, 적어도 하나의 성분 (e)는 하기 성분들



및 이들의 혼합물 및 유도체로부터 선택되는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 11 MPa 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도(overlap shear strength)를 제공하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 더욱 더 바람직하게는 15% 이하의 카타플라즈마(cataplasma) 조건 후 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도의 감소를 제공하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 구조 접착제 조성물을 포함하는, 내부식성 구조 접착제 필름.

청구항 13

i. 제1 부품 및 제2 부품을 제공하는 단계;

ii. 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면에 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 구조 접착제 조성물 또는 제10항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 구조 접착제 필름을 제공하는 단계,

iii. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 낮은 활성화 온도 미만의 온도에서 제1 부품과 제2 부품을 접착시켜, 제1 부품과 제2 부품 사이에 조인트를 형성하고, 바람직하게는 제1 부품과 제2 부품 사이에 금속 조인트를 형성하는 단계, 및

iv. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 높은 온도에서 조인트를 가열하여 열경화성 조성물을 열경화시키는 단계를 포함하는, 부품의 접합 방법.

청구항 14

(I) 제1 부품과 제2 부품, 및

(II) 열경화된 구조 접착제 필름 - 여기서, 상기 구조 접착제 필름은 제1 단부 근처의 제1 부분 및 제1 단부 반대편의 제2 단부 근처의 제2 부분을 가짐 - 을 포함하며;

열경화된 구조 접착제 필름은 제1 부품과 제2 부품 사이에 제공되며 제1 부품과 제2 부품을 함께 접착시키고, 열경화된 구조 접착제 필름은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 열경화성 조성물 또는 제12항에 따른 구조 접착제 필름의 열경화에 의해 얻어지는, 부품 조립체.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 제1 부품 및/또는 제2 부품의 재료는 금속, 탄소, 중합체 재료, 복합 재료, 목재 및 유리로부터 선택되고, 바람직하게는 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 금속을 포함하는, 방법 또는 부품 조립체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부품들, 예를 들어 금속 부품들/기재(substrate)들을 접합하기에 적합한, 구조 접착제 조성물 및 구조 접착제 조성물을 포함하는 구조 접착제 필름에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 구조 접착제 필름의 열경화에 의해 얻어질 수 있는 열경화된 구조 접착제 필름, 및 그러한 열경화된 접착제 필름 및 적어도 하나의 부품을 포함하는 부품 조립체에 관한 것이다. 다른 태양에서, 본 발명은 부품들, 예를 들어 금속 부품들/기재들을 접합하는 방법에 관한 것이다. 더 추가의 대양에서, 본 발명은 부품들, 예를 들어 금속 부품들을 접합하기 위한 그러한 구조 접착제 필름의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차량에서 금속 조인트는 접착제의 사용을 통해 형성될 수 있다. 예를 들어, 접착제는 금속 패널, 예를 들어, 루프 패널(roof panel)을 차량의 지지 구조체 또는 새시에 접합하는 데 사용될 수 있다. 또한, 접착제는 차량 클로저 패널(closure panel)의 2개의 금속 패널을 접합하는 데 사용될 수 있다. 차량 클로저 패널은 전형적으로 외측 금속 패널과 내측 금속 패널의 조립체를 포함하여서, 내측 패널의 에지 위로 외측 패널의 에지를 절첩함으로써 험(hem) 구조체가 형성된다. 전형적으로, 접착제가 그 사이에 제공되어 패널들을 함께 접합한다. 추가로, 충분한 내부식성을 제공하기 위해서는 금속 패널들의 조인트에 전형적으로 실란트(sealant)를 적용할 필요가 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,000,118호는 두 패널의 대향하는 표면들 사이에서의 유동성 실란트 비드(bead)의 사용, 및 외측 패널 상의 플랜지와 내측 패널의 노출된 표면 사이에서의 미경화 페인트-유사 수지의 박막의 사용을 개시한다. 페인트 필름은 완성된 도어 패널 상에서 수행되는 베이킹 작업에 의해 고체 불침투성 상태로 경화된다. 미국 특허 제6,368,008호는 2개의 금속 패널을 함께 고정하기 위한 접착제의 사용을 개시한다. 조인트의 에지는 금속 코팅에 의해 추가로 실링된다. 국제특허 공개 WO 2009/071269호는 험 플랜지용 실란트로서의 팽창성 에폭시 페이스트 접착제를 개시한다. 추가의 험형(hemmed) 구조물이 미국 특허 제6,528,176호에 개시되어 있다.

[0003] 조인트를 실링하기 위한 추가의 재료를 필요로 하지 않고도 접착제를 사용하여 2개의 금속 패널, 특히 차량 클로저 패널의 외측 패널과 내측 패널을 접합할 수 있는 접착제 조성물을 개발하기 위한 추가의 노력이 행해져 왔다. 따라서, 적절한 접합을 제공하면서 또한 조인트를 실링하고 내부식성을 제공하는 접착제 시스템을 개발하는 것이 바람직하게 되었다. 부분적인 해결책이, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 2007/014039호에 기재되어 있는데, 상기 공개는 고체 및 액체 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 팽창된 열경화된 필름 강인화된(toughened) 발

포 필름의 열 팽창성 및 경화성 에폭시계 전구체를 개시하며, 경화 시에 유리한 에너지 흡수 특성 및 갭(gap) 충전 특성 둘 모두를 제공한다고 주장하였다. 다른 부분적인 해결책이 국제특허 공개 WO 2011/141148호에 기재되어 있는데, 이는 열활성화된 구조 접착제를 기재하고 있으며, 이 구조 접착제는 주위 온도에서 고체이고 지속 건조(dry to the touch)되며, 승온에서 접착제 특성을 나타내도록 활성화될 수 있고, 경화 없이 성형될 수 있다.

[0004] 더욱이, 구조 접착제 조성물로부터 얻어지는 열경화된 필름은 소정의 내부식성 및 내노화성을 나타내는 것이 또한 매우 바람직하다. 기름기 있는 표면에 접착제를 적용하는 것 및 다른 액체 조성물 중에 부품들 및 접착제를 침지하는 것을 포함할 수 있는 일련의 공정 단계로 부품들을 접합하는 것과 같은 산업 응용에서 이용되는 방법 및 접합된 조립체의 요건으로 인해, 접착제는 다수의 공정 조건 하에서 작용하는 한편 또한 노화 후에 양호한 성능을 제공하여야 한다.

[0005] 본 기술 분야에 개시된 접착제 조성물 및 시스템과 관련된 기술적 이점에 대해 이의를 제기함이 없이, 미경화 상태에서의 소정의 취급 특성뿐만 아니라, 특히 소정 기간에 걸친 승온 및 수분과 같은 노화 또는 부식 조건에 노출된 후의 타월한 경화 후 접합 성능을 겸비하는 고성능 구조 접착제가 여전히 필요하다.

발명의 내용

[0006] 제1 태양에 따르면, 본 발명은 열경화성 구조 접착제 조성물을 제공하며, 구조 접착제 조성물은 에폭시 화합물; 열가소성 화합물; 에폭시 경화제; 및 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제를 포함한다.

[0007] 제2 태양에 따르면, 본 발명은 본 명세서에 기재된 바와 같은 구조 접착제 조성물을 포함하는 내부식성 구조 접착제 필름에 관한 것이다.

[0008] 다른 태양에서, 본 발명은 부품의 접합 방법을 제공하며, 이 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0009] i. 제1 부품 및 제2 부품을 제공하는 단계;

[0010] ii. 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면에 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물 또는 구조 접착제 필름을 제공하는 단계;

[0011] iii. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 낮은 활성화 온도 미만의 온도에서 제1 부품과 제2 부품을 접착시켜, 제1 부품과 제2 부품 사이에 조인트를 형성하고, 바람직하게는 제1 부품과 제2 부품 사이에 금속 조인트를 형성하는 단계; 및

[0012] iv. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 높은 온도에서 조인트를 가열하여 열경화성 조성물을 열경화시키는 단계.

[0013] 추가의 태양에 따르면, 본 발명은 제1 부품과 제2 부품, 및 열경화된 구조 접착제 필름을 포함하는 부품 조립체에 관한 것으로, 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 단부 근처의 제1 부분 및 제1 단부 반대편의 제2 단부 근처의 제2 부분을 가진다. 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 부품과 제2 부품 사이에 제공되며 제1 부품과 제2 금속을 함께 접착시키고, 열경화된 구조 접착제 필름은 본 명세서에 기재된 바와 같은 열경화성 조성물 또는 구조 접착제 필름의 열경화에 의해 얻어진다.

[0014] 또 다른 태양에서, 본 발명은 산업 응용에서, 바람직하게는 바디-인-화이트(body-in-white) 공정에서 부품들을 접합하기 위한 본 발명에 따른 열경화성 조성물 또는 구조 접착제 필름의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세하게 설명하기 전에, 본 발명은 그 적용에 있어서 하기 설명에서 기술된 구성 요소의 배열 및 구조의 상세 내용에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능하며, 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 단수 표현 ("a", "an", "the")은 상호 교환가능하게 사용되고, 하나 이상을 의미하며, "및/또는"은 하나 또는 둘 모두가 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는 데 사용되는데, 예를 들어, A 및/또는 B는 (A 및 B)와 (A 또는 B)를 포함한다. 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함). 또한 본 명세서에서, "적어도 하나"의 언급은 1 이상의 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등). 또한, 본 명세서에서 사용된 어법 및 용어는 설명의 목적을 위한 것이며, 제한적인 것으로 간주되어서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. 제한을 의미하는, "이루어지는

(consisting)"이라는 표현의 이용과 대조적으로, "포함하는(including)", "함유하는(containing)", "구비하는(comprising)" 또는 "갖는(having)" 및 이들의 변형의 이용은 그 후에 열거되는 항목 및 추가의 항목에 제한되지 않고, 포괄하는 것을 의미하는 것이다.

[0016] 달리 명시되지 않는 한, 조성물의 성분의 양은 중량% (또는 "%wt" 또는 "wt.-%")로 표시될 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 성분의 양은 100 중량%이다. 성분의 양이 몰%로 확인되는 경우, 달리 명시되지 않는 한, 모든 성분의 양은 100 몰%이다. 특히, 성분의 양은 플루오로탄성중합체 100부당 부(part per hundred parts)로 표시될 수 있다.

[0017] 달리 명시하지 않는 한, 본 발명의 모든 실시 형태는 자유롭게 조합될 수 있다.

[0018] 제1 태양에 따르면, 본 발명은

(a) 에폭시 화합물;

[0020] (b) 열가소성 화합물;

[0021] (c) 에폭시 경화제;

[0022] (d) 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제

[0023] 를 포함하는 열경화성 구조 접착제 조성물을 제공한다.

[0024] 놀랍게도, 상기 (a) 내지 (d)의 조합을 포함하는 열경화성 구조 접착제 조성물은, 특히 카타플라즈마 조건과 같은 노화 조건을 거친 후의 높은 박리 강도 및 높은 중첩 전단 강도와 같은 원하는 접착 특성뿐만 아니라 내부식성을 나타내는 열경화된 필름을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

에폭시 화합물

[0026] 본 발명에 따른 구조 접착제 필름은, 250 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 열경화성 조성물을 포함한다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 에폭시 화합물은, 본 설명에 비추어, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다.

[0027] 바람직한 태양에서, 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 화합물은 250 g/당량 미만, 바람직하게는 230 g/당량 미만, 더욱 바람직하게는 220 g/당량 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는다. 바람직하게는, 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 화합물은 100 g/당량과 200 g/당량 사이에, 바람직하게는 150 g/당량과 200 g/당량 사이에, 더욱 바람직하게는 170 g/당량과 200 g/당량 사이에 포함되는 평균 에폭시 당량을 갖는다. 여전히 바람직하게는, 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 화합물은 700 g/몰 이하, 바람직하게는 500 g/몰 이하, 더욱 바람직하게는 400 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는다. 유리하게는, 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 화합물은 200 g/몰과 400 g/몰 사이에, 바람직하게는 300 g/몰과 400 g/몰 사이에, 더욱 바람직하게는 350 g/몰과 400 g/몰 사이에 포함되는 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 화합물은 바람직하게는, 평균 에폭시 작용성, 즉, 분자당 중합가능한 에폭시 기의 평균 개수가 2 이상, 더욱 바람직하게는 2 내지 4인 에폭시 화합물들의 군으로부터 선택된다.

[0028] 개환 반응에 의해 중합가능한 적어도 하나의 옥시란 고리를 갖는 임의의 유기 화합물이, 250 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는다면, 본 발명에 따른 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물 중의 에폭시 화합물로서 사용될 수 있다. 광의적으로 에폭시로 칭해지는 그러한 재료는 단량체 에폭시 화합물 및 중합체 에폭시 화합물을 포함하며, 지방족, 지환족, 방향족, 또는 헤테로사이클릭일 수 있다. 유용한 재료는 일반적으로 분자당 2개 이상의 중합성 에폭시 기를 가지며, 더욱 바람직하게는, 분자당 2 내지 4개의 중합성 에폭시 기를 갖는다.

[0029] 이러한 에폭시 화합물은 일반적으로 실온에서 액체, 또는 반액체이며, 종종 반응성 에폭시 시너(thinner) 또는 반응성 에폭시 희석제로도 지칭된다. 이러한 화합물은 바람직하게는, 지방족 또는 지환족 하이드록실 화합물 또는 다이- 및 폴리페놀의 선택적으로 치환된 다이- 및 폴리글리시딜 에테르의 군으로부터 선택된다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 에폭시 화합물은 모멘티브(Momentive)로부터 상표명 에피코트(Epikote)TM 828로; 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 DER 331, DER 332 및 DER 334로; 레졸루션 퍼포먼스 프로덕츠(Resolution Performance Products)로부터 상표명 에폰(Epon)(등록상표) 828로; 폴리사이언시스, 인크.(Polysciences, Inc.)로부터 상표명 에폰(등록상표) 825 / 826/ 830/ 834/ 863/ 824로; 헥시온(Hexion)으로부터 상표명 베이크라이트(Bakelite)(등록상표) EPR 164로; 헌츠맨(Huntsman)으로부터 상표명 아랄다이트(Araldite)(등록상표) GY 250/260으로; 또는 로이나 하르체(Leuna Harze)로부터 상표명 에필록스(EPILOX)(등록

상표) A 1900으로 구매가능하다.

- [0030] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물에 유용한 에폭시 화합물은 바람직하게는 비스페놀 A, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 지방족 및 방향족 아민, 예를 들어, 메틸렌 다이아닐린 및 아미노페놀, 및 할로겐 치환된 비스페놀 수지, 노볼락, 지방족 에폭시, 및 이들의 조합 및/또는 이들 사이의 조합으로부터 유도된다. 더욱 바람직하게는, 유기 에폭시는 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 다이클리시딜 에테르 및 에폭시 노볼락을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0031] 열경화성 구조 접착제 조성물 내의 에폭시 화합물의 양은 열경화성 구조 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 38 내지 50 중량%에 포함된다.
- [0032] 열가소성 화합물
- [0033] 본 발명에 따른 열경화성 조성을 구조 접착제는 바람직하게는 30°C와 140°C 사이에 포함되는 연화점을 갖는 열가소성 화합물을 추가로 포함한다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 열가소성 화합물은, 본 설명에 비추어, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다. 바람직하게는, 열가소성 화합물은 열가소성 수지이다. 따라서, 용어 "열가소성 화합물" 및 "열가소성 수지"는 본 개시 내용에서 상호 교환가능하게 사용될 수 있다. 열가소성 화합물 및 열가소성 수지는 또한 빈번하게 필름 형성제로 지칭될 수 있다.
- [0034] 바람직한 태양에서, 본 명세서에서 사용하기 위한 열가소성 수지는 70°C와 120°C 사이에, 바람직하게는 80°C와 100°C 사이에, 더욱 바람직하게는 85°C와 95°C 사이에 포함되는 연화점을 갖는다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 열가소성 수지는 바람직하게는 폴리에테르 열가소성 수지, 폴리프로필렌 열가소성 수지, 폴리비닐 클로라이드 열가소성 수지, 폴리에스테르 열가소성 수지, 폴리카프로락톤 열가소성 수지, 폴리스티렌 열가소성 수지, 폴리카르보네이트 열가소성 수지, 폴리아미드 열가소성 수지, 및 이들의 혼합물의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0035] 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 열가소성 수지는 유리하게는 폴리에테르 열가소성 수지, 및 바람직하게는 폴리하이드록시에테르 열가소성 수지의 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 태양에서, 본 명세서에서 사용하기 위한 열가소성 수지는, 바람직하게는 폐녹시 수지, 폴리에테르 다이아민 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 특히 폴리비닐 부티랄 수지, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리하이드록시에테르 열가소성 수지의 군으로부터 선택된다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 폴리비닐아세탈 수지의 예에는, 다우 케미칼스(Dow Chemicals)로부터 구매가능한, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, 카르복실-개질된 비닐 공중합체, 및 하이드록실-개질된 비닐 공중합체가 포함된다. 본 발명의 매우 바람직한 태양에서, 본 명세서에 사용하기 위한 열가소성 수지는 폐녹시 수지의 군으로부터 선택된다. 본 명세서에 사용하기 위해 적합한 열가소성 수지는 인켐 코포레이션(InChem Corporation)으로부터 상표명 PKHP, PKHH, PKHA, PKHB, PKHC, PKFE, PKHJ, PKHM-30 또는 PKHM-301, PKCP로 구매가능하다.
- [0036] 구조 접착제 필름의 열경화성 조성을 내의 열가소성 수지의 양은 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 7 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 24 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 24 중량%의 열가소성 화합물에 포함된다.
- [0037] 에폭시 화합물 및 열가소성 화합물, 즉 열가소성 수지의 중량비는 0.5와 4 사이에, 바람직하게는 1과 3 사이에, 더욱 바람직하게는 1.5와 2.5 사이에, 더욱 더 바람직하게는 1.8과 2.2 사이에 포함되는 것이 또한 바람직하다.
- [0038] 에폭시 경화제
- [0039] 본 발명에 따른 구조 접착제 필름의 열경화성 조성을은 에폭시 경화제를 추가로 포함한다. 본 기술 분야에 일반적으로 공지된 임의의 에폭시 경화제가 본 발명의 구조 접착제 필름의 열경화성 조성을에 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 에폭시 경화제는, 유기 에폭사이드의 옥시란 고리와 반응하여 에폭사이드의 실질적인 가교결합을 야기하는 재료이다. 이러한 재료는 가교결합 반응이 일어나게 하는 적어도 하나의 친핵성 또는 친전자성 모이어티(moiety) (예를 들어, 활성 수소 원자)를 함유한다. 에폭시 경화제는 에폭사이드 사슬 연장제와는 구별되는데, 에폭사이드 사슬 연장제는 주로 유기 에폭사이드의 사슬들 사이에 끼워지며, 가교결합을, 존재한다하더라도, 거의 야기하지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 에폭시 경화제는 또한 에폭시 경질화제(hardener), 에폭사이드 경질화제, 촉매, 에폭시 경화제, 및 경화제로서 본 기술 분야에 공지되어 있다.

- [0040] 때때로, 에폭시 경화제와, 에폭사이드 경화 반응의 속도를 증가시키기 위해 사용되는 촉진제(accelerator) 사이에는 차이가 있다. 촉진제는 전형적으로 에폭시 경화제로도 분류될 수 있는 다작용성 재료이다. 따라서, 본 명세서에서는, 경화제와 촉진제 사이에 차이가 없다.
- [0041] 본 명세서에서 사용하기 위한 에폭시 경화제에는, 에폭시 수지 조성물을 경화시키고 가교결합된 중합체 네트워크를 형성하기 위해 통상적으로 사용되는 것들이 포함된다. 적합한 에폭시 경화제는 또한 잠재적 경화제로 지칭될 수 있으며, 이는 전형적으로 적절한 처리 조건이 적용될 때까지 에폭시 수지와 반응하지 않도록 선택된다. 그러한 화합물에는, 실질적인 가교결합을 생성하기 위한 촉매로서 작용할 수 있는, 지방족 및 방향족 3차 아민, 예를 들어, 다이메틸아미노프로필아민 및 피리딘이 또한 포함된다. 게다가, 봉소 착물, 특히 모노에탄올아민, 이미다졸, 예를 들어, 2-에틸-메틸이미다졸, 구아니딘, 예를 들어, 테트라메틸 구아니딘, 다이시아노아이아미드(종종 DICY로도 지칭됨), 치환된 우레아, 예를 들어, 틀루엔 다이아이소시아네이트 우레아, 및 산 무수물, 예를 들어, -메틸테트라하이드록시프탈산 무수물, 3-메틸테트라하이드록시프탈산 무수물 및 메틸노르보르넨프탈산 무수물과의 봉소 착물이 이용될 수 있다. 또 다른 유용한 에폭시 경화제에는 폴리아민, 메르캅탄 및 페놀이 포함된다. 본 명세서에서 사용하기 위한 다른 에폭시 경화제에는 캡슐화된 아민, 루이스산 염, 전이 금속 착물 및 분자체(molecular sieve)가 포함된다. 바람직하게는, 에폭시 경화제는 아민, 산 무수물, 구아니딘, 다이시안다이아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 에폭시 경화제는 다이시안다이아미드를 함유한다. 본 명세서에서 사용하기 위해 적합한 에폭시 경화제는 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 상표명 아미큐어(Amecure)(등록상표) CG-1200으로, 그리고 씨브이씨 스페셜티 케미칼스(CVC Speciality Chemicals)로부터 상표명 오미큐어(Omicure)(등록상표) U52M으로 구매 가능하다.
- [0042] 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물 내의 에폭시 경화제의 양은 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량%에 포함된다.
- [0043] 강인화제
- [0044] 특정 태양에서, 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물은 하나 이상의 장인화제를 추가로 포함할 수 있다. 본 기술 분야에 일반적으로 공지된 임의의 장인화제가 본 발명의 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물에 사용될 수 있다. 장인화제는 바람직하게는 코어-쉘 장인화제, CTBN (카르복실 및/또는 니트릴 종결된 부타다이엔/니트릴 고무) 및 고분자량 아민 종결된 폴리테트라메틸렌 옥사이드를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0045] 특히 바람직한 코어-쉘 장인화제는 보통 내부 코어 영역 및 외부 쉘 영역 각각에 상이한 재료를 포함한다. 바람직하게는, 코어가 쉘보다 더 경질일 수 있지만, 필수적이지는 않다. 쉘이 더 경질인 재료를 포함할 수 있고/있거나 쉘은 그의 구성에 있어서 층화될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 내부 경질 코어 성분은 단일의 및/또는 다수의 유기 중합체 및 주기율표의 제1, 제2 및/또는 제3 전이 금속 계열로부터의 무기 산화물, 예를 들어, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 및/또는 천연 광물, 예를 들어, 장석, 실리케이트, 알루미네이트, 지르코네이트, 및/또는 기타 경질화된 재료, 예를 들어, 탄화물, 질화물, 규화물, 알루미나이드, 및/또는 이들의 일부 조합 및 이들 사이의 일부 조합으로 구성된다. 외부 연질 쉘 성분은 고무, 예를 들어, 다이엔, 올레핀 고무, 천연 고무, 폴리아이소프렌, 이들의 공중합체, 에틸렌 프로필렌 단량체 고무, 다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 비닐 방향족 단량체의 공중합체, SBR 고무로 알려진 스티렌-부타다이엔 공중합체, 및 다이엔과 아크릴로니트릴 또는 비치환된 에스테르와 스티렌 또는 비닐 틀루엔의 삼원공중합체로 구성될 수 있다. 연질 쉘은 바람직하게는 전구체의 에폭시 성분과 반응할 수 있는, 카르복실, 하이드록실, 에폭시, 시아네이트, 아이소시아네이트, 아미노, 및 티올과 같은 작용기에 의한 개질을 포함한다. 열경화성 조성물에 유용한 코어-쉘 장인화제는, 예를 들어, 다우(DOW)로부터 상표명 파라로이드(Paraloid)TM로, 또는 카네카(Kaneka)로부터 카네 에이스(Kane Ace)(TM) MX153으로, 또는 아르케마(Arkema)로부터 클리어스트렝스(Clearstrength)TM 제품으로 구매 가능하다. 대안적인 코어 쉘 재료는 상표명 듀라스트렝스(Durastrength)의 제품인 아르케마로부터의 아크릴 충격 개질제이다.
- [0046] CTBN 장인화제는 경화 동안 그의 카르복실 및/또는 니트릴 작용기를 통해 전구체의 에폭사이드 성분과 반응하고, 그에 의해, 경질 세그먼트를 형성하는 에폭시 네트워크 내로 연질의 충격-흡수 세그먼트로서 그의 부타다이엔/니트릴 고무 부분을 도입한다. 본 발명에 유용한 CTBN 장인화제는, 예를 들어, 독일 함부르크 소재의 한세 케미 아게(Hanse Chemie AG)로부터 상표명 알비폭스(Albipox)TM로 구매 가능하다.
- [0047] 열경화성 조성물에 유용한 고분자량 아민 종결된 폴리테트라메틸렌 옥사이드는, 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "3M EPXTM 러버(Rubber)"로 구매 가능하다.
- [0048] 열경화성 조성물에 존재하는 하나 이상의 장인화제의 양은, 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로

10 중량%와 40 중량% 사이에, 바람직하게는 10 중량%와 30 중량% 사이에, 더욱 바람직하게는 10 중량%와 20 중량% 사이에 포함된다.

[0049] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물의 특정 태양에서, 강인화제와 열가소성 수지의 중량비는 유리하게는 1과 4 사이에, 바람직하게는 1과 3 사이에, 더욱 바람직하게는 1.5와 2.5 사이에, 더욱 더 바람직하게는 1.8과 2.2 사이에 포함된다.

광물 충전제

[0051] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제를 포함한다. 그러한 광물 충전제를 에폭시 화합물과 조합함으로써, 열가소성 수지 및 에폭시 경화제는 본 명세서에 기재된 조성물 및 필름의 증가된 내부식성 및/또는 내노화성이 관찰될 수 있는 효과를 갖는다. 이와 관련하여, 광물 충전제는 물과 화학적으로 반응할 수 있는 것이 바람직하다. 이는 본 기술 분야에서 통상의 의미를 가지며, 즉, 광물 충전제는 물과의 화학 반응을 거쳐, 미경화 상태에서 또는 더욱 더 바람직하게는 적용시 경화된, 즉 열경화된 상태에서, 구조 접착제 조성물과 접촉할 수 있는 물을 효과적으로 흡수한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 명세서에 기재된 바와 같은 광물 충전제의 이러한 특정한 특성은, 경화된 접착제에 들어가 있을 수 있으며 아니면 접착제 내의 접합 또는 접착제와 기재 사이의 접합을 약화시킬 수 있는 물을 제거하는 것으로 여겨진다.

[0052] 광물 충전제는 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 바람직하게는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O, Na₂O, SrO, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들 화합물은 특정 양호한 물 흡수 능력을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이는 아마도 물과 화학적으로 반응하는 그들의 능력 때문이다. 광물 충전제는 유리하게는 다른 화합물, 특히 다른 광물 충전제과 함께 블렌드로서 이용될 수 있다. 이들 화합물은 구조 접착제 조성물의 추가 보강재로서 작용할 수 있거나 심지어 접착 강도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 적어도 하나의 광물 충전제는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O 및/또는 Na₂O인 것이 바람직하고, 바람직하게는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O, Na₂O 및 SiO₂를 포함하는 블렌드이고, 더욱 바람직하게는 MgO, CaO 및 SiO₂, 금속 실리케이트, 카르보네이트, 실리케이트, 수화 실리케이트 (활석), 보레이트, 산화물, 수산화물, 세페이트 티타네이트, 지르코네이트를 포함하는 블렌드이고, 더욱 더 바람직하게는 CaO 및 SiO₂를 포함하는 블렌드이다. SiO₂와 관련하여, 이것은 건식 실리카(fumed silica), 용융 실리카(fused silica), 실리카 젤, 및 석영으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 바람직하게는 건식 실리카 및 용융 실리카로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 용융 실리카이다.

[0053] CaO는 상업적으로 입수할 수 있으며, 용융 실리카와 같은 SiO₂도 마찬가지이다. 예를 들어, 용융 실리카는 민코 인크.(Minco Inc.)로부터 상표명 민실(MinSil) 20으로 입수할 수 있다. 소수성 건식 실리카는 에보닉(Evonik)으로부터 에어로실(Aerosil)TM로 또는 캐보트(Cabot)로부터 캡-오-실(CAB-O-SIL)TM로 구매 가능하다.

[0054] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 광물 충전제를 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 30 중량%의 양으로 포함한다.

[0055] 본 발명의 추가의 바람직한 실시 형태에서, 구조 접착제 조성물은 광물 충전제 성분으로서 실리카, 바람직하게는 용융 실리카를, 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 20 중량%의 양으로 포함하고, 산화칼슘을 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 14 중량%의 양으로 포함한다.

반응성 희석제

[0057] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 적어도 하나의 에폭시 모이어티 및 적어도 하나의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하는 적어도 하나의 성분 (e)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 반응성 희석제로서 작용할 수 있다. 따라서, 반응성 희석제라는 용어는 적어도 하나의 에폭시 모이어티 및 적어도 하나의 선형 또는 분지형 알킬 기를 갖는 성분 e이라는 용어와 상호 교환가능하게 사용될 수 있다. 이들 화합물의 사용은, 접착성이 일반적으로 개선되면서 적어도 부분적으로 오일로 덮인 기재 표면, 특히 금속 기재 표면에 대한 접착성이 또한 개선되는 효과를 가질 수 있다. 이는, 특히 금속 기재가 다른 금속 기재에 접합되는 산업 응용을 위해 특히 유용하다. 기름기 있는 금속 표면 상의 개선된 접착 특성이 매우 바람직한 그러한 공정에 대한 예는 자동차 산업에서 보통 사용되는 소위 바디-인-화이트 공정이다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 알킬 기의 존재는 산업 공정에서 기재의 금속 표면 상에 존재할 수 있는 오일과 접착제 사이의 상용성을 증가시키는 것으

로 여겨진다. 이는 접착 강도가 개선되는 효과를 가질 수 있으며, 이는 또한 접합된 조인트의 더 우수한 부식 보호로 이어진다. 다른 한편, 적어도 하나의 에폭시 기의 존재는 반응성 희석제가 에폭시 매트릭스로 구축되도록 보장할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 성분 (e), 즉 반응성 희석제는 하기 화학식 I에 따른 화합물이다:

[0059] [화학식 I]

[0060] $(R^1)_n-A-B-C-(R^2)_m$

[0061] 상기 식에서,

[0062] R^1 은 선형 또는 분지형 알킬이고,

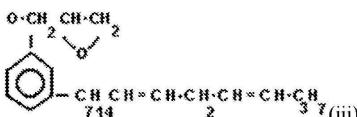
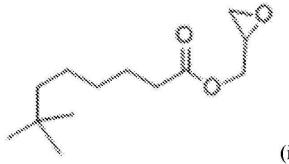
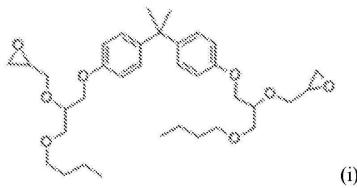
[0063] R^2 는 에폭시 모이어티이고,

[0064] A, B, C는 상이하거나 동일하고, 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시, 카르복시이며, 선택적으로 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시 및 카르복시로 치환되고;

[0065] n은 1, 2, 또는 2이고;

[0066] m은 1, 2 또는 3이다.

[0067] 더욱이, 적어도 하나의 반응성 희석제는 글리시딜 에테르인 것이 바람직하다. 특히, 적어도 하나의 반응성 희석제는 하기 화합물 (i), 화합물 (ii) 및 화합물 (iii)으로부터 선택되는 것이 바람직하다.



[0068]

[0069] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물을 위해 유용한 반응성 희석제는 상표명 카르돌라이트 울트라라이트 (Cardolite UltraLite) 513, 카르두라(Cardura) E10P 및 아랄다이트 PY 4122로 상업적으로 입수할 수 있다.

[0070]

본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 적어도 하나의 성분 (e) (반응성 희석제)를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1.5 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 7 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0071]

추가 충전제
본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 바람직하게는 카본 블랙, 흑연, 광물 탄소원, 유리 비드, 유리 칩, 금속 칩, 금속 플레이크, 유리 베블, 유기 및 무기 섬유, 바람직하게는 흑연, 유리 비드, 유리 칩, 더욱 바람직하게는 흑연, 더욱 더 바람직하게는 흑연 플레이크의 목록으로부터 선택되는 추가 충전제 (f)를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 추가 충전제 (f)는 비구형 입자의 형태이다 비구형 입자를 사용하는 것은 본 발명에 따른 접착제 조성물 및 접착제 필름에 개선된 파괴 모드(failure mode) 및 높은 기계적 강도를 제공하는 효과를 갖는다. "

파괴 모드"는 본 기술 분야에서 통상적인 의미를 가지며, 즉, 바람직한 "응집 파괴 모드"는 파괴가 오직 접착제 층에서만 나타나며 접착제 층과 기재 사이에서는 나타나지 않는 경우를 기술한다.

[0073] 비구형 입자는 무기 입자인 것이 바람직하며, 바람직하게는 금속, 탄소 및 유리로부터 선택되는 재료로 이루어진다. 금속은 바람직하게는 철, 강, 알루미늄, 티타늄, 마그네슘 및 이들의 혼합물 및 합금으로부터 선택된다. 탄소로 이루어진 비구형 입자가 바람직하다. 이와 관련하여, 흑연 및 카본 블랙, 특히 흑연, 더욱 바람직하게는 열 팽창성 흑연이 바람직하다.

[0074] 입자는 일반적으로 비구형 형상을 갖는다. 이는 본 기술 분야에서 사용되는 통상적인 의미를 가지며, 즉 입자는 구형이 아니다. 구형 입자는 일반적으로 종횡비가 약 1:1이며, 즉, 입자의 하나의 직경은 입자의 제1 직경에 거의 수직인 동일 입자의 제2 직경과 거의 동일하다. 따라서, 입자는 불규칙한 형상 또는 플레이크 형상을 갖는 것이 바람직하다. 플레이크-형상의 입자가 접착 강도 및 응집 파괴 모드와 관련하여 최상의 결과를 제공하였기 때문에, 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물에서는 플레이크-형상의 입자가 바람직하다. 바람직하게는, 본 명세서에 기재된 바와 같은 비구형 입자는 종횡비가 1:2.5 이상, 바람직하게는 1:2.5 내지 1: 20의 범위, 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:7의 범위이다.

[0075] 상기에 기재된 효과는 비구형 입자의 입도(grain size)와 관련될 수 있는 것으로 추가로 밝혀졌다. 소정의 입도를 초과하는 입자는 200 μm 이하의 입도를 갖는 비구형 입자가 사용된 구조 접착제 조성물의 상용하는 성능에 비해 불리한 접착 강도 및 파괴 모드를 야기하였다. 따라서, 비구형 입자는 200 μm 이하의 입도를 갖는 것이 바람직하다. 유사하게, 비구형 입자는 파괴 모드에 임의의 영향을 나타내기 위해 적어도 소정의 입도를 가져야 한다. 따라서, 비구형 입자는 30 μm 이상의 입도를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 비구형 입자, 바람직하게는 플레이크 형상 입자는 30 μm 내지 200 μm 의 범위의 입도를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 다른 바람직한 실시 형태에서, 비구형 입자는 불규칙한 형상 및 100 μm 이하, 바람직하게는 80 μm 이하, 바람직하게는 30 μm 내지 100 μm 의 범위, 더욱 바람직하게는 30 μm 내지 80 μm 의 범위의 입도를 갖는다.

[0076] 이와 관련하여 특정 바람직한 효과는 흑연 플레이크를 사용하는 경우에 관찰될 수 있다. 따라서, 추가 충전제(f)는 흑연, 바람직하게는 열 팽창성 흑연, 더욱 바람직하게는 열 팽창성 흑연 플레이크를 포함하는 것이 바람직하다.

[0077] 본 명세서에 기재된 바와 같은 적합한 비구형 입자의 예는 ES 100C10, ES 20C200, 익스팬(Expan) C-8099 라이트(lite), 그래파이트(Graphite) FP 99.5 및 에카르트 알루미늄(Eckart Aluminium)이다.

[0078] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은 추가 충전제(f)를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량%의 양으로, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 7 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1.0 내지 5 중량%의 양으로 포함하는 것이 추가로 바람직하다.

[0079] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물은,

[0080] (a) 바람직하게는 250 g/당량 미만, 바람직하게는 230 g/당량 미만, 더욱 바람직하게는 220 g/당량 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는, 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 38 내지 50 중량%의 에폭시 화합물;

[0081] (b) 바람직하게는 60°C 내지 140°C의 범위의 연화점을 갖는, 7 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 24 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 24 중량%의 열가소성 화합물;

[0082] (c) 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량%의 에폭시 경화제; 및

[0083] (d) 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 30 중량%의 광물 충전제를 포함한다.

발포제

[0085] 특정 태양에서, 열경화성 구조 접착제 조성물은 하나 이상의 발포제를 추가로 포함할 수 있다. 본 기술 분야에 일반적으로 공지된 임의의 발포제가 본 발명의 열경화성 구조 접착제 조성물에 사용될 수 있다.

[0086] 열경화성 구조 접착제 필름에 발포제를 포함함으로써, 구조 접착제 조성물은 열 팽창성으로 되며, 팽창성 구조 접착제 조성물로 지칭될 수 있다. 따라서, 가열함으로써, 예를 들어, 접착 시트의 열경화를 일으키도록 가열하는 동안, 구조 접착제 조성물이 팽창하며, 이는 금속 조인트의 임의의 캡의 실링에 도움을 준다. 그 결과로, 내부식성이 개선될 수 있다. 하나 이상의 발포제는 바람직하게는 비-캡슐화된 발포제 및 캡슐화된 발포제의 군

으로부터 선택된다.

[0087] 때때로 화학 발포제로 또한 지칭되는 비-캡슐화된 발포제는, 가열 동안 가스상 화합물, 예를 들어, 질소, 산화질소, 수소 또는 카르복사이드 다이옥사이드를 방출한다. 본 발명에 유용한 화학 발포제에는, 예를 들어, 아조비스아이소부티로니트릴, 아조다이카본아미드, 카르바지드, 하이드라지드, 수소화붕소 나트륨 또는 중탄산나트륨/시트르산에 기초한 비-아조 화학 발포제 및 다이니트로소펜타메틸렌테트라민이 포함된다. 하나 이상의 화학 발포제의 양은, 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.2 중량%와 2 중량% 사이에, 바람직하게는 0.5 중량%와 1.5 중량% 사이에 포함된다.

[0088] 캡슐화된 발포제는 중합체 열가소성 쉘 내에 캡슐화된 n-펜탄, 아이소-펜탄, 네오-펜탄, 부탄 및/또는 아이소-부탄과 같은 탄화수소 또는 예를 들어 트라이클로로플루오로메탄과 같은 액화 가스를 보통 포함한다. 가열 시에 액화 가스가 팽창하며, "마이크로-풍선(micro-balloon)"과 같은 열가소성 쉘을 확장시키거나 부풀린다. 전형적으로, 하나 이상의 캡슐화된 발포제의 양은, 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 유리하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%에, 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 1 중량% 내지 2 중량%에 포함될 수 있다. 열경화성 조성물에 유용한 캡슐화된 발포제는, 예를 들어, 피어스 앤드 스티븐스 케미칼 코포레이션(Pierce & Stevens Chemical Corp)으로부터 상표명 마이크로펄(Micropearl)TM로, 마츠모토(Matsumoto)로부터 상표명 마이크로스피어(Microsphere)TM로 또는 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 상표명 익스팬셀(Expance)TM로 구매가능하다.

[0089] 특정 태양에서, 하나 이상의 발포제의 양은, 구조 접착제 필름이 경화 반응의 활성화(개시) 온도 초과의 경화온도로 처리될 때, 그리고 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 측정될 때, 경화시 자유 팽창률(free expansion rate upon curing)이 50% 이하, 바람직하게는 40% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이하인 구조 접착제 조성물을 제공하도록 선택된다. 더욱 특히, 하나 이상의 발포제의 양은, 경화시 자유 팽창률이 10% 내지 40%, 바람직하게는 10% 내지 30%, 더욱 바람직하게는 15% 내지 25%인 구조 접착제 조성물을 제공하도록 선택된다.

[0090] 본 발명의 다른 태양은 본 명세서에 기재된 바와 같은 구조 접착제 조성물을 포함하는 내부식성 구조 접착제 필름이다.

[0091] 구조 접착제 필름을 사용하는 것은, 그러한 필름이 특히 고속 로봇 장비에 의한 자동화된 취급 및 적용을 위해 특히 적합할 수 있다는 점에서, 특히 산업 응용에서 사용자를 위한 몇 가지 이점을 제공한다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 구조 접착제 필름은, 예를 들어 자동차 산업에서 특별한 관심사인, 금속 플레이트들 사이에 조인트를 형성하는 공정의 효율적인 자동화를 가능하게 한다. 또한, 구조 접착제 필름은 심지어 적어도 부분적으로 오일로 덮인 금속 표면 상에서 양호한 T-박리 강도 및 중첩 전단 강도와 같은 양호한 접착 특성을 제공하며, 심지어 카터플라즈마 시험 후와 같이 노화된 상태에서 양호한 접착 특성을 나타낸다.

[0092] 본 발명에 따른 구조 접착제 필름은 다수의 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 다양한 성분들을 주위 조건 하에서 모굴 혼합기(Mogul mixer)와 같은 적합한 내부 혼합 용기에 첨가할 수 있다. 혼합 온도는 중요하지 않으며 제1 에폭시 성분과 제2 에폭시 성분 및 선택적인 강인화제 성분의 혼합은 전형적으로 80 내지 85°C의 온도에서 수행된다. 에폭시 경화제 성분 및 선택적인 발포제 성분이 첨가되는 경우에는, 온도가 바람직하게는 70°C 이하로 감소될 수 있다. 성분들이 균질한 혼합물을 형성할 때까지 혼합을 계속하고, 그 시점 후에 열경화성 구조 접착제 조성물을 혼합기로부터 빼낸다. 대안적으로, 적합한 압출기에서 조합함으로써 혼합을 계속 수행할 수 있다.

[0093] 그의 탁월한 가공성으로 인해, 열경화성 조성물은 압출기 또는 고온 용융 코팅기, 또는 캘란더(calander)와 같은 통상적인 적용 장비에 의해 필름으로 가공될 수 있다. 열경화성 조성물은 자립형 필름(self-supporting film)으로서 가공될 수 있거나, 또는 대안적으로, 예를 들어, 실리콘 처리된 라이너와 같은 적합한 라이너 상에 코팅/라미네이팅될 수 있다. 본 발명의 구조 접착제 필름은, 예를 들어, 금속(예를 들어, Al, Al 합금, 티타늄 또는 스테인리스 강) 또는, 예를 들어, 유리, 봉소, 탄소, 케블라(Kevlar) 섬유, 에폭시, 폐놀, 시아네이트에스테르 및 폴리에스테르 매트릭스를 포함하는 기타 기재와 같은 다양한 기재에 적용될 수 있다.

[0094] 본 발명에 따른 구조 접착제 필름은 전형적으로 연질 순응성 필름(soft conformable film)이며, 실온에서 접착성일 수 있거나 접착성이 아닐 수 있다. 경화 전에, 구조 접착제 필름은 바람직하게는 변형 가능(deformable)하고 드레이프 가능(drapable)하여, 곡면에 적용될 수 있고 임의의 2차원 형상을 취할 수 있다. 구조 접착제 필름 재료의 두께는 매우 다양할 수 있다. 유용한 두께는 약 0.05 mm 내지 25 mm의 범위인 것으로 밝혀졌다. 금속 패널들의 전형적인 접합을 위해서, 두께는 0.1 내지 5 mm, 예를 들어, 0.1 내지 3 mm, 또는 0.3 내지 1 mm

의 범위일 수 있다.

[0095] 구조 접착제 필름은 필름 재료의 롤, 테이프, 즉, 폭이 좁은 긴 재료의 롤, 또는 최종 용도를 위해 요구되는 치수 또는 형상으로 절단된 시트들의 스택(stack)의 형태로 패키징될 수 있다. 접착제 필름이 접착성인 경우, 인접한 시트들 또는 롤의 랩(wrap)들 사이에 이형 라이너가 끼워 넣어질 수 있다. 본 발명과 관련하여, 구조 접착제 필름이 필름 재료의 롤의 형태로 패키징되는 경우, 놀랍게도 필름 재료의 상응하는 롤은 보관 시에 삼출(oozing) (즉, 필름의 롤 밖으로의 예폭시 수지의 확산)에 특히 저항성인 것으로 나타났다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 열가소성 수지에 포함된 긴 중합체 사슬이, 보관 시에 예폭시 수지를 구조 접착제 필름 내에 보유하는 데 관여하는 것으로 여겨진다. 특히, 본 발명의 구조 접착제 필름은, 100 m 초과, 바람직하게는 200 m 초과, 더욱 바람직하게는 300 m 초과, 더욱 더 바람직하게는 500 m 초과, 훨씬 더 바람직하게는 700 m 초과, 여전히 더욱 바람직하게는 800 m 초과의 길이를 가지며 전형적으로 5 mm와 40 mm 사이에, 특히 10 mm와 30 mm 사이에, 더욱 특히 10 mm와 20 mm 사이에 포함되는 폭을 갖는 필름 재료의 롤의 형태로 패키징될 때 여전히 삼출-저항성이다.

[0096] 본 발명의 구조 접착제 필름은 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 접착제 필름은 또한 망(netting) 또는 캐리어 층을 포함할 수 있다. 적합한 망 또는 캐리어 층에는 중합체 재료의 개방형 클로스(cloth) 또는 천(fabric)이 포함된다. 캐리어 층은 바람직하게는 면, 유리, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리비스코스, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 금속 및 이들의 임의의 조합 및 혼합물을 포함한다 일반적으로, 망은 연질일 것이며 신장가능할 수 있다. 특정 예에는 열 경화되고 연질이며 신축성있는 개방형 나일론 편물 클로스가 포함된다. 망은 두께가 1 내지 15 g/m², 예를 들어 5 내지 12 g/m²일 수 있다. 유용한 재료에는 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능한 3M™ 스카치-웰드(Scotch-Weld)™ 3336이 포함된다. 구조 접착제 필름은 또한 스크림(scrim)과 같은 개방형 부직 층을 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 구조 접착제 필름은, 미경화 상태에서의, 형태 안정성, 가요성, 견고성, 취급 특성, 자동화된 취급 및 적용에 대한 적합성, 온수에 대한 워시-아웃 저항성(wash-out resistance); 경화 후의, 우수한 접합 및 실링 성능, 높은 기계적 강도, 수분 차단(water barrier) 특성, 캡 충전 특성, 제어된 팽창 거동, 및 매끄러운 마무리로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 이점을 제공하기에 적합하다.

[0098] 상기로부터 명백한 바와 같이, 구조 접착제 필름은 또한 오직 본 명세서에 기재된 바와 같은 구조 접착제 조성물만으로 이루어질 수 있다. 따라서, 조성물과 관련하여 기재된 바와 같은 이점 및 효과가 또한 필름에 적용될 수 있으며 그 반대로 성립한다.

[0099] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물 및 구조 접착제 필름은, 바람직하게는 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강기재 상에서, 바람직하게는 -40°C에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 제공한다.

[0100] 유사하게, 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물 및 구조 접착제 필름은, 바람직하게는 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강기재 상에서, 바람직하게는 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공한다.

[0101] 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물 및 구조 접착제 필름은, 바람직하게는 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강기재 상에서, 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 더욱 더 바람직하게는 15% 이하의 카타플라즈마 조건 후 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도의 감소를 제공하는 것이 또한 바람직하다.

[0102] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 부품의 접합 방법을 제공하며, 이 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0103] i. 제1 부품 및 제2 부품을 제공하는 단계;

[0104] ii. 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면에 본 명세서에 기재된 바와 같은 구조 접착제 조성물 또는 구조 접착제 필름을 제공하는 단계,

[0105] iii. 예폭시 경화제의 활성화 온도보다 낮은 활성화 온도 미만의 온도에서 제1 부품과 제2 부품을 접착시켜, 제1 부품과 제2 부품 사이에 조인트를 형성하고, 바람직하게는 제1 부품과 제2 부품 사이에 금속 조인트를 형성하는 단계, 및

[0106] 예폭시 경화제의 활성화 온도보다 높은 온도에서 조인트를 가열하여, 열경화성 조성물을 열경화시키는 단계.

[0107] 바람직한 실시 형태에서, 제1 부품의 재료는 제2 부품의 재료와 동일하다. 다른 바람직한 실시 형태에서, 제1

부품의 재료는 제2 부품의 재료와 상이하다. 바람직하게는, 제1 및/또는 제2 부품의 재료는 금속, 탄소, 중합체 재료, 복합 재료, 목재 및 유리로부터 선택된다.

[0108] 바람직하게는, 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 금속, 바람직하게는 금속 패널을 포함한다. 금속은 바람직하게는 강, 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강, 크롬 도금 강, 티타늄, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 및 이들의 합금, 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 산업 공정에서의 적용과 관련하여, 특히 자동차 산업에서, 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면의 적어도 일부가 오일로 덮여 있다.

[0109] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 금속 부품의 접합 방법에 관한 것이며, 이 방법은

[0110] a) 제1 금속 부품 및 제2 금속 부품을 제공하는 단계 - 여기서, 제1 금속 부품 및 제2 금속 부품 중 하나는 금속 패널을 포함함 -;

[0111] b) 상기에 기재된 바와 같은 구조 접착제 필름을 제공하는 단계;

[0112] c) 제1 금속 부품과 제2 금속 부품을 예폭시 경화제의 활성화 온도 미만의 온도에서 접착시켜 금속 조인트를 형성하는 단계;

[0113] d) 예폭시 경화제의 활성화 온도 초과의 온도에서 금속 조인트를 가열하여, 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물을 열경화시키는 단계를 포함한다.

[0114] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 금속 부품 조립체의 제조 방법에 관한 것이며, 이 방법은

[0115] a) 제1 금속 부품 및 제2 금속 부품을 제공하는 단계 - 여기서, 제1 금속 부품 및 제2 금속 부품 중 하나는 금속 패널을 포함함 -;

[0116] b) 전술한 청구항들 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름을 제공하는 단계;

[0117] c) 제1 금속 부품과 제2 금속 부품을 접착시켜 금속 조인트를 형성하는 단계; 및

[0118] d) 금속 조인트를 가열하여 구조 접착제 필름의 열경화성 조성물을 열경화시키는 단계를 포함한다.

[0119] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 태양에서, 금속 부품은, 소위 험형 구조 또는 험 플랜지를 형성하도록, 에지에서 함께 접합되는 자동차 패널이다.

[0120] 전형적으로, 차량 클로저 패널의 금속 패널들의 조인트는 제조 공정 초기에 형성되는데, 이때는, 종종 패널들이, 예를 들어 그리스 또는 오일로 오염된다. 본 방법과 관련하여 사용되는 구조 접착제 필름은 전형적으로 적절한 수준으로 금속 부품들 및 패널들의 접합을 가능하게 하면서, 또한 조인트에서 양호한 실링 특성을 제공함으로써 내부식성을 제공한다.

[0121] 추가로, 일반적으로 본 구조 접착제 필름은, 예를 들어, 오일로, 어느 정도 오염될 수 있는 금속 부품 및 패널에 적용될 수 있으며, 일반적으로 접착 시트를 적용하기 전에 부품 또는 패널의 세정이 필요하지 않을 것이다. 로봇 헤드와 같은 자동화된 장비를 통한 구조 접착제 필름의 적용이 또한 고려될 수 있다. 더욱이, 조인트의 추가적인 취급 동안 또는 예를 들어, 페인팅과 같은 제조 단계 동안, 그리고 열경화 및 최종 및 영구 접합의 형성 전에, 클램핑할 필요 없이 금속 부품들이 함께 유지될 수 있기에 충분한 강도의 초기 접착 접합이 형성될 수 있다.

[0122] 최종 접착 접합은 유리하게는 양호한 내충돌성(crash resistance)을 가지며, 바람직하게는 양호한 파단 신율을 가질 수 있어서, 조인트에서 생성될 수 있는 응력이 접합의 파괴를 야기하지 않고 흡착될 수 있다. 게다가, 본 발명에 따른 구조 접착제 필름은 위시-아웃에 대해 충분히 저항성이 있으며, 따라서, 접착 시트에 의해 함께 접합된 금속 부품들은, 예를 들어, 페인팅 전에 필요할 수 있는, 세척 작업을 거칠 수 있다.

[0123] 또 다른 태양에서, 본 발명은 부품 조립체를 제공하며, 이 부품 조립체는

[0124] (I) 제1 부품과 제2 부품, 및

[0125] (II) 열경화된 구조 접착제 필름 - 여기서, 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 단부 근처의 제1 부분 및 제1 단부 반대편의 제2 단부 근처의 제2 부분을 가짐 - 을 포함하며;

[0126] 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 부품과 제2 부품 사이에 제공되며 제1 부품과 제2 부품을 함께 접착시키고, 열경화된 구조 접착제 필름은 본 발명에 따른 열경화성 구조 접착제 조성물 또는 구조 접착제 필름의 열경화에 의해 얻어진다.

- [0127] 바람직하게는, 부품 조립체는 본 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어질 수 있다. 따라서, 본 방법에 대해 기재된 바와 같은 상기 재료 및 응용 및 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시 형태가 본 명세서에 기재된 바와 같은 부품 조립체에 또한 적용된다.
- [0128] 게다가, 본 발명에 따른 구조 접착제 조성물 및 구조 접착제 필름은 심지어 기름기 있는 기재 상에서의 높은 접착 성능, 및 높은 내부식성과 같은 바람직한 특성을 나타내기 때문에, 다양한 산업 응용에서 부품들을 접합하는데 사용하기에 뛰어나게 적합하다. 따라서, 본 발명은 산업 응용에서, 바람직하게는 바디-인-화이트 공정에서 부품들을 접합하기 위한, 본 명세서에 기재된 바와 같은 구조 접착제 조성물 또는 구조 접착제 필름의 용도를 제공한다. 용도는, 열경화된 구조 접착제 필름이 -40°C에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 나타내는 접합된 금속 부품 조립체를 제조하는 것을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0129] 예시적인 실시 형태
- [0130] 다음의 번호 매겨진 예시적 실시 형태는 본 발명을 예시하기 위한 것이다:
- [0131] 1.
- [0132] (a) 에폭시 화합물;
- [0133] (b) 열가소성 화합물;
- [0134] (c) 에폭시 경화제;
- [0135] (d) 물을 흡수할 수 있는 적어도 하나의 광물 충전제
- [0136] 를 포함하는, 열경화성 구조 접착제 조성물.
- [0137] 2. 적어도 하나의 광물 충전제 (d)는 물과 화학적으로 반응할 수 있는, 실시 형태 1에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0138] 3. 광물 충전제 (d)는 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O, Na₂O, SrO, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0139] 4. 적어도 하나의 광물 충전제 (d)는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O 및/또는 Na₂O이고, 바람직하게는 MgO, CaO, BaO, K₂O, Li₂O, Na₂O 및 SiO₂를 포함하는 블렌드이고, 더욱 바람직하게는 MgO, CaO 및 SiO₂, 금속 실리케이트, 카르보네이트, 실리케이트, 수화 실리케이트 (활석), 보레이트, 산화물, 수산화물, 셀페이트 티타네이트, 지르코네이트를 포함하는 블렌드이고, 더욱 더 바람직하게는 CaO 및 SiO₂를 포함하는 블렌드인, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0140] 5. SiO₂는 건식 실리카, 용융 실리카, 실리카 젤, 및 석영으로부터 선택되고, 바람직하게는 건식 실리카 및 용융 실리카로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 용융 실리카인, 실시 형태 4에 따른 구조 접착제.
- [0141] 6. (e) 적어도 하나의 에폭시 모이어티 및 적어도 하나의 선형 또는 분지형 알킬 기를 포함하는 적어도 하나의 성분을 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0142] 7. 카본 블랙, 흑연, 광물 탄소원, 유리 비드, 유리 칩, 금속 칩, 금속 플레이크, 바람직하게는 흑연, 유리 비드, 유리 칩, 더욱 바람직하게는 흑연, 더욱 더 바람직하게는 흑연 플레이크, 유리 베블, 유기 및 무기 섬유, 안료, 난연제, 유기인 화합물, 화학 및/또는 물리 발포제의 목록으로부터 선택되는 추가 충전제 (f)를 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0143] 8. 추가 충전제 (f)를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량%의 양으로, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 7 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1.0 내지 5 중량%의 양으로 포함하는, 실시 형태 7에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0144] 9. 추가 충전제 (f)는 흑연, 바람직하게는 열 팽창성 흑연, 더욱 바람직하게는 열 팽창성 흑연 플레이크를 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0145] 10. 추가 충전제 (f)는 입자 크기가 30 μm 내지 200 μm의 범위이고/하거나 종횡비가 1:2.5 이상, 바람직하게

는 1:1.25 내지 1:20의 범위, 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:7의 범위인, 실시 형태 9에 따른 구조 접착제.

[0146] 11. 적어도 하나의 성분 (e)를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 1.5 내지 10 중량%, 더욱 더 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 7 중량%의 양으로 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0147] 12. 적어도 하나의 광물 충전제 (d)를 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 30 중량%의 양으로 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0148] 13. 광물 충전제 성분 (d)으로서 실리카, 바람직하게는 용융 실리카를, 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 20 중량%의 양으로 포함하고, 산화칼슘을 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 14 중량%의 양으로 포함하는, 실시 형태 12에 따른 구조 접착제 조성물.

[0149] 14. 에폭시 화합물 (a) 에폭시 화합물은 250 g/당량 미만, 바람직하게는 230 g/당량 미만, 더욱 바람직하게는 220 g/당량 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0150] 15. 열가소성 수지는 연화점이 30°C 내지 140°C의 범위인, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0151] 16. 에폭시 화합물과 열가소성 수지의 중량비는 0.5와 4 사이에, 바람직하게는 1과 3 사이에, 더욱 바람직하게는 1.5와 2.5 사이에 포함되는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0152] 17.

[0153] a. 바람직하게는 250 g/당량 미만, 바람직하게는 230 g/당량 미만, 더욱 바람직하게는 220 g/당량 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 g/당량 미만의 평균 에폭시 당량을 갖는, 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 38 내지 50 중량%의 에폭시 화합물;

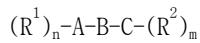
[0154] b. 바람직하게는 60°C 내지 140°C의 범위의 연화점을 갖는, 7 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 24 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 24 중량%의 열가소성 화합물;

[0155] c. 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량%의 에폭시 경화제;

[0156] d. 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 30 중량%의 광물 충전제를 포함하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.

[0157] 18. 적어도 하나의 성분 (e)는 하기 화학식 I에 따른 화합물인, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물:

[0158] [화학식 I]



[0160] [상기 식에서,

[0161] R^1 은 선형 또는 분지형 알킬이고,

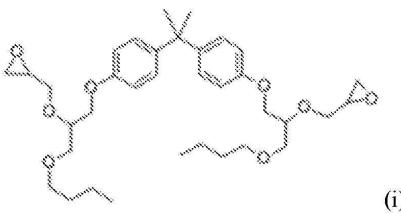
[0162] R^2 는 에폭시 모이어티이고,

[0163] A, B, C는 상이하거나 동일하고, 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시, 카르복시이며, 선택적으로 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알켄, 알킨, 페닐, 페녹시 및 카르복시로 치환되고;

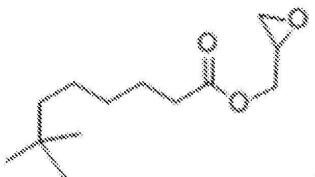
[0164] n은 1, 2, 또는 2이고;

[0165] m은 1, 2 또는 3임].

- [0166] 19. 적어도 하나의 성분 (e)는 글리시딜 에테르인, 실시 형태 18에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0167] 20. 적어도 하나의 성분 (e)는 하기 성분들로부터 선택되는, 실시 형태 18 또는 실시 형태 19에 따른 구조 접착제 조성물:

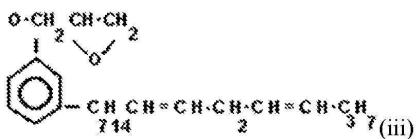


(i)



(ii)

[0168]



[0169]

및 이들의 혼합물 및 유도체.

- [0170] 21. -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C 에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 제공하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0171] 22. 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강 기재 상에서, -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C 에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 제공하는, 실시 형태 21에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0172] 23. 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0173] 24. 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강 기재 상에서, 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공하는, 실시 형태 23에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0174] 25. 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 더욱 더 바람직하게는 15% 이하의 카타플라즈마 조건 후 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도의 감소를 제공하는, 전술한 실시 형태 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0175] 26. 기재는 강을 포함하고, 더욱 바람직하게는 HD 및/또는 ELO 강을 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 HD 강을 포함하는, 실시 형태 25에 따른 구조 접착제 조성물.
- [0176] 27. 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물을 포함하는, 내부식성 구조 접착제 필름.
- [0177] 28. 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성물로 이루어지는, 실시 형태 27에 따른 구조 접착제 필름.
- [0178] 29. -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C 에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 제공하는, 실시 형태 27 내지 실시 형태 28 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름.
- [0179] 30. 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강 기재 상에서, -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C 에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 제공하는, 실시 형태 29에 따른 구조 접착제 필름.

- [0181] 31. 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공하는, 실시 형태 27 내지 실시 형태 30 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름.
- [0182] 32. 적어도 부분적으로 오일로 덮인 강 기재 상에서, 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 T-박리 강도를 제공하는, 실시 형태 31에 따른 구조 접착제 필름.
- [0183] 33. 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 더욱 더 바람직하게는 15% 이하의 카타폴라즈마 조건 후 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도의 감소를 제공하는, 실시 형태 27 내지 실시 형태 32 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름.
- [0184] 34. 기재는 강을 포함하고, 더욱 바람직하게는 HD 및/또는 ELO 강을 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 HD 강을 포함하는, 실시 형태 33에 따른 구조 접착제 필름.
- [0185] 35. 바람직하게는 직조 천, 편직 천, 또는 부직 천으로부터 선택되는, 적어도 하나의 캐리어 층, 바람직하게는 다공성 캐리어 층을 추가로 포함하는, 실시 형태 27 내지 실시 형태 34 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름.
- [0186] 36. 캐리어 층은 면, 유리, 폴리에스테르, 폴리아미드 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리비스코스, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 금속 및 이들의 임의의 조합 또는 공중합체를 포함하는, 실시 형태 35에 따른 구조 접착제 필름.
- [0187] 37.
- [0188] i. 제1 부품 및 제2 부품을 제공하는 단계;
- [0189] ii. 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면에 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 조성을 또는 실시 형태 27 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름을 제공하는 단계,
- [0190] iii. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 낮은 활성화 온도 미만의 온도에서 제1 부품과 제2 부품을 접착시켜, 제1 부품과 제2 부품 사이에 조인트를 형성하고, 바람직하게는 제1 부품과 제2 부품 사이에 금속 조인트를 형성하는 단계, 및
- [0191] iv. 에폭시 경화제의 활성화 온도보다 높은 온도에서 조인트를 가열하여, 열경화성 조성을 열경화시키는 단계
- [0192] 를 포함하는, 부품의 접합 방법.
- [0193] 38. 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 금속을 포함하는, 실시 형태 37에 따른 방법.
- [0194] 39. 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 패널인, 실시 형태 37 또는 실시 형태 38에 따른 방법.
- [0195] 40. 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 금속 패널을 포함하는, 실시 형태 37 내지 실시 형태 39 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0196] 41. 제1 부품의 재료는 제2 부품의 재료와 동일한, 실시 형태 37 내지 실시 형태 40 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0197] 42. 제1 부품의 재료는 제2 부품의 재료와 상이한, 실시 형태 37 내지 실시 형태 41 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0198] 43. 제1 및/또는 제2 부품의 재료는 금속, 탄소, 중합체 재료, 복합 재료, 목재 및 유리로부터 선택되는, 실시 형태 37 내지 실시 형태 42 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0199] 44. 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나의 재료는 금속을 포함하지 않는, 실시 형태 37 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0200] 45. 금속은 강, 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강, 티타늄, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 및 이들의 합금, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 실시 형태 43에 따른 방법.
- [0201] 46. 제1 금속 부품의 금속은 제2 금속 부품의 금속과 구별되는, 실시 형태 37 내지 실시 형태 45 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0202] 47. 제1 금속 부품의 금속은 제2 금속 부품의 금속과 동일한, 실시 형태 37 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0203] 48. 제1 금속 부품의 금속은 강, 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강이고, 제2 금속 부품의 금속은 강,

바람직하게는 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 장인, 실시 형태 37 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 따른 방법.

- [0204] 49. 제1 금속 부품의 금속은 강, 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강이고, 제2 금속 부품의 금속은 알루미늄, 티타늄, 또는 알루미늄 또는 티타늄 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 합금인, 실시 형태 37 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0205] 50. 제1 부품 및/또는 제2 부품의 적어도 하나의 표면의 적어도 일부가 오일로 덮여 있는, 실시 형태 37 내지 실시 형태 49 중 어느 하나에 따른 방법.
- [0206] 51.
- [0207] (I) 제1 부품과 제2 부품, 및
- [0208] (II) 열경화된 구조 접착제 필름 - 여기서, 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 단부 근처의 제1 부분 및 제1 단부 반대편의 제2 단부 근처의 제2 부분을 가짐 - 을 포함하며;
- [0209] 열경화된 구조 접착제 필름은 제1 부품과 제2 부품 사이에 제공되며 제1 부품과 제2 부품을 함께 접착시키고, 열경화된 구조 접착제 필름은 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 따른 열경화성 조성물 또는 실시 형태 27 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 따른 구조 접착제 필름의 열경화에 의해 얻어지는, 부품 조립체.
- [0210] 52. 열경화된 구조 접착제 필름은 -40°C 에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C 에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C 에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 나타내는, 실시 형태 51에 따른 부품 조립체.
- [0211] 53. 열경화된 구조 접착제 필름은 165 N 이상, 바람직하게는 170 N 이상, 더욱 바람직하게는 175 N 이상의 ASTM D1876에 따른 t-박리 강도를 나타내는, 실시 형태 51 또는 실시 형태 52에 따른 부품 조립체.
- [0212] 54. 제1 및/또는 제2 부품의 재료는 금속, 탄소, 중합체 재료, 복합 재료, 목재 및 유리로부터 선택되는, 실시 형태 51 내지 실시 형태 53 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0213] 55. 제1 부품 및 제2 부품 중 적어도 하나는 패널인, 실시 형태 51 내지 실시 형태 54 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0214] 56. 제1 부품의 재료는 제2 부품의 재료와 동일한, 실시 형태 51 내지 실시 형태 55 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0215] 57. 제1 부품의 재료는 제2 부품의 재료와 상이한, 실시 형태 51 내지 실시 형태 55 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0216] 58. 금속은 강, 바람직하게는 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강, 티타늄, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 및 이들의 합금으로부터 선택되는, 실시 형태 51 내지 실시 형태 57 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0217] 59. 제1 금속 부품의 금속은 제2 금속 부품의 금속과 구별되는, 실시 형태 51 내지 실시 형태 58 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0218] 60. 제1 금속 부품의 금속은 제2 금속 부품의 금속과 동일한, 실시 형태 51 내지 실시 형태 58 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0219] 61. 제1 금속 부품의 금속은 강, 바람직하게는 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강이고, 제2 금속 부품의 금속은 강, 바람직하게는 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 장인, 실시 형태 51 내지 실시 형태 60 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0220] 62. 제1 금속 부품의 금속은 강, 바람직하게는 스테인리스 강, 아연 도금 강, 니켈 도금 강이고, 제2 금속 부품의 금속은 알루미늄, 티타늄, 또는 알루미늄 또는 티타늄 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 합금인, 실시 형태 51 내지 실시 형태 60 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0221] 63. 제1 부품의 재료는 금속이고 제2 부품의 재료는 복합 재료 또는 탄소인, 실시 형태 51 내지 실시 형태 58 중 어느 하나에 따른 부품 조립체.
- [0222] 64. 산업 응용에서, 바람직하게는 바디-인-하이트 공정에서 부품들을 접합하기 위한, 실시 형태 1 내지 실시 형태 26 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 열경화성 구조 접착제 조성물 또는 실시 형태 27 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 열경화성 구조 접착제 필름의 용도.

[0223] 65. 열경화된 구조 접착제 필름이 -40°C에서 21 MPa 이상 및/또는 23°C에서 17 MPa 이상 및/또는 80°C에서 11 이상의 DIN EN 1465에 따른 중첩 전단 강도를 나타내는 접합된 금속 부품 조립체를 제조하기 위한, 실시 형태 27 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 열경화성 구조 접착제 필름의 실시 형태 64에 정의된 바와 같은 열경화성 구조 접착제 조성물의 용도.

[0224] 실시예

[0225] 본 발명은 본 발명을 한정하고자 함이 없이 추가로 기재된다. 하기 실시예는 소정의 실시 형태를 예시하기 위하여 제공되나, 어떠한 방식으로든지 한정하고자 하는 것은 아니다. 이에 앞서, 재료 및 이들의 특성을 특성화하는 데 사용된 일부 시험 방법이 기재될 것이다.

[0226] 방법

[0227] DIN EN 1465 (2009년 공포)에 따른 중첩 전단 강도:

[0228] 하기의 치수 100 mm × 25mm × 0.8 mm를 갖고 3 g/m² 오일 (독일 소재의 푸호스 페트롤루프 아게(Fuchs Petrolub AG)로부터 구매가능한 PL 3802-39S)로 코팅된 용융 아연도금강 스트립 (독일 소재의 티센크루프 스틸(ThyssenKrupp Steel)로부터 DX 54D-Z100으로 구매가능함) 상에서, 10 mm/min의 크로스 헤드 속도로 작동하는 츠비크(Zwick) Z050 인장 시험기 (독일 울름 소재의 츠비크 게엠베하 운트 코. 카게.(Zwick GmbH & Co. KG)로부터 구매가능함)를 사용하여 DIN EN 1465에 따라 중첩 전단 강도를 결정한다. 중첩 전단 강도 시험 조립체의 제조를 위해, 시험할 예폭시 필름 (두께가 0.4 mm임)을 제1 강 스트립의 일 단부에 적용하고 제2 강 스트립으로 덮어, 10 mm의 중첩 조인트를 형성한다. 이어서, 2개의 바인더 클립(binder clip)을 사용하여 중첩 조인트를 함께 클램핑하고 시험 조립체를 160°C에서 20분의 최소 베이킹 사이클 및 200°C에서 45분의 최대 베이킹 사이클로 공기 순환 오븐에 넣어 둔다. 이로써, 3°C/분 램프(ramp)를 사용하여 시험 조립체를 가열 및 냉각한다. 이어서, 시험 전에 시험 조립체를 주위 조건 23 +/- 2°C 및 50 +/- % 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝한다. 중첩 전단 강도를 측정하기 위한 시험 온도는 -40°C로부터 실온으로, 그리고 최대 +80°C까지 변화되기 때문에, 츠비크 인장 시험기에서 시험하기 전에 시험 조립체를 환경 챔버 (독일 오버하우젠 소재의 알레스 시뮬라토렌(RS Simulatoren)으로부터 구매가능함)에 넣고, 중첩 전단 강도를 -40°C, 실온 (23°C +/- 2°C) 및 +80°C에서 측정한다. 3가지 상이한 시험 온도에서 각각의 실시예에 대해 3개의 샘플을 측정하였고 결과를 평균하고 MPa 단위로 보고한다.

[0229] ASTM 1876-08 (2008년 공포)에 따른 접착 박리 강도

[0230] 하기의 치수 15 0mm × 25 mm × 0.8 mm를 갖고 3 g/m² 오일 (독일 소재의 푸호스 페트롤루프 아게로부터 구매가능한 PL 3802-39s)로 코팅된 용융 아연도금강 스트립 (독일 소재의 티센크루프 스틸로부터 DX 54D-Z100으로 구매가능함) 상에서, 츠비크 Z050 인장 시험기 (독일 울름 소재의 츠비크 게엠베하 운트 코. 카게.로부터 구매가능함)를 사용하여 ASTM 1876에 따라 접착 박리 강도를 측정한다. 크로스 헤드 속도를 모든 측정에 대해 100 mm/min으로 설정하고 접착 박리 강도를 23°C +/- 2°C 및 상대 습도 50 +/- 5%에서 측정한다. 시험 조립체 제조를 위해 마스킹 테이프 (미국 소재의 쓰리엠으로부터 구매가능한, 스카치(Scotch)™ 2610 마스킹 테이프)를 제1 강 스트립에 적용한다. 이로써, 마스킹 테이프를 적용하여 접합 영역을 가시화한다. 접합 영역은 치수가 100 mm × 25 mm이다. 이어서, 시험할 실시예 재료를 마킹된 접합 영역에 적용하고 제1 강 스트립과 동일한 치수를 갖는 제2 강 스트립으로 덮는다. 그 후에, 2개의 스트립을 먼저 손으로 함께 누르고, 이어서, 시험 조립체를 제위치에 유지하기 위하여, 접합선을 따라 2개의 바인더 클립을 사용하여 함께 클램핑한다. 시험 조립체를 공기 순환 오븐 내에서 160°C에서 20분의 최소 베이킹 사이클 및 200°C에서 45분의 최대 베이킹 사이클로 경화시킨다. 이로써, 3°C/분 램프를 사용하여 시험 조립체를 가열 및 냉각한다. 이어서, 시험 전에 시험 조립체를 주위 조건 23 +/- 2°C 및 50 +/- 5% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝한다. 실시예 재료마다 3개의 접착 박리 강도 시험 조립체를 제조하고 시험 결과를 평균한다. 시험 결과는 N/25mm 단위로 보고한다.

[0231] 카타플라즈마 시험:

[0232] 중첩 전단 시험에 대해 상기에 기재된 바와 같은 시험 시편을 제조하고, 물에 적신 솜(cotton wool)으로 감싼 다음 폴리에틸렌 봉지에 기밀 밀봉하였다. 이어서, 이들 샘플을 70°C 및 100% 상대 습도에서 7일 동안 보관하였다. 감싼 것을 푼 후에, 시험 시편을 23°C에서 2시간 동안 보관한 후에, -28°C에서 2시간 동안 보관하였다. 표준 기후 하에서 후속 재컨디셔닝 후에, 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단 시험을 수행한다. 그 시험 결과를, 본 명세서에 기재된 바와 같은 카타플라즈마 조건을 거치지 않은 초기 표준 샘플과 비교하였다.

[0233]

재료:

재료	기능	설명
에피코트 828	에폭시 수지	대량적인 에폭시 당량이 184 내지 190 그램/당량인, 에피클로로하이드린과 비스페놀 A 의 고체 반응 생성물의 상표명. 모엔티브로로부터 구매 가능함.
에폰 828	에폭시 수지	ASTM D 1652 에 따른 대량적인 에폭시 당량이 185 내지 192 그램/당량인, 에피클로로하이드린과 비스페놀 A 의 고체 반응 생성물의 상표명. 페롤루션 코포먼스 프로덕츠로부터 구매 가능함.
D.E.R 671	에폭시 수지	ASTM D 1652 에 따른 대량적인 에폭시 당량이 475 내지 550 그램/당량인, 에피클로로하이드린과 비스페놀 A 의 고체 반응 생성물의 상표명. 다우 케미칼 컴퍼니로부터 구매 가능함.
에필록스 A50-02	에폭시 수지	ASTM D 1652 에 따른 대량적인 에폭시 당량이 450 내지 500 그램/당량인, 에피클로로하이드린과 비스페놀 A 의 고체 반응 생성물의 상표명. 로이나 하르체로부터 구매 가능함.
티오플라스틱(T hioplast) EPS 350	에폭시 수지	ASTM D 1652 에 따른 대량적인 에폭시 당량이 250 그램/당량인 에폭시화된 폴리설파이드의 상표명 아크로스 케미칼스(Akros Chemicals)로부터 구매 가능함.
PK-HP 200	열가소성 수지	페녹시 수지의 상표명. 인캡 코포레이션으로부터 구매 가능함.
PK-HH	열가소성 수지	페녹시 수지의 상표명. 인캡 코포레이션으로부터 구매 가능함.
에포딜(Epodil) 757	유동화 및 습윤제	사이클로헥산 다이메탄올의 글리시딜 에테르의 상표명. 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 구매 가능함.
파라로이드 2650J	강인화제	부타다이엔 고무에 기반한 코어-쉘 강인화제의 상표명. 다우로부터 구매 가능함.
아미큐어 CG1200	1차 경화제	에어 프로덕츠로부터 입수 가능한 2-시아노구아닌(다이시안다이아미드)의 상표명.
오미큐어 U52M	경화제 촉진제	미국 소재의 씨브라이씨 스페셜티 케미칼스로부터 입수 가능한 4,4-메틸렌 비스페닐 다이메틸 우레아의 상표명.
에포딜 757	반응성 희석제	에어 프로덕츠로부터 입수 가능한 글리시딜 에스테르의 상표명.
아랄다이트 PY 4122	반응성 희석제	헌츠맨 코포레이션(Huntsman Corp.)으로부터 입수 가능한 비스페놀 A 유형 에폭시 수지의 상표명.
카르돌라이트 울트라라이트 513	반응성 희석제	카르돌라이트 코포레이션(Cardolite Corp.)으로부터 입수 가능한 글리시딜 에테르의 상표명.
마이크로펄 F48D	물리 발포제	휘발성 탄화수소를 아크릴 공중합체로 캡슐화하여 생성되는 열팽창성 마이크로 캡슐의 상표명. 피어스 앤드 스티븐스 케미칼 코포레이션으로부터 구매 가능함.
민실 20	용융 실리카	미국 소재의 민코, 인크.로부터 구매 가능한 용융 실리카의 상표명.
에어로실 R202	실리카 충전제 /소수성화제	독일 소재의 데구사 아게(Degussa AG)로부터 구매 가능한, 폴리다이메틸실록산으로 후처리된 견식 실리카의 상표명.
유로셀(Eurocell) 140	미립자 충전제	독일 소재의 유로펄(Europel)로부터 구매 가능한 팽창 펄라이트의 상표명.
CaO WFK 수퍼(super) 40	물을 흡수하는 충전제	바이스파인칼크 오미야(Weissfeinkalk Omya)
글라스퍼렌(Glas perlen)	미립자 스페이서	코미넥스 미네랄말베르크, 케엠베하(Kominex Mineralmahlwerk, GmbH)로부터 구매 가능한 유리 비드(평균 입도 90 μm)의 상표명.

[0234]

실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1의 제조

[0235]

3000 rpm에서 교반하는 고속 혼합기 (하우스차일드 엔지니어링(Hauschild Engineering)으로부터의 DAC 150 FVZ 스피드믹서(Speedmixer))에서 표 1의 재료 목록으로부터의 성분들을 배합하여 본 발명의 에폭시계 조성물을 제조한다. 표 2에서, 모든 농도는 중량%로 주어져 있다.

[0236]

제1 단계에서, 에폭시 수지, 열가소성 페녹시 수지, 및 코어 쉘 강인화제를 2분 동안 함께 혼합하여, 표 2에 기술된 바와 같은 비를 갖는 마스터배치 제형을 수득한다. 이어서, 이 마스터배치를 약 1시간 동안 95°C의 온도에서 공기-구동 오븐에 넣어 둔다. 뜨거운 혼합물을 스피드믹서에서 3000 rpm에서 2분 동안 다시 교반하여 3가지 성분의 완전한 분산을 보장한다. 이어서, 혼합기 온도를 60°C로 감소시키고 2가지 경화제를 표 3에 기술된 바와 같은 추가 성분들과 함께 혼합물에 첨가한 후에, 진공 하에서 추가 2분 동안 혼합한다. 생성되는 혼합물은 균일한 주도를 갖는 페이스트이다. 나이프 코팅기를 사용하여, 혼합기를 0.4 mm의 두께를 갖는 필름으로 고온 코팅한다. 형성된 필름은 냉각 시에 연질이며 균질하다.

[0237]

[표 2]

마스터배치 (MB)의 조성.

원료	중량%
에폰 828	57.94
페녹시 수지	27.68
파라로이드 2650	14.38
총계	100.00

[0238]

[0240]

[표 3]

실시예 및 비교예의 조성. 비는 중량% 단위로 주어져 있음.

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
마스터배치 (MB)	68.14	66.23	68.61	68.61	68.61
티오플라스틱 EPS 350	22.12				
유리 비드	1.33	0.99			
아미큐어 CG 1200	2.65	1.99	2.06	2.06	2.06
오미큐어 U52M	1.33	0.99	1.03	1.03	1.03
에포닐 757		1.66	1.72	1.72	1.72
카르두라 E10P	4.42	3.31	3.43	0.00	0
아랄다이트 PY 4122				3.43	0
카르돌라이트 울트라라이트 513					3.43
용융 실리카		24.83	17.15	17.15	17.15
산화칼슘			4.29	4.29	4.29
흑연 플레이크	-		<u>1.72</u>	<u>1.72</u>	<u>1.72</u>
총계	100	100	100	100	100

[0241]

[표 4]

실시예 2의 중첩 전단 강도 (OLS) 및 파괴 모드.

-40 °C에서의 OLS	OLS [MPa]	파괴 모드
최소 베이킹	21.87	응집
최대 베이킹	22.23	응집
23 °C에서의 OLS		
최소 베이킹	18.00	응집
최대 베이킹	17.70	응집
80 °C에서의 OLS		
최소 베이킹	11.90	응집
최대 베이킹	14.27	응집

[0243]

[표 5]

실시예 2의 T-박리 및 파괴 모드.

-40 °C에서	T-박리 [N/25 mm]	파괴 모드
최소 베이킹	175.00	응집
최대 베이킹	221.00	응집
23°C에서		
최소 베이킹	172.33	응집
최대 베이킹	183.00	응집
80 °C에서		
최소 베이킹	11.90	응집
최대 베이킹	14.27	응집

[0245]

[표 6]

23 °C에서의 중첩 전단 강도 (OLS). 값은 MPa 단위로 주어져 있음.

	실시예 3	실시예 4	비교예 1
최소 베이킹	21.8	21.0	14.5
최대 베이킹	23.7	22.0	13.0

[0247]

[표 7]

23 °C에서의 T-박리. 값은 N/25 mm 단위로 주어져 있음.

	실시예 3	실시예 4	비교예 1
최소 베이킹	180	175	130
최대 베이킹	188	180	160

[0249]

[0250]

[표 8]

카타플라즈마 시험 전 및 후의 HD-HD 강 접합의 중첩 전단 강도 결과. 중첩 전단 강도의 감소는 폐센트 (%) 단위로 주어져 있음.

	비교예 1 초기 (최소)	비교예 1 노화됨 (최소)	비교예 1 초기 (최대)	비교예 1 노화됨 (최대)	실시예 3 초기 (최소)	실시예 3 노화됨 (최소)	실시예 3 초기 (최대)	실시예 3 노화됨 (최대)	실시예 4 초기 (최소)	실시예 4 노화됨 (최대)
OLS [MPa]	17.71	11.22	16.39	10.59	21.88	18.62	23.68	21.57	23.75	21.13
강도 감소 [%]				40.00		40.00		14.88	8.93	11.01

[0251]

[0252]

카타플라즈마 시험 전 및 후의 ELO-HD 강 접합의 중첩 전단 강도 결과. 중첩 전단 강도의 감소는 폐센트 (%) 단위로 주어져 있음.

	실시예 3 초기 (최소)	실시예 3 노화됨 (최소)	실시예 3 초기 (최대)	실시예 3 노화됨 (최대)	실시예 4 초기 (최소)	실시예 4 노화됨 (최소)	실시예 4 초기 (최대)	실시예 4 노화됨 (최대)	실시예 4 초기 (최소)	실시예 4 노화됨 (최대)
OLS [MPa]	19.21	14.48	19.15	16.92	19.05	14.17	19.06	16.24	23.75	21.13
강도 감소 [%]		24.63		11.62		14.88		14.80		11.01

[0253]