



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0028896
(43) 공개일자 2020년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) C09J 5/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7037130
(22) 출원일자(국제) 2018년06월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/037754
(87) 국제공개번호 WO 2018/232239
국제공개일자 2018년12월20일
(30) 우선권주장
62/520,075 2017년06월15일 미국(US)

(71) 출원인
디디피 스페셜티 일렉트로닉 머티리얼즈 유에스,
인크.
미국 19426 펜실베이니아, 칼리지빌, 아콜라 로드
400
(72) 발명자
스치매토로치, 스테판
스위스 호르겐 씨에이치-8810 바토벨스트라쎄 3
카더라스, 이로나
스위스 호르겐 씨에이치-8810 바토벨스트라쎄 3
(74) 대리인
남호현

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 소수성 변성 이소시아네이트 관능성 프리폴리머 함유 접착제를 함유하는 조성물

(57) 요약

이소시아네이트 관능성 프리폴리머 함유 2액형 접착제를 함유하는 경화성 조성물로서, 프리폴리머는 주쇄에 소수성 분절을 함유하고, 경화제 파트는 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물; 및 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하되, 저분자량 화합물 및 이러한 저분자량 화합물의 양은 완전 경화 후의 조성물의 23℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)에 대한 -35℃에서 측정된 탄성률의 비가 10 미만 되도록 선택되는, 조성물이 개시된다. 경화된 조성물은 일반적인 사용 온도에 걸쳐 더 높은 강성을 나타내며, 특히 고온에 노출될 경우, 개선된 가수분해 안정성을 나타낸다. 이러한 조성물을 이용하여 기재들을 서로 접합하는 방법이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/227 (2013.01)

C08G 18/3206 (2013.01)

C08G 18/42 (2013.01)

C08G 18/4841 (2013.01)

C08G 18/69 (2013.01)

C08G 18/698 (2013.01)

C08G 18/797 (2013.01)

C08G 18/798 (2013.01)

C09J 5/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 파트 및 제2 파트를 포함한 2개의 파트를 포함하는 조성물로서, 상기 제1 파트는

a) 이소시아네이트 관능기 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 하나 이상의 프리폴리머를 포함하되, 상기 소수성 분절의 잔기는, 상기 프리폴리머로 제조된 폴리우레탄이 약 -35°C 내지 약 85°C 의 온도 범위에서 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50% 상대 습도의 23°C 에서 7일 동안 경화시킨 후의 영률 대비 50% 상대 습도의 23°C 에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 영률의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내기에 충분한 양으로 존재하며;

상기 제2 파트는

b) 1개 초과와 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물; 및

c) 1개 초과와 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하되, 상기 저분자량 화합물 및 이러한 저분자량 화합물의 양은 완전 경화 후의 상기 조성물의 23°C 에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)에 대한 -35°C 에서 측정된 탄성률의 비가 10 미만이 되도록 선택되는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 소수성 분절은 상기 소수성 분절을 함유하는 폴리올로부터 유도되는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소수성 분절은 상기 소수성 분절을 함유하는 폴리올로부터 유도되고, 상기 폴리올은 호모폴리머 또는 코폴리머이고, 바람직하게 상기 호모폴리머는 하나 이상의 소수성 분절을 함유하고, 바람직하게 상기 코폴리머는 하나 이상의 소수성 분절 및 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소수성 분절은 직쇄 또는 분지쇄 C_{4-8} 알킬렌기 또는 소수성 에스테르기를 포함하고, 바람직하게 상기 소수성 분절은 직쇄 또는 분지쇄 부틸렌기 또는 폴리부타디엔 분절을 포함하고, 더 바람직하게 상기 소수성 분절은 폴리부타디엔, 부탄 디올, 부틸렌 옥사이드, 테트라하이드로퓨란, 및 소수성 폴리에스테르 디올로부터 유도되는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소수성 분절은 상기 프리폴리머의 약 4 중량% 내지 약 60 중량%를 차지하고, 바람직하게 상기 소수성 분절은 상기 프리폴리머의 약 5 중량% 내지 약 55 중량%를 차지하고, 훨씬 더 바람직하게 상기 소수성 분절은 상기 프리폴리머의 약 7 중량% 내지 약 50 중량%를 차지하는, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 소수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올 및 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올로부터 유도되고, 바람직하게 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 소수성 분절을 함유하는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 하나 이상의 폴리올, 및 선택적으로 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올로부터 유도되고, 더 바람직하게 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 소수성 분절을 함유하는 약 25 중량% 내지 약 55 중량%의 하나 이상의 폴리올, 및 선택적으로 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올로부터 유도되고, 훨씬 더 바람직하게 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 소수성 분절을 함유하는 약 35 중량% 내지 약 55 중량%의 하나 이상의 폴리올, 및 선택적으로 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올로부터 유도되는, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머의 주쇄는 하나 이상의 폴리올의 잔기를 함유하고, 이러한 폴리올의 약 20 중량% 내지 약 100 중량%는 소수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올이며 이러한 폴리올의 약 0 중량% 내지 약 80 중량%는 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올이고, 바람직하게 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머의 주쇄에서의 폴리올의 잔기는 소수성 분절을 함유하는 100 중량%의 하나 이상의 폴리올인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 주쇄에 소수성 분절을 함유하는 상기 하나 이상의 폴리올은 하나 이상의 폴리부타디엔 디올, 폴리부틸렌옥사이드 디올, 소수성 폴리에스테르 디올의 잔기를 포함하는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 상기 하나 이상의 저분자량 화합물은 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 C₄₋₈ 알킬렌 화합물(바람직하게는 C₄₋₅ 알킬렌 화합물, 더 바람직하게는 C₄ 알킬렌 화합물)을 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물 상의 상기 이소시아네이트 반응기는 하이드록실기를 포함하고, 바람직하게 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 상기 하나 이상의 저분자량 화합물은 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 12 중량% 이상의 양으로, 더 바람직하게는 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 6 중량% 내지 약 10 중량% 이상의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 이소시아네이트 관능기를 갖는 상기 하나 이상의 프리폴리머는 약 2.0 내지 약 3.0의 이소시아네이트 관능도, 바람직하게는 약 2.0 내지 약 2.7의 이소시아네이트 관능도, 더 바람직하게는 약 2.1 내지 약 2.7의 이소시아네이트 관능도를 갖는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 중량을 기준으로,

상기 제1 파트에

a) 이소시아네이트 관능기 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 상기 하나 이상의 프리폴리머; 및

상기 제2 파트에

b) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 약 25 중량% 내지 약 75 중량%의 상기 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물; 및

c) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 약 3 중량% 내지 약 12 중량%의 상기 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 중량을 기준으로,

상기 제1 파트에

a) 이소시아네이트 관능기 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 상기 하나 이상의 프리폴리머; 및

상기 제2 파트에

b) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 약 25 중량% 내지 약 75 중량%의 상기 하나 이상의 올리고머 또는

폴리머 화합물; 및

c) 1개 초과와 이소시아네이트 반응기를 갖는 약 6 중량% 내지 약 10 중량%의 상기 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 이소시아네이트 관능기와 이소시아네이트 반응기와의 반응에 촉매 작용을 하는 하나 이상의 촉매를 함유하되, 선택적으로 상기 하나 이상의 촉매는 잠복 촉매를 포함하고, 선택적으로 상기 하나 이상의 촉매는 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상 또는 약 0.1 중량% 이상, 및/또는 약 5.0 중량% 이하 또는 약 2.0 중량% 이하의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 하나의 파트 또는 두 파트 모두에 하나 이상의 충전제를 함유하고, 바람직하게는 하나의 파트 또는 두 파트 모두에 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 25 중량% 내지 약 75 중량%의 양으로 하나 이상의 충전제를 함유하는 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 85℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)이 약 35 MPa 이상, 바람직하게는 약 40 MPa 이상인 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

- i) 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 23℃와 85℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비가 약 10 이하, 바람직하게는 약 3 내지 약 7이고/이거나;
- ii) 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 -35℃와 23℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비가 약 10 이하, 바람직하게는 약 3 내지 약 7인 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 영률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 영률의 변화가 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 더 바람직하게는 15% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 12% 이하인 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제는 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖는, 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 33 이상, 바람직하게는 60 이상의 $\tan \delta$ 를 나타내는 조성물.

청구항 21

2개 이상의 기재를 서로 접합하는 방법으로서,

- i) 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 제1 파트와 제2 파트를 접촉시켜 혼합물을 형성하는 단계;
- ii) 상기 혼합물을 하나 이상의 기재와 접촉시키는 단계;
- iii) 상기 혼합물이 상기 기재 사이에 배치된 상태에서 상기 기재를 서로 접촉시키는 단계; 및
- iv) 상기 기재가 서로 접합되도록 상기 혼합물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 혼합물의 경화는 상기 기재 및/또는 상기 혼합물이 사이에 배치된 상기 기재를 고온에

노출시킴으로써 가속화되는, 방법.

청구항 23

- a) 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 조성물의 제1 파트와 제2 파트를 접촉시키고 혼합하여 균질 혼합물을 형성하는 단계;
- b) 상기 혼합물을 제1 기재에 도포하는 단계;
- c) 파트 a의 상기 혼합물이 상기 제1 기재와 제2 기재 사이에 배치된 상태에서 상기 제2 기재를 상기 제1 기재와 접촉시키는 단계(바람직하게 상기 기재들 중 적어도 하나는 섬유 강화 플라스틱 또는 코팅된 금속임); 및
- d) 상기 제1 기재와 상기 제2 기재가 접합되어 상기 기재들이 이동될 수 있도록 상기 혼합물이 부분적으로 충분히 경화되는 조건하에서 상기 혼합물의 일부를 열에 노출시키는 단계를 포함하되, 바람직하게 상기 열은 단계 d에서 적외선 가열에 의해 가해지는, 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, e) 상기 혼합물을 완전히 경화시키는 온도와 시간으로 상기 두 기재를 가열하여 상기 두 기재를 서로 접합하는 단계를 포함하되, 바람직하게 단계 d와 단계 e 사이의 시간 프레임은 약 24시간 이상인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 우선권 주장
- [0002] 본 출원은 2017년 6월 15일에 출원된 미국 가출원 62/520,075호의 우선권의 이익을 주장하며, 그 전체는 본원에 참조로 포함된다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 이소시아네이트 관능성 프리폴리머 함유 접착제를 함유하는 경화성 조성물로서, 프리폴리머는 주쇄(backbone)에 소수성 분절을 함유하는, 경화성 조성물에 관한 것이다. 경화된 조성물은 일반적인 사용 온도에 걸쳐 더 높은 강성을 나타내며, 특히 고온에 노출될 경우, 개선된 가수분해 안정성을 나타낸다. 이러한 조성물을 이용하여 기재들을 서로 접합하는 방법이 또한 개시된다.

배경 기술

- [0005] 이소시아네이트 관능성 성분을 갖는 조성물은 접착제, 성형품, 및 발포체와 같은 여러 유용한 제품에 사용된다. 이러한 조성물은 건설, 차량 제조, 전자 하위어셈블리와 장치의 조립, 장난감 등에 사용된다. 접착제는 기재들을 서로 접합하는 데 사용되며, 또한 적절한 가공 조건을 허용하고 많은 기재에 대해 양호한 접착력을 나타내기 때문에 널리 사용되어 왔다. 2액형 폴리이소시아네이트계 접착제는, 제1 파트에 이소시아네이트 관능성 프리폴리머 및 제2 파트에 경화제 및 경화제와 이소시아네이트기와의 반응을 위한 촉매를 포함한다. 경화제는 평균 1개 초과와 활성 수소 원자, 예를 들어 아민 또는 하이드록실 모이어티를 갖는 화합물이다. 2액형 접착제는 부품들을 서로 접합하거나 다른 구조물에 접합(예를 들어 트림 부품을 차량에 접합하거나 교체용 창을 차량에 접합)하는 데 흔히 사용된다. 이들 시스템은 차량을 포함한 어셈블리의 구조 부품들을 서로 접합하기 위해 점점 더 많이 사용되고 있다. 이러한 접착제 시스템의 예는 US 2016/068724(WO2014/184264); US 2016/0053147(WO2014/184270) 및 US 2015/159064(WO2014/029891)에 개시된 것들을 포함하며, 이들 출원은 모두 그 전체가 본원에 참조로 포함된다. 접착제는 2개의 파트가 접촉하면 경화되기 시작한다. 2액형 접착제는 1액형 접착제보다 훨씬 빠르게 경화되는 장점이 있다.
- [0006] 2액형 접착제는, 경화된 접착제가 넓은 범위의 온도(예를 들어 -35℃ 내지 85℃) 및 고온의 습한 환경에 노출되는 자동차에서와 같은 여러 분야에 사용된다. 많은 2액형 접착제는 언급된 범위에서 더 높은 온도에 노출될 경우, 영률로 측정되는 강성의 급격한 감소를 나타낸다. 또한, 이러한 많은 접착제는 고온에서 습기에 노출될 경우, 물성의 상당한 손실을 나타낸다. 많은 분야에서, 경화된 접착제는 상당한 에너지의 흡수 및/또는 전달을 필요로 하고, 접합된 기재 간의 접착력을 계속 유지할 필요가 있다.

[0007] 양호한 압분체 강도와 빠른 경화 속도를 나타내며 접착제 시스템의 도포 직후 기재가 처리될 수 있고, 고온에 노출시 강성의 감소가 적고, 고온에서 습기에 노출될 경우 물성 저하에 대한 저항성을 나타내고, 우수한 에너지 흡수 특성을 나타내는 접착제 시스템이 필요하다.

발명의 내용

[0008] 2개의 파트를 포함하는 조성물로서, 제1 파트는 a) 이소시아네이트 관능기(functional group) 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 하나 이상의 프리폴리머를 포함하되, 소수성 분절의 잔기는, 프리폴리머로 제조된 폴리우레탄이 약 -35℃ 내지 약 85℃의 온도 범위에서 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률) 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포(Cataplasm) 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내기에 충분한 양으로 존재하며; 제2 파트는 b) 1개 초과 이소시아네이트 반응기(reactive group)를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물; 및 c) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하되, 저분자량 화합물 및 이러한 저분자량 화합물의 양은 완전 경화 후의 조성물의 23℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)에 대한 -35℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비가 10 미만이 되도록 선택되는, 조성물이 개시된다. 소수성 분절은 소수성 분절을 함유하는 폴리올로부터 유도될 수 있다. 소수성 분절은 폴리에스테르 디올, 직쇄 또는 분지쇄 부틸렌기, 또는 폴리부타디엔 분절로부터 유도된 소수성 에스테르 단위를 포함할 수 있다. 소수성 분절은 폴리부타디엔, 부탄 디올, 부틸렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 또는 소수성 에스테르로부터 유도될 수 있다. 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 소수성 분절을 함유하는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 하나 이상의 폴리올, 및 선택적으로 하나 이상의 친수성 분절을 함유하는 하나 이상의 폴리올로부터 유도될 수 있다. 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물은 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 C₄₋₈ 알킬렌 화합물을 포함할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 하나 이상의 프리폴리머는 약 2.0 내지 약 3.0의 이소시아네이트 관능도(functionality)를 가질 수 있다.

[0009] 2액형 조성물은 조성물의 중량을 기준으로, 제1 파트에 a) 이소시아네이트 관능기 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 하나 이상의 프리폴리머 약 5 중량% 내지 약 40 중량%; 및 제2 파트에 b) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물 약 20 중량% 내지 약 60 중량%; 및 c) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물 약 2 중량% 내지 약 15 중량%를 포함할 수 있다. 제1 파트는 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있고, 이러한 폴리이소시아네이트는 프리폴리머의 형태가 아닐 수 있다.

[0010] 2개 이상의 기재를 서로 접합하는 방법으로서, i) 본원에 개시된 조성물의 제1 파트와 제2 파트를 접촉시키는 단계; ii) 단계 i)의 혼합물을 하나 이상의 기재와 접촉시키는 단계; iii) 단계 i)의 혼합물이 기재 사이에 배치된 상태에서 기재를 서로 접촉시키는 단계; 및 iv) 기재가 서로 접합되도록 단계 i)의 혼합물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법이 개시된다. 단계 i)의 혼합물의 경화는 단계 i)의 혼합물이 사이에 배치된 기재를 고온에 노출시킴으로써 가속화될 수 있다.

[0011] a) 본원에 개시된 조성물의 제1 파트와 제2 파트를 접촉시키고 혼합하여 균질 혼합물을 형성하는 단계; b) 혼합물을 제1 기재에 도포하는 단계; c) 파트 a의 혼합물이 제1 기재와 제2 기재 사이에 배치된 상태에서 제2 기재를 제1 기재와 접촉시키는 단계; 및 d) 제1 기재와 제2 기재가 접합되어 기재들이 이동될 수 있도록 혼합물이 부분적으로 충분히 경화되는 조건하에서 혼합물의 일부를 열에 노출시키는 단계를 포함하는 방법이 개시된다. 이 방법은 e) 혼합물을 완전히 경화시키는 온도와 시간으로 두 기재를 가열하여 두 기재를 서로 접합하는 단계를 포함할 수 있다. 열은 단계 d)에서 적외선 가열에 의해 가해질 수 있다. 단계 d)와 단계 e) 사이의 시간 프레임은 약 24시간 이상일 수 있다.

[0012] 조성물은 이소시아네이트 관능성 성분을 함유하는 경화성 조성물의 임의의 알려진 용도, 예컨대 코팅, 접착제, 개방 기포형 및 독립 기포형 발포제, 성형품 등에 유용하다. 경화성 조성물은 기재를 서로 접합하기 위한 접착제로서 사용될 수 있다. 다양한 동종 및 이종, 다공질 및 비다공질 기재, 예를 들어 플라스틱, 유리, 나무, 세라믹, 금속, 코팅된 기재 등이 조성물을 사용해 서로 접합될 수 있다. 조성물은 섬유 강화 플라스틱 또는 코팅된 금속 기재를 접합하는 데 유용하다. 개시된 조성물은 고온에서 양호한 강성, 예를 들어 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 85℃에서 측정시 약 35 MPa 이상 또는 약 40 MPa 이상의 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)을 나타낸다. 개시된 조성물은 예상되는 사용 온도의 범위, 예컨대 -35℃ 내지 85℃에 걸쳐 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)로 측정시 양호한 강성 유지능을 나타낸다. 조성물은 23℃

및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 23℃와 85℃에서 측정시 약 10 이하, 또는 약 3 내지 7의 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비를 나타낼 수 있다. 조성물은 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 경화시킨 후 -35℃와 23℃에서 측정시 약 10 이하, 또는 약 3 내지 7의 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비를 나타낼 수 있다. 개시된 조성물은 우수한 가수분해 안정성을 나타낸다. 이는 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화를 측정함으로써 나타나며, 그 차이는 25% 이하, 20% 이하, 15% 이하, 또는 12% 이하이다. 조성물은 -30℃ 이하, 바람직하게는 -35℃ 이하의 유리 전이 온도를 나타내며, 이는 일반적인 사용 온도의 하한 이하이다. 조성물은 $\tan \delta$ 로 측정시 우수한 에너지 흡수율을 나타내며, 예를 들어 33 이상 또는 60 이상의 $\tan \delta$ 를 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 특허 출원 및 공개를 포함한 모든 문헌 및 참고문헌의 개시는 모든 목적을 위해 참조로 포함된다. 다음의 청구 범위는 또한 본 명세서에 참조로 포함된다.
- [0014] 본원에 사용된 "하나 이상"은 언급된 성분 중 적어도 하나, 또는 1개 초과 성분 존재함을 의미한다. 공칭 관능도는 이론적 관능도를 의미하고, 이는 사용된 구성요소의 화학양론으로부터 계산될 수 있다. 실제 관능도는 원재료의 결함, 반응물의 불완전한 전환, 및 부산물의 형성으로 인해 다르다. 이소시아네이트 함량은 이소시아네이트 성분의 총 중량을 기준으로 한 이소시아네이트 모이어티의 중량 백분율을 의미한다. 본원에 사용된 용어 "이소시아네이트 반응성 화합물"은 명목상 적어도 2개의 이소시아네이트 반응성 모이어티를 갖는 임의의 유기 화합물을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 활성 수소 함유 모이어티는, 분자 내의 위치 때문에, Wohler가 문헌[*Journal of the American Chemical Society*, Vol. 49, p. 3181 (1927)]에 기술한 제레비티노프(Zerewitinoff) 시험에 따라 유의미한 활성을 나타내는 수소 원자를 함유하는 모이어티를 의미한다. 이러한 활성 수소 모이어티의 예는 -COOH, -OH, -NH₂, -NH-, -CONH₂, -SH, 및 -CONH-이다. 예시적인 이소시아네이트 반응성 화합물(활성 수소 함유 화합물)은 폴리올, 폴리아민, 폴리머캡탄, 및 폴리산; 또는 폴리올을 포함한다. 방향족 이소시아네이트기는 방향족 탄소 원자에 공유 결합된 이소시아네이트기를 의미한다. 지방족 이소시아네이트기는 지방족 탄소 원자에 공유 결합된 이소시아네이트기를 의미한다.
- [0015] 제1 파트에 이소시아네이트 관능기 및 주쇄에 소수성 분절의 잔기를 갖는 하나 이상의 프리폴리머를 포함하되, 소수성 분절의 잔기는, 프리폴리머로 제조된 폴리우레탄이 약 -35℃ 내지 약 85℃의 온도 범위에서 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내기에 충분한 양으로 존재하며, 제2 파트에 b) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 폴리머 화합물; 및 c) 1개 초과 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물을 포함하되, 저분자량 화합물 및 이러한 저분자량 화합물의 양은 완전 경화 후의 조성물의 23℃에서 측정된 탄성률에 대한 -35℃에서 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 비가 10 미만인 되도록 선택되는, 2액형 조성물이 개시된다. 조성물은 경화 가능한 이소시아네이트 관능성 성분을 함유하는 반응성 시스템이다. 본원에서 반응성이란 경화성 조성물(예를 들어, 접착제)이, 일단 경화되면 비가역적으로 굳어지는 폴리머 매트릭스를 형성하도록 반응하는 성분을 함유한다는 것을 의미한다. 경화성 시스템은, 접착제로서 유용할 수 있는 2액형 시스템이다. 2개의 파트는 서로 반응성이 있으며 접촉하면 경화된다. 통상적으로 수지측 또는 A측이라고 하는, 조성물의 한 파트는 이소시아네이트 관능기를 함유하는 하나 이상의 프리폴리머를 포함하거나 함유한다. 일반적으로 경화제 또는 B측으로 알려진 다른 한 성분은 이소시아네이트 모이어티와 반응성이 있는 평균 1개 초과 기를 갖는 하나 이상의 화합물, 올리고머 또는 프리폴리머를 포함하거나 함유하는 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 성분을 포함한다. 평균 1개 이상의 이소시아네이트 반응기를 갖는 화합물은 당업계에 알려진 2관능성 사슬 연장제 또는 다관능성 가교제 또는 이들의 혼합물과 같은 화합물, 프리폴리머, 단쇄 화합물일 수 있다. 본원에 기재된 바와 같은 촉매가 경화제측에 사용될 수 있다. 반응 생성물은 특정 기제를 서로 접합하는 것과 같은 원하는 기능을 수행할 수 있는 경화물이다.
- [0016] 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머는 분자당 평균 1개 초과 이소시아네이트 관능기를 갖는 하나 이상의 화합물을 함유한다. 이소시아네이트 관능성 화합물은 평균 1개 초과 이소시아네이트 모이어티를 함유하는 임의의 화합물일 수 있다. 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 평균 1개 초과 이소시아네이트기, 또는 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 모노머 또는 올리고머이다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 이소시아네이트 프리폴리머는, 제조된 프리폴리머가 분자당 평균 1개 초과 이소시아네이트기를 갖도록 하는 조건하에서, 이소시

아네이트 관능성 화합물을 하이드록실, 아민, 티올, 카복실 등과 같은 평균 1개 초과와 이소시아네이트 반응성 관능기를 갖는 하나 이상의 화합물과 반응시켜 제조된 임의의 프리폴리머일 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머는 경화 조건에 노출시 경화된 성분을 형성하기에 충분한 양으로 경화성 조성물에 존재한다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머는 이소시아네이트 반응성 화합물과 조합될 경우, -35℃ 내지 85℃의 온도에 장시간, 예컨대 10년 동안 노출되고, 최대 180℃의 온도에 최대 30분의 짧은 시간 동안 노출될 때 기재가 여전히 서로 결합되어 있는 방식으로 기재를 서로 접합할 수 있다.

[0017] 이소시아네이트 관능기를 함유하는 프리폴리머는 경화 조건에 노출시 경화된 성분을 형성하기에 충분한 양으로 경화성 조성물에 존재한다. 프리폴리머는 응집 강도와, 접촉재 용도에서 조성물에 접촉 특성을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는, 경화시 가교 폴리우레탄이 제조될 수 있을 정도로 충분한, 그리고 프리폴리머가 불안정할 정도로 높지 않은 평균 이소시아네이트 관능도를 갖는다. 프리폴리머는 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 분자당 평균 1개 초과와 이소시아네이트 반응기를 함유하는 하나 이상의 화합물과 반응시켜 제조된다. 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 이소시아네이트 반응성 화합물의 반응 생성물이며, 당량 기준으로 과량의 폴리이소시아네이트가 존재할 수 있다. 프리폴리머는 프리폴리머로 제조된 조성물에서, 예를 들어 60분 후, 허용 가능한 강도를 용이하게 하는 유리 이소시아네이트 함량을 가질 수 있다. 이소시아네이트 프리폴리머는 미반응 폴리이소시아네이트와의 혼합물로 사용될 수 있다. 이 혼합물은 과량의 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트 반응성 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다. 과량의 폴리이소시아네이트로 생성된 반응 생성물은 미반응 폴리이소시아네이트를 함유할 것이다. 생성된 반응 혼합물은 폴리이소시아네이트의 분리 없이 사용될 수 있다. 생성된 이소시아네이트 관능성 프리폴리머에 추가의 폴리이소시아네이트가 첨가될 수 있다. 이소시아네이트 관능성 성분을 모두 포함하는 제1 파트의 이소시아네이트 함량은 약 5 중량% 이상 또는 약 7 중량% 이상일 수 있다. 제1 파트의 이소시아네이트 함량은 약 32 중량% 이하, 약 25 중량% 이하, 또는 약 17 중량% 이하일 수 있다. 프리폴리머는 약 2.5 이하, 약 2.3 이하, 또는 약 2.1 이하의 다분산도를 나타낼 수 있다.

[0018] 이소시아네이트 관능성 프리폴리머를 제조하는 데 유용한 예시적인 폴리이소시아네이트는 임의의 지방족, 지환족, 방향성 지방족, 헤테로시클릭 또는 방향족 폴리이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 사용되는 폴리이소시아네이트는 약 2.0 이상의 평균 이소시아네이트 관능도 및 약 80 이상의 당량을 가질 수 있다. 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능도는 약 2.0 이상, 약 2.2 이상, 또는 약 2.4 이상일 수 있다. 사용되는 폴리이소시아네이트는 약 4.0 이하, 약 3.5 이하, 또는 약 3.0 이하의 평균 이소시아네이트 관능도를 가질 수 있다. 더 높은 관능도가 사용될 수 있지만, 이로 인해 과도한 가교가 일어나, 용이하게 처리하고 도포하기에 너무 점성이 큰 조성물이 생성될 수 있고, 경화된 조성물이 너무 약할 수 있다. 폴리이소시아네이트의 당량은 약 80 이상, 약 110 이상, 또는 약 120 이상일 수 있다. 폴리이소시아네이트의 당량은 약 900 이하, 약 700 이하, 또는 약 500 이하일 수 있다. 예시적인 지방족 폴리이소시아네이트는 본원에 참조로 포함된 Wu의 미국 특허 6,512,033호(3열, 3행 내지 49행)에 개시된 것들을 포함하고, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사-메틸렌 디이소시아네이트, 및 이들의 올리고머 또는 폴리머 유도체, 비스(4-이소시아네이트-시클로헥실)메탄, 및 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함한다. 지방족 이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이의 올리고머 및 폴리머 유도체일 수 있다. 지방족 이소시아네이트의 예는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 트라이머, 예컨대 Bayer에서 상표 및 명칭 DESMODUR N3300, DESMODUR N3400, DESMODUR N-100으로 입수 가능한 것들을 포함한다. 예시적인 방향족 폴리이소시아네이트는 본원에 참조로 포함된 Wu의 미국 특허 6,512,033호(3열, 3행 내지 49행)에 개시된 것들을 포함하고, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 및 이들의 폴리머 유도체를 포함한다. 방향족 이소시아네이트는 디페닐메탄 디이소시아네이트일 수 있다. 프리폴리머를 제조하는 데 사용되는 이소시아네이트 함유 화합물의 양은 본원에 논의된 바와 같은 원하는 물성, 적절한 유리 이소시아네이트 함량, 및 점도를 제공하는 양이다. 유용한 올리고머 방향족 폴리이소시아네이트는 The Dow Chemical Company에서 상표 PAPI 및 VORANATE로 입수 가능한 것들, 예컨대 VORANTE M220, PAPI 27, 및 PAPI 20 폴리머 이소시아네이트를 포함한다.

[0019] 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 주쇄에 소수성 분절을 갖는 하나 이상의 이소시아네이트 프리폴리머를 포함한다. 소수성 분절은, 본원에 개시된 바와 같은 사용 온도에 걸쳐 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내는 경화된 폴리우레탄 구조를 생성하는 분절이다. 소수성 분절은 폴리이소시아네이트를 소수성 분절을 함유하는 이소시아네이트 반응성 올리고머 및/또는 폴리머와 반응시킴으로써 이소시아네이트 프리폴리머에 혼입될 수 있다. 소수성 분절은, 본원에 개시된 바와 같은 사용 온도에 걸쳐 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50%

상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내는 경화된 폴리우레탄 구조를 생성하는 알킬렌, 알케닐렌, 또는 소수성 에스테르 분절을 포함할 수 있다. 알킬렌 또는 알케닐렌 분절은 직쇄 또는 분지쇄 분절일 수 있다. 분절은 알킬렌 또는 알케닐렌 단위를 함유하는 폴리머 또는 올리고머 분절을 포함할 수 있다. 분절은 서로 반응된 다수의 이러한 단위를 포함할 수 있거나, 헤테로원자 함유 관능기에 의해 연결될 수 있다. 헤테로원자 관능기는 에테르, 티오에테르, 아미노, 에스테르, 티오에스테르 등일 수 있다. 분절은 알킬렌기 사이의 에테르 결합을 함유할 수 있다. 분절은 C₄₋₈ 알킬렌기 또는 알케닐렌기, C₄₋₆ 알킬렌기 또는 알케닐렌기, 또는 C₄₋₅ 알킬렌기 또는 알케닐렌기에 기초할 수 있다. 분절은 C₄₋₆ 디엔, 예컨대 부타디엔, 이소프렌 등에 기초할 수 있다. 이러한 분절은 폴리디엔, 예를 들어 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔을 포함할 수 있다. 디엔은 공액 디엔일 수 있다. 소수성 분절은 부틸렌 옥사이드 단위 또는 폴리부타디엔 단위에 기초할 수 있다. 소수성 분절은 소수성 디에스테르에 기초할 수 있다. 소수성 에스테르는, 에스테르기 사이에 위치한 하이드로카빌렌기를 갖는 2개의 에스테르기를 갖는 화합물인 디하이드로카빌 디카복실레이트를 포함할 수 있다. 하나 이상의 디하이드로카빌 디카복실레이트는 방향족 디카복실레이트, 지방족 디카복실레이트, 및 지환족 디카복실레이트 중 하나 이상을 포함하거나, 또는 하이드로카빌기 중 하나가 지방족, 지환족, 또는 방향족이고 다른 하나가 다른 종류의 지방족, 지환족, 또는 방향족으로부터 선택되는 하나 이상의 디하이드로카빌 디카복실레이트일 수 있다. 하나 이상의 디하이드로카빌 디카복실레이트는 주쇄에 8 내지 14의 탄소수를 갖는 방향족 디카복실레이트, 주쇄에 1 내지 12의 탄소수를 갖는 지방족 디카복실레이트, 및 주쇄에 8 내지 12의 탄소수를 갖는 지환족 디카복실레이트 중 하나 이상을 포함한다. 하나 이상의 디하이드로카빌 디카복실레이트는 하나 이상의 말로네이트, 테레프탈레이트, 프탈레이트, 이소프탈레이트, 나프탈렌-2,6-디카복실레이트, 1,3-페닐렌디옥시 디아세테이트, 시클로헥산-디카복실레이트, 시클로헥산디아세테이트, 디페닐-4,4'-디카복실레이트, 석시네이트, 글루타레이트, 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 소수성 분절은 폴리카보네이트 폴리올의 잔기를 포함할 수 있다. 소수성 분절은 주쇄에 이러한 단위를 함유하는 올리고머 또는 폴리머와 말단 이소시아네이트 반응기를 반응시킴으로써 이소시아네이트 관능성 프리폴리머에 혼입될 수 있다. 이소시아네이트 반응기는 이소시아네이트 관능성 화합물과 반응하는 임의의 알려진 기일 수 있다. 이러한 반응기는 아미노기 또는 하이드록실기일 수 있다. 이러한 반응기는 하이드록실기일 수 있다. 이소시아네이트 반응기를 함유하는 예시적인 올리고머 및/또는 폴리머는 폴리부틸렌 옥사이드계 폴리올, 폴리부타디엔계 폴리올, 디올 및 디에스테르로부터 유도된 폴리에스테르 디올, 예를 들어 아디프산 에스테르계 폴리올, 특히 3-메틸-1,5 펜탄디올 아디프산 에스테르 폴리올, 테레프탈산 에스테르계 폴리올, 특히 3-메틸-1,5 펜탄디올 테레프탈산 에스테르계 폴리올, 폴리카보네이트계 폴리올 등을 포함한다. 소수성 분절을 함유하는 이소시아네이트 반응성 올리고머 및/또는 폴리머는 경화된 조성물에 원하는 물성 개선이 부여되도록 하는 당량을 갖는다. 소수성 분절을 함유하는 이소시아네이트 반응성 올리고머 및/또는 폴리머는 약 500 이상, 약 1000 이상, 또는 약 2000 이상의 당량을 가질 수 있다. 소수성 분절을 함유하는 이소시아네이트 반응성 올리고머 및/또는 폴리머는 약 15000 이하, 약 25000 이하, 또는 약 35000 이하의 당량을 가질 수 있다.

[0020] 프리폴리머로 제조된 폴리우레탄이 약 -35℃ 내지 약 85℃의 온도 범위에서 2개의 상을 나타내고/나타내거나, 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시킨 후의 탄성률 대비 50% 상대 습도의 23℃에서 7일 동안 경화시키고 또한 7일 동안 습포 노출시킨 후 측정된 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화에 있어 25% 이하의 차이를 나타내기 위해 충분한 소수성 분절이 존재한다면, 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는 주쇄에 소수성 분절만을 함유하거나, 주쇄에 소수성 분절과 비소수성 또는 친수성 분절의 혼합물을 함유할 수 있다. 소수성 분절과 비소수성(친수성) 분절을 모두 함유하는 이소시아네이트 관능성 프리폴리머는, 소수성 분절과 비소수성(친수성) 분절을 모두 함유하는, 하이드록실기와 같은 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 관능기를 갖는 코폴리머로부터 제조되거나, 적어도 하나는 주쇄에 소수성 단위를 갖고 주쇄에 소수성 단위를 갖지 않는 적어도 하나는 주쇄에 비소수성 단위 또는 친수성 단위를 갖는, 하이드록실기와 같은 2개 이상의 이소시아네이트 반응성 관능기를 갖는 2개 이상의 올리고머 및/또는 폴리머의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머와 주쇄에 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머의 혼합물이 사용되는 경우 약 20 중량% 이상의 혼합물은, 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머를 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 또는 약 60 중량% 이상 포함한다. 주쇄에 소수성 단위 및 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머와 주쇄에 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머의 혼합물이 사용되는 경우 약 100 중량% 이하의 혼합물은, 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머를 약 80 중량% 이하, 또는 약 60 중량% 이하 포함한다. 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기

를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머와 주쇄에 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머의 혼합물이 사용되는 경우 약 0 중량% 이상의 혼합물은, 주쇄에 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머를 약 20 중량% 이상, 약 40 중량% 이상 포함한다. 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머와 주쇄에 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머의 혼합물이 사용되는 경우 약 80 중량% 이하의 혼합물은, 주쇄에 이소시아네이트 반응기를 갖는 비소수성 단위를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머를 약 50 중량% 이하, 또는 약 40 중량% 이하 포함한다. 주쇄에 소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머는 폴리올의 주쇄에 소수성 분절과 비소수성 분절을 모두 갖는 소수성 폴리올 또는 코폴리머일 수 있다. 비소수성 단위를 갖는 이소시아네이트 반응기를 갖는 올리고머 및/또는 폴리머는 비소수성 또는 친수성 폴리올일 수 있다.

[0021] 이소시아네이트 반응성 화합물은, 프리폴리머의 원하는 유리 이소시아네이트 함량에 상응하기에 충분한 이소시아네이트기를 남기고 이소시아네이트의 대부분의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양으로 이소시아네이트 관능성 프리폴리머에 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머의 주쇄에 혼입된 2개 이상의 이소시아네이트 반응기를 함유하는 화합물로부터의 분절의 총량은 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 40 중량% 이상, 약 25(60) 중량% 이상, 또는 약 70 중량% 이상일 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머의 주쇄에 혼입된 2개 이상의 이소시아네이트 반응기를 함유하는 화합물로부터의 분절의 총량은 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 또는 약 90 중량% 이하일 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머의 주쇄에 혼입된 소수성 분절의 총량은 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 4 중량% 이상, 약 5 중량% 이상, 약 7 중량% 이상, 약 40 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 또는 약 95 중량% 이상일 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머의 주쇄에 혼입된 소수성 분절의 총량은 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 90 중량% 이하, 약 45 중량% 이하, 또는 약 40 중량% 이하일 수 있다.

[0022] 이소시아네이트 관능성 프리폴리머의 주쇄에 도입될 수 있는 이소시아네이트 반응기를 함유하는 비소수성 또는 친수성 폴리머는 접착제 조성물을 제조하는 데 유용한 당업계에 알려진 폴리올을 포함한다. 프리폴리머의 제조에 유용한 이러한 폴리올은 본원에 참조로 포함된 Wu의 미국 특허 6,512,033호(4열, 10행 내지 64행)에 개시된 것들을 포함한다. 예시적인 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리(알킬렌 카보네이트)폴리올, 하이드록실 함유 폴리티오에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리올은 폴리올의 주쇄에 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 단위를 함유하는 폴리에테르 폴리올일 수 있다. 바람직한 알킬렌 옥사이드 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 및 이들의 혼합물이다. 알킬렌 옥사이드는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 단위를 함유할 수 있다. 폴리올은 프로필렌 옥사이드 단위, 에틸렌 옥사이드 단위, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 알킬렌 옥사이드 단위의 혼합물이 폴리올에 함유된 경우, 서로 다른 단위들이 무작위로 배열되거나 각각의 알킬렌 옥사이드의 블록에 배열될 수 있다. 폴리올은 폴리올을 캡핑하는 에틸렌 옥사이드를 갖는 프로필렌 옥사이드 사슬을 포함할 수 있다. 폴리올은 디올과 트리올의 혼합물일 수 있다. 이소시아네이트 반응기를 함유하는 비소수성 또는 친수성 폴리머의 잔기는 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 0 중량% 이상, 약 1 중량% 이상, 약 4 중량% 이상, 약 8 중량% 이상, 또는 약 10 중량% 이상의 양으로 이소시아네이트 관능성 프리폴리머에 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 갖는 프리폴리머의 주쇄에 혼입된 소수성 분절의 총량은 프리폴리머의 중량을 기준으로 약 90 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 36 중량% 이하, 또는 약 30 중량% 이하일 수 있다.

[0023] 이소시아네이트 반응성 화합물은 약 1.9 이상, 약 1.95 이상, 또는 약 2.0 이상의 관능도를 가질 수 있다. 이소시아네이트 반응성 화합물은 약 4.0 이하, 약 3.5 이하, 또는 약 3.0 이하의 관능도를 가질 수 있다. 이소시아네이트 반응성 화합물의 당량은 약 200 이상, 약 500 이상, 또는 약 1,000 이상일 수 있다. 이소시아네이트 반응성 화합물의 당량은 약 5,000 이하, 약 3,000 이하, 또는 약 2,500 이하일 수 있다.

[0024] 조성물은, 내부에 분산되거나 주쇄에 그래프트된 하나 이상의 유기계 폴리머를 함유하는 프리폴리머 형태의 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 프리폴리머 또는 이소시아네이트 반응성 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 트리올을 함유하는 예시적인 유기계 폴리머는 본원에 참조로 포함된 Zhou의 미국 특허 6,709,539호(4열, 13행 내지 6열, 18행)에 개시되어 있다. 유기 입자를 분산시키거나 그래프트하는 데 사용되는 트리올은 하나 이상의 폴리에테르 트리올일 수 있고/있거나 하나 이상의 폴리옥시알킬렌계 트리올일 수 있고, 이들은 폴리옥시에틸렌 엔드캡을 갖는 폴리옥시프로필렌 사슬을 포함한다. 트리올은 글리세린을 프로필렌 옥사이드와 반응시킨 후 생성물을 에틸렌 옥사이드와 반응시켜 제조된 에틸렌 옥사이드-캡핑 폴리올일 수 있다. 유기 입자는 열가소성 폴리머, 고무-변성 열가소성 폴리머 또는 폴리우레아 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 유기 입자를 함유하는 이러한 프

리폴리머는 약 5 중량% 이상의 양으로 조성물에 함유될 수 있다. 유기 입자를 함유하는 이러한 프리폴리머는 약 40 중량% 이하의 양으로 조성물에 함유될 수 있다.

[0025] 프리폴리머는 벌크 중합 및 용액 중합과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 수분에 의한 이소시아네이트기의 가교를 방지하기 위해, 공정은 무수 조건하에서, 바람직하게는 질소 블랭킷과 같은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 반응은 바람직하게 약 0℃ 내지 약 150℃, 더 바람직하게는 약 25℃ 내지 약 90℃의 온도에서, 샘플의 적정에 의해 측정된 잔류 이소시아네이트 함량이 원하는 이론치에 매우 근접할 때까지 수행된다. 프리폴리머를 제조하기 위한 반응은 우레탄 촉매, 예를 들어 제1주석 옥토에이트, 제1주석 올레에이트, 제1주석 아세테이트, 및 제1주석 라우레이트와 같은 카복실산의 제1주석염; 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 디아세테이트와 같은 디알킬주석 디카복실레이트; 3차 아민 및 주석 머캡타이드의 존재하에 수행될 수 있다. 촉매는 제1주석 옥토에이트일 수 있다. 사용되는 촉매의 양은 촉매작용을 받는 혼합물의 약 0.005 내지 약 5 중량부일 수 있다.

[0026] 이소시아네이트 관능기를 함유하는 프리폴리머는 조성물의 제1 파트에 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 함유하는 프리폴리머는, 조성물에 접착성을 부여하고 본원에 개시된 바와 같은 원하는 물성을 제공하기에 충분한 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 함유하는 프리폴리머는 조성물의 중량을 기준으로 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 또는 약 15 중량% 이상의 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 이소시아네이트 관능기를 함유하는 프리폴리머는 조성물의 중량을 기준으로 약 40 중량% 이하, 약 35 중량% 이하, 또는 약 30 중량% 이하의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0027] 제1 파트는 이소시아네이트 관능성 프리폴리머를 제조하는 데 유용한 것으로 기재된 임의의 폴리이소시아네이트를 포함하는 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 추가로 함유할 수 있다. 이와 관련하여, 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트를 폴리올과 반응시켜 제조된 프리폴리머의 형태가 아니다. 폴리이소시아네이트는, 원하는 접착 물성을 제공하고 기술된 기재에 충분한 접착력을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 1 중량% 이상, 약 2 중량% 이상, 또는 약 4 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량% 이하, 약 7 중량% 이하, 또는 약 6 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0028] 조성물은 제2 파트에 위치한 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다. 경화제는 1개 초과와 이소시아네이트 반응기, 바람직하게는 하이드록실 또는 아민 관능기를 함유하는 화합물이다. 경화제는 본원에 기재된 바와 같이 이소시아네이트 반응기를 갖는 하나 이상의 사슬 연장제, 가교제, 폴리올 또는 폴리아민, 또는 프리폴리머일 수 있다. 전술한 바와 같은 폴리올이 경화제로서 사용될 수 있다.

[0029] 이소시아네이트 관능 경화성 조성물은 2개 이상의 이소시아네이트 반응기 및 탄화수소 주쇄를 갖는 하나 이상의 저분자량 화합물을 추가로 포함할 수 있으며, 주쇄는 하나 이상의 헤테로원자를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 저분자량 화합물은 화합물당 2개 초과와 활성 수소기를 갖는 사슬 연장제(이러한 화합물은 2관능성임), 또는 가교제일 수 있다. 주쇄의 헤테로원자는 산소, 황, 질소, 또는 이들의 혼합물; 산소, 질소, 또는 이들의 혼합물; 또는 산소일 수 있다. 저분자량 화합물의 분자량은 약 400 이하, 약 120 이하, 또는 약 100 이하일 수 있다.

[0030] 개시된 조성물의 제2 파트는 고온에서의 경화된 조성물의 가수분해 안정성을 향상시키는(이는 본원에서 습포 시험에 의해 입증될 수 있음) 2관능성 저분자량 화합물을 함유한다. 고온에서의 경화된 조성물의 가수분해 안정성을 향상시키는 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 예시적인 2관능성 저분자 화합물은 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 C₄₋₈ 알킬렌 화합물을 포함한다. 2관능성 저분자 화합물은 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 C₄₋₆ 알킬렌 화합물, 또는 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 C₄₋₅ 알킬렌 화합물일 수 있다. 알킬렌 분절은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있거나, 또는 직쇄일 수 있다. 이소시아네이트 관능기는 독립적으로 티올, 하이드록실, 또는 아미노일 수 있다. 이소시아네이트 관능기는 독립적으로 하이드록실 또는 아미노일 수 있다. 이소시아네이트 관능기는 하이드록실일 수 있다. 고온에서의 경화된 조성물의 가수분해 안정성을 향상시키는 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 예시적인 2관능성 저분자 화합물은 약 5 이상 또는 약 10 이상의 분자량을 가질 수 있다. 고온에서의 경화된 조성물의 가수분해 안정성을 향상시키는 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 예시적인 2관능성 저분자 화합물은 약 400 이하 또는 약 100 이하의 분자량을 가질 수 있다. 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 예시적인 2관능성 저분자 화합물은 부탄 디올, 펜탄 디올, 헥산 디올, 헵탄 디올, 및 옥탄 디올을 포함한다. 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 예시적인 2관능성 저분자 화합물은 부탄 디올 및 펜탄 디올을 포함한다. 다양한 저분자량 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 저분자 화합물은 수지층, 경화제층, 또는 양층에 위치하거나, 또는 경화제층에 위치할 수 있다. 2관능성 저분자 화합물은 주쇄에 저분자량 화합물을 갖는 하나 이상

의 하이드록실 관능성 프리폴리머를 당량 초과와 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 반응시켜 이소시아네이트 관능성 프리폴리머를 제조함으로써 경화제측에 혼입될 수 있다. 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 2관능성 저분자량 화합물은 고온에서의 경화된 조성물의 가수분해 안정성을 향상시키기에 충분한 양으로 사용된다. 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 2관능성 저분자량 화합물은 약 2 중량% 이상, 약 3 중량% 이상, 또는 약 6 중량% 이상의 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 2개의 이소시아네이트 반응기를 갖는 2관능성 저분자 화합물은 약 12 중량% 이하 또는 약 10 중량% 이하의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0031] 경화제 파트는 폴리아민당 2개 이상의 아민을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민을 추가로 포함할 수 있다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 폴리아민당 2 내지 4개의 아민, 또는 폴리아민당 2 내지 3개의 아민을 가질 수 있다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 200 이상 또는 약 400 이상의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 5,000 이하 또는 약 3,000 이하의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 예시적인 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 400의 분자량을 갖는 JEFFAMINE™ D-T-403 폴리프로필렌 옥사이드 트리아민, 및 약 400의 분자량을 갖는 JEFFAMINE™ D-400 폴리프로필렌 옥사이드 디아민이다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은, 혼합되고 도포된 후에 조성물이 흘러내리는 것을 방지하기에 충분한 양으로 존재한다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 0.2 중량% 이상, 약 0.3 중량% 이상, 또는 약 0.5 중량% 이상의 양으로 경화성 조성물에 존재할 수 있다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 6 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 또는 약 2 중량% 이하의 양으로 경화성 조성물에 존재할 수 있다.

[0032] 조성물은 유동성(rheology), 점도, 펄핑성, 및 흐름 특성을 제어하기 위한 성분을 포함할 수 있다. 이러한 목적을 위해 조성물에 포함되는 재료는 하나 이상의 충전제, 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리메테르계 프리폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 재료는 조성물이 원하는 유동성, 점도, 및 흐름 특성을 나타내기에 충분한 양으로 첨가된다. 바람직하게, 이들 성분은 수동 도포조건에 의한 도포를 가능하게 하기 위해 조성물이 약 10 g/분 이상, 약 15 g/분 이상, 또는 약 20 g/분 이상의 프레스 유동 점도(실온, 4 bar 압력, 2 mm 노즐, 18 mm 길이)를 나타내도록 첨가된다.

[0033] 조성물은 하나 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 충전제는 전술한 바와 같은 다양한 이유로 첨가되며, 1종 이상의 충전제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 충전제는 조성물의 강화, 적절한 점도와 유동성의 부여, 및 조성물과 조성물의 파트들의 비용과 원하는 물성 사이의 균형 유지를 위해 첨가될 수 있다. 바람직한 종류의 충전제는 하나 이상의 강화 충전제(예컨대, 하나 이상의 카본 블랙), 하나 이상의 클레이, 탈크 또는 비착색 충전제, 하나 이상의 요변제, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 충전제 군은 각각의 파트에 비용과 점도의 균형을 부여하는 충전제를 포함하고, 클레이 및 비착색 충전제를 포함한다. 이러한 충전제는, 제형에 점도와 비용의 허용 가능한 균형을 부여하고 조성물의 원하는 물성을 달성하기에 충분한 양으로 사용된다. 이러한 목적에 유용한 충전제 중에는 클레이, 미처리 및 처리 탈크, 및 탄산칼슘이 있다. 예시적인 클레이는 카올린, 표면처리된 카올린, 하소된 카올린, 알루미늄 실리케이트, 및 표면처리된 무수 알루미늄 실리케이트를 포함한다. 카올린은 카올리나이트로도 알려져 있고, 화학식 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 로 표시되는 화합물을 포함하며, 거의 대개 클레이 크기의 판형 육각형 결정으로 발생한다. 클레이는, 원하는 물성을 갖는 조성물(예를 들어, 수동 도포 접착제로 사용될 수 있는 조성물)의 제형을 용이하게 하는 임의의 형태로 사용될 수 있다. 클레이는 분쇄된 분말, 분무 건조된 비드, 또는 미분 입자의 형태로 혼합될 수 있다. 클레이 또는 비착색 충전제는, 핸드건으로 도포할 수 있는 접착제와 같이 조성물의 유동성을 원하는 대로 기능시키기 위해 충분한 양으로 존재한다. 클레이 또는 비착색 충전제는 조성물의 약 0 중량% 이상, 약 3 중량% 이상, 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 또는 약 16 중량% 이상의 양으로 사용될 수 있다. 클레이 또는 비착색 충전제는 조성물의 약 60 중량% 이하 또는 약 50 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.

[0034] 조성물은 요변제(유동성 첨가제)로서 기능하는 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 요변제는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 건식 실리카 등을 포함한다. 바람직한 건식 실리카는 유기 변성 건식 실리카를 포함한다. 요변제는 원하는 유동성을 제공하기에 충분한 양으로 조성물에 첨가될 수 있다. 요변제는 조성물의 중량을 기준으로 약 0 중량% 이상, 약 1 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 선택적인 요변제는 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량% 이하, 약 8 중량%, 또는 약 6 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0035] 이소시아네이트 관능성 성분은 경화된 형태의 조성물의 탄성률을 향상시키기 위해 다관능성 이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다. 이소시아네이트와 관련하여 사용된 "다관능성"은 2.4 이상의 관능도를 갖는 이소시아네이트를 나타낸다. 폴리이소시아네이트는 약 2.4 이상, 약 2.7 이상의 공칭 관능도를 갖는 임의의 것일 수 있다. 다관능성 이소시아네이트는 약 5 이하, 약 4.5 이하, 또는 약 4.2 이하의 공칭 관능도를 가질 수 있다. 다관능성 이소시아네이트는, 조성물에 사용되는 이소시아네이트 프리폴리머와 반응성이 있으며 경

화된 조성물의 탄성률을 향상시키는 임의의 이소시아네이트일 수 있다. 폴리이소시아네이트는 모노머; 트라이머 이소시아네이트 또는 모노머 이소시아네이트의 뷰렛(biuret); 올리고머 또는 폴리머(하나 이상의 모노머 이소시아네이트의 여러 단위의 반응 생성물)일 수 있고, 지방족 또는 방향족일 수 있다. 예시적인 지방족 다관능성 이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 트라이머, 예컨대 Bayer에서 상표 및 명칭 DESMODUR N3300, DESMODUR N3400, DESMODUR N-100으로 입수 가능한 것들을 포함한다. 예시적인 방향족 다관능성 이소시아네이트는 폴리머 MDI(메틸렌 디페닐 디이소시아네이트)와 같은 폴리머 이소시아네이트, 예컨대 VORANATE M220, PAPI 20 및 PAPI 27 폴리머 이소시아네이트를 포함하여, The Dow Chemical Company에서 PAPI 또는 VORANATE의 상표로 판매하는 것들을 포함한다. 다관능성 이소시아네이트는 본 발명의 경화된 조성물의 탄성률에 영향을 주기에 충분한 양으로 존재한다. 너무 많이 사용되면, 조성물의 경화율이 허용할 수 없을 정도로 느려진다. 너무 적게 사용되면, 원하는 탄성률 수준이 달성되지 않는다. 다관능성 이소시아네이트는 조성물의 중량을 기준으로 0 이상, 약 0.5 중량% 이상, 약 2 중량% 이상, 또는 약 3 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 다관능성 이소시아네이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량% 이하, 약 9 중량%, 또는 약 8 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0036] 조성물은 또한, 이소시아네이트 모이어티와 이소시아네이트 반응성 모이어티, 즉 물 또는 활성 수소 함유 화합물과의 반응에 촉매작용을 하는 하나 이상의 촉매를 함유할 수 있다. 선택되는 촉매는 원하는 경화 프로파일을 제공하도록 선택될 수 있다. 조성물은 표준 촉매 시스템을 이용해 경화되거나, 잠복 경화 시스템을 이용해 경화될 수 있다. 표준 경화 촉매 중에는 유기주석 화합물, 금속 알카노에이트, 및 3차 아민이 있다. 여러 촉매의 혼합물, 예컨대 3차 아민과 하나 이상의 유기주석 화합물과 금속 알카노에이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 혼합 촉매 시스템의 예는 3차 아민, 예컨대 디모르폴리노 디에틸 에테르, 및 금속 알카노에이트, 예컨대 비스무트 옥토에이트를 포함한다. 유기주석 화합물에는 알킬 주석 산화물, 제1주석 알카노에이트, 디알킬 주석 카복실레이트, 및 주석 머캅타이드가 포함된다. 제1주석 알카노에이트는 제1주석 옥토에이트를 포함한다. 알킬 주석 산화물은 디알킬 주석 산화물, 예컨대 디부틸 주석 산화물 및 그 유도체를 포함한다. 예시적인 유기주석 화합물은 디알킬주석 디카복실레이트 및 디알킬주석 디머캅타이드이다. 총 탄소수가 더 낮은 디알킬 주석 디카복실레이트가 조성물에서 보다 활성인 촉매일 수 있다. 예시적인 디알킬 디카복실레이트는 1,1-디메틸주석 디라우레이트, 1,1-디부틸주석 디아세테이트, 및 1,1-디메틸 디말레에이트를 포함한다. 바람직한 금속 알카노에이트는 비스무트 옥토에이트 또는 비스무트 네오데카노에이트를 포함한다. 유기주석 화합물 또는 금속 알카노에이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 60 ppm 이상, 더 바람직하게는 120 ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 유기주석 화합물 또는 금속 알카노에이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 1.0% 이하, 더 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0037] 예시적인 3차 아민 촉매는 디모르폴리노디알킬 에테르, 디((디알킬-모르폴리노)알킬)에테르, 비스-(2-디메틸아미노에틸)에테르, 트리에틸렌 디아민, 펜타메틸디-에틸렌 트리아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N-디메틸 피페라진 4-메톡시에틸 모르폴린, N-메틸모르폴린, N-에틸 모르폴린, 디아자바이시클로 화합물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 디모르폴리노디알킬 에테르는 디모르폴리노디에틸 에테르이다. 예시적인 디((디알킬모르폴리노)알킬)에테르는 (디-(2-(3,5-디메틸모르폴리노)에틸)-에테르)이다. 디아자바이시클로 화합물은 디아자바이시클로 구조를 갖는 화합물이다. 예시적인 디아자바이시클로 화합물은 디아자바이시클로알칸 및 디아자바이시클로 알켄염을 포함한다. 일부 촉매 시스템은 하나 이상의 디아자바이시클로알칸 및 하나 이상의 디아자바이시클로 알켄염을 포함할 수 있다. 예시적인 디아자바이시클로알칸은 Air Products에서 상표 및 명칭, DABCO, DABCO WT, DABCO DC 1, DABCO DC 2, DABCO DC 21로 입수 가능한 디아자바이시클로옥탄을 포함한다. 예시적인 디아자바이시클로알켄염은 Air Products에서 상표 및 명칭 POLYCAT SA 1, POLYCAT SA 1/10, POLYCAT SA 102 및 POLYCAT SA 610으로 입수 가능한, 페놀레이트, 에틸헥소에이트, 올레에이트, 및 포르미에이트 염 형태의 디아자바이시클로온데센을 포함한다. 일부 촉매 시스템은 하나 이상의 디아자바이시클로 화합물 및 하나 이상의 유기주석 또는 금속 알카노에이트 화합물 및/또는 3차 아민 촉매를 함유한다. 3차 아민은 조성물의 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상, 약 0.05 중량% 이상, 약 0.1 중량% 이상, 또는 약 0.2 중량% 이상의 양으로 사용될 수 있다. 3차 아민은 조성물의 중량을 기준으로 약 2.0 중량% 이하, 약 1.5 중량% 이하, 또는 약 1.2 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.

[0038] 조성물은 구성요소인 하나 이상의 잠복성 실온 유기금속 촉매를 함유할 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는 제2 파트 또는 경화제측에 위치할 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는 폴리올 성분에 존재하는 친핵체(폴리올, 폴리아민)와 이소시아네이트 성분에 존재하는 이소시아네이트와의 반응에 촉매작용을 하는 촉매이다. 잠복성 유기금속 촉매는 지연된 작용을 나타낼 수 있다. 잠복성 실온 촉매는 40℃ 이상의 온도에 노출될 경우, 촉진된 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 양호한 대기 시간(open time), 허용 가능한 초기 랩 전단 강도(initial lap

shear strength)를 제공하고, 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하는 임의의 잠복성 실온 유기금속 촉매가 사용될 수 있다. 예시적인 잠복성 실온 유기금속 촉매의 종류는 주석, 아연, 또는 비스무트를 포함한다. 예시적인 잠복성 실온 유기금속 촉매는 아연 알카노에이트, 비스무트 알카노에이트, 디알킬주석 알카노에이트, 디알킬 주석 머캅타이드, 디알킬 주석 비스(알킬머캅토아세테이트), 디알킬주석 티오글리콜레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 잠복성 실온 유기금속 촉매는 아연 네오알카노에이트, 비스무트 네오알카노에이트, 디알킬주석 네오알카노에이트, 디알킬 주석 머캅타이드, 디알킬 주석 비스(알킬머캅토아세테이트), 디알킬주석 티오글리콜레이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는 디알킬주석 티오글리콜레이트 또는 이의 혼합물일 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매 상의 알킬기는 약 1 이상의 탄소수 또는 4 이상의 탄소수의 임의의 알킬기일 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매 상의 알킬기는 약 20 이하의 탄소수 또는 12 이하의 탄소수의 임의의 알킬기일 수 있다. 예시적인 알킬기는 메틸, 부틸, 옥틸, 및 도데실 기를 포함한다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는, 양호한 대기 시간, 허용 가능한 초기 랩 전단 강도를 제공하고 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는 폴리올 성분의 중량을 기준으로 약 0.005 중량% 이상, 약 0.01 중량% 이상, 약 0.020 중량% 이상, 또는 약 0.030 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 잠복성 실온 유기금속 촉매는 폴리올 성분의 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 이하, 약 0.080 중량% 이하, 약 0.070 중량% 이하, 또는 약 0.050 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 이들 양은 활성 촉매를 기준으로 하며, 시판되는 촉매 제품에 존재할 수 있는 용매, 불활성 화합물, 또는 기타 재료의 질량을 고려하지 않은 것이다.

[0039] 개시된 2액형 접착제는 잠복 촉매로 기능하는 하나 이상의 페놀-블록 시클릭 3차 아민을 함유할 수 있다. 양호한 대기 시간, 허용 가능한 초기 랩 전단 강도를 제공하고, 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하는 임의의 페놀-블록 시클릭 3차 아민이 사용될 수 있다. 예시적인 페놀-블록 시클릭 3차 아민은 페놀-블록 시클릭 아미딘 촉매, 아민이 매달려 있는 방향족 또는 지환족 구조 또는 고리 구조에 질소가 혼입된 방향족 또는 지환족 구조 등을 포함한다. 예시적인 시클릭 아미딘 촉매는 1,8-디아자바이시클로[4.3.0]노-5-엔(DBU) 또는 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]노-5-엔(DBN) 등을 포함한다. 블로킹제(blocking agent)는 페놀 화합물, 예컨대 페놀 자체 또는 치환된 페놀일 수 있다. 페놀-블록 시클릭 아미딘 촉매는 폴리올 성분 또는 폴리이소시아네이트 성분에 혼입될 수 있다. 페놀-블록 시클릭 3차 아민 촉매는, 양호한 대기 시간, 허용 가능한 초기 랩 전단 강도를 제공하고 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 페놀-블록 시클릭 3차 아민 촉매는 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 성분의 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상 또는 약 0.015 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 페놀-블록 시클릭 3차 아민 촉매는 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 성분의 중량을 기준으로 약 2.0 중량% 이하, 약 1.0 중량% 이하, 또는 약 0.025 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0040] 개시된 2액형 접착제는 잠복 촉매로 기능하는 하나 이상의 카복실산-블록 시클릭 3차 아민을 함유할 수 있다. 양호한 대기 시간, 허용 가능한 초기 랩 전단 강도를 제공하고, 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하는 임의의 카복실산-블록 시클릭 3차 아민이 사용될 수 있다. 예시적인 카복실산-블록 시클릭 3차 아민은 카복실산-블록 시클릭 아미딘 화합물, 아민이 매달려 있는 방향족 또는 지환족 구조 또는 고리 구조에 하나 이상의 질소 원자가 혼입된 방향족 또는 지환족 구조 등을 포함한다. 예시적인 시클릭 아미딘 촉매는 1,8-디아자바이시클로[4.3.0]노-5-엔(DBU) 또는 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]노-5-엔(DBN) 등을 포함한다. 블로킹제는 1 내지 24의 탄소수, 특히 1 내지 8의 탄소수를 갖는 하나 이상의 지방족 카복실산일 수 있다. 카복실산-블록 3차 아민은 폴리올 성분 또는 폴리이소시아네이트 성분에 혼입될 수 있다. 카복실산-블록 시클릭 3차 아민은, 양호한 대기 시간, 허용 가능한 초기 랩 전단 강도를 제공하고 부분 경화 및 저장 후 허용 가능한 수준의 반응성을 유지하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 카복실산-블록 시클릭 3차 아민은 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 성분의 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상 또는 약 0.015 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 카복실산-블록 시클릭 3차 아민은 폴리올 또는 폴리이소시아네이트 성분의 중량을 기준으로 약 2.0 중량% 이하, 약 1.0 중량% 이하, 또는 약 0.025 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0041] 조성물은, 수분으로부터 조성물을 보호함으로써 경화성 조성물에서 진행을 억제하고 이소시아네이트의 조기 가교를 방지하는 기능을 하는 안정화제를 추가로 포함할 수 있다. 수분 경화 접착제에 대해 당업자에게 알려진 안정화제가 본원에 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 안정화제 중에는 디에틸말로네이트, 알킬페놀 알킬레이트, 파라톨루엔 설폰산 이소시아네이트, 벤조일 클로라이드, 인산, 및 오르토알킬 포르메이트가 포함된다. 이러한 안정화제는 바람직하게, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 0.5 중량% 이상, 더 바람직하게는 약 0.8 중량% 이상의 양으로 사용된다. 이러한 안정화제는 경화성 조성물의 중량을 기준

으로 약 5.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 2.0 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 1.4 중량% 이하의 양으로 사용된다.

[0042] 경화성 조성물에 일반적으로 사용되는 다른 성분들이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 재료는 당업자에게 잘 알려져 있고, 자외선 안정화제 및 산화방지제 등을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이 경화성 조성물의 성분에 대한 모든 중량부는 경화성 조성물의 총 100 중량부를 기준으로 한다. 성형 부품을 제조하는데 유용한 조성물에서, 조성물은 성형 부품에 일반적으로 사용되는 성분, 예컨대 이형제, 충전제, 전도성 성분 등을 추가적으로 포함할 수 있다. 발포체를 형성하는 데 사용되는 조성물에서, 이러한 조성물은 조성물을 형성하는 발포체에 일반적으로 사용되는 구성요소, 예컨대 발포제, 이형제, 외피 형성제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 조성물은 당업계에 잘 알려진 수단을 이용해 성분들을 함께 혼합함으로써 제형화될 수 있다. 일반적으로, 성분들은 적합한 믹서에서 혼합된다. 이러한 혼합은 바람직하게, 초기 반응을 방지하기 위해 산소의 부재(예를 들어 진공하에서) 및 대기 수분의 부재하에 불활성 분위기에서 수행된다. 재료들은 진공 또는 불활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤 하에서 혼합될 수 있다. 구성요소들은 잘 혼합된 혼합물을 제조하기에 충분한 시간, 예를 들어 약 10 내지 약 60분 동안 혼합된다. 경화성 조성물의 2개의 파트를 형성하기 위해 프리폴리머는 성분들을 혼합하기 전에 제조된다. 조성물의 2개의 파트는 개별적으로 혼합된다. 조성물이 일단 제형화되면, 이는 이소시아네이트기를 함유하는 프리폴리머의 초기 가교를 방지하기 위해 수분 및 산소로부터 보호되도록 적합한 용기에 패키징된다.

[0044] 제1 파트 및 제2 파트는, 선택된 부피, 예를 들어 동일한 부피의 성분이 제공될 때 이소시아네이트 지수가 1.0 내지 1.8, 1.1 내지 1.8, 또는 1.15 내지 1.65일 수 있도록 제형화될 수 있다. "이소시아네이트 지수"는 제2 파트, 경화제 성분에서의 이소시아네이트 반응기의 수에 대한 제1 파트, 수지 성분에서의 이소시아네이트기의 수의 비이다. 1:1 부피비의 이소시아네이트 지수는 1.15 내지 1.65일 수 있다.

[0045] 조성물은 전술한 바와 같이 다양한 기재를 서로 접합하기 위해 사용될 수 있다. 2개의 파트는 접촉된다. 접촉된 조성물은 기재에 도포되고, 제1 기재 상의 조성물은 이후 제2 기재와 접촉된다. 조성물이 도포되는 표면은 도포 전에 세척 및/또는 활성화 및/또는 프라이밍될 수 있다(예를 들어, 전체가 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 4,525,511; 3,707,521, 및 3,779,794 참조). 경화는 대류열, 충돌열, IR 가열, 유도 가열, 마이크로파 가열 등에 의해 경화 조성물에 열을 가함으로써 가속화될 수 있다. 접착제 조성물은 적어도 약 3분 이상 또는 약 5분 이상의 대기 시간을 제공하도록 제형화될 수 있다. "대기 시간"은 조성물의 도포 후 고점성의 페이스트가 되기 시작하여 조립 중에 제2 기재의 형상에 따라 부착되도록 변형되지 않을 때까지의 시간을 의미하는 것으로 이해된다. 조성물은 바람직하게 약 3분 이상 또는 약 5분 이상의 무점착 시간(tack free time)을 나타낼 수 있다.

[0046] 사용시, 2액형 조성물의 성분들은 혼합된다. 상업적 및 산업적 환경에서 2액형 조성물을 가장 쉽게 사용하기 위해, 2개의 파트가 조합되는 부피비는 간편한 정수일 수 있다. 이는 정적 및 동적 혼합을 포함하여 종래의 상업적으로 이용 가능한 디스펜서로 경화성 조성물을 도포하는 것을 용이하게 한다. 정적 혼합을 갖는 이러한 디스펜서는 (본원에 참조로 포함된) 미국 특허 4,538,920 및 5,082,147호에 나타나 있으며, Conprotec, Inc.(뉴저지, 세일럼)에서 상표명 MIXPAC으로 또는 Sulzer Ltd.(스위스)의 SULZER™ QUADRO로 입수 가능하다. 통상적으로, 이러한 디스펜서는 각각의 튜브가 중합성 조성물의 2개의 파트 중 하나를 수용하도록 나란히 배열된 한 쌍의 관형 리셉터클을 사용한다. 2개(각각의 튜브당 하나)의 플런저는, 2개의 파트의 혼합을 용이하게 하기 위해 정적 믹서를 포함할 수도 있는 공통의 중공 세장형 혼합 챔버에 튜브의 내용물을 배기시키도록 (예를 들어, 수동으로, 또는 수동 작동식 래치 메커니즘에 의해) 동시에 진행된다. 혼합된 중합성 조성물은 혼합 챔버로부터 기재 상에 압출될 수 있다. 전기 구동 장비를 사용하는 경우, 동적 혼합이 사용될 수 있다. 튜브가 일단 비워지면, 새로운 튜브로 대체될 수 있고 도포 공정이 계속된다. 중합성 조성물의 2개의 파트가 조합되는 부피비는 튜브의 직경에 의해 제어된다(각각의 플런저는 고정된 직경의 튜브 내에 수용될 수 있는 크기이며, 플런저는 동일한 속도로 튜브 안으로 진행된다). 다양한 2액형 중합성 조성물에 단일 디스펜서가 종종 사용되고, 플런저는 중합성 조성물의 2개의 파트를 간편한 혼합비로 전달할 수 있는 크기이다. 몇몇 일반적인 혼합비는 1:1, 2:1, 4:1, 및 10:1이며, 특이한 비율일 수도 있다. 바람직하게, 2개의 파트는 약 1:1의 혼합비로 혼합된다.

[0047] 혼합된 2액형 조성물은 적하 없이 도포될 수 있도록 적절한 점도를 가질 수 있다. 2개의 개별 성분의 점도는 같은 정도의 크기일 수 있다. 점도가 더 낮은 경우, 경화되지 않은 접착제 시스템의 흐름을 방지하기 위해 성분은 당업계에 알려진 겔화제를 필요로 할 수 있다. 2액형 접착제 조성물은 2개의 파트를 혼합하면 경화되기 시작한다.

- [0048] 두 기재를 접합하기 위한 공정이 개시된다. 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분이 혼합되어 혼합된 접착제를 형성한다. 혼합된 조성물은, 두 기재와 접촉하여 그 사이에 접착층으로 형성된다. 기재(들)를 접착제와 접촉시키기 전에 기재 중 하나에 또는 기재 모두에 접착 촉진제가 도포될 수 있다. 이어서, 접착층은 두 기재와 접촉하여 그 사이에서 경화되어, 두 기재 각각에 접합된 경화된 접착제의 층을 형성한다.
- [0049] 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분은 실온(약 22℃)에서 혼합시 대개 자발적으로 반응하여 접착제를 더 높은 온도로 가열할 필요 없이 경화될 것이다. 경화는, 예를 들어 0 내지 35℃의 온도에서 성분을 간단히 혼합하고 그 온도에서 성분이 반응하도록 함으로써 이루어질 수 있다. 대략 실온에서, 2액형 접착제는 다음의 실시예에서 설명되는 바와 같이 측정시 약 3분 이상, 약 5분 이상, 약 8분 이상, 약 9분 이상, 또는 10 내지 15분의 대기 시간을 나타낼 수 있다.
- [0050] 보다 빠른 경화를 위해 접착제에 가열이 가해질 수 있다. 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분은 개별적으로 가열된 후, 추가 열을 가하거나 가하지 않고 혼합 및 경화될 수 있다. 대안적으로, 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분은 더 낮은 온도, 예컨대 0 내지 35℃에서 혼합된 후, 더 높은 경화 온도로 가열될 수 있다. 필요에 따라, 기재는 접착제를 도포하기 전에 가열될 수 있다. 경화 단계에서 고온이 사용되는 경우, 이러한 온도는, 예를 들어 약 36℃ 이상, 또는 약 50℃ 이상일 수 있다. 이러한 온도는, 예를 들어 약 150℃ 이하, 또는 약 130℃ 이하일 수 있다.
- [0051] 두 기재 사이의 접합면에 2성분 폴리우레탄 접착제의 층이 형성되어 어셈블리를 형성할 수 있다. 이어서, 어셈블리에 적외선을 가하여 접착층은 접합면에서 적어도 부분적으로 경화된다. 적외선은, 예를 들어 접착층의 온도가 약 80℃ 이상, 또는 약 90℃ 이상, 또는 약 150℃ 이하, 또는 약 130℃ 이하에 도달할 때까지 가해질 수 있다. 이렇게 가열된 어셈블리는 접착층이 이러한 온도에 5초 이상의 시간 동안 노출되어 부분적으로 또는 완전히 경화될 때까지 적외선에 유지될 수 있다. 예를 들어, 적외선 노출은 접착층의 온도가 80 내지 150℃, 바람직하게는 90 내지 130℃가 될 때까지 5 내지 60초, 5 내지 45초, 10 내지 30초, 또는 10 내지 20초 동안 계속될 수 있고, 해당 시점에 적외선 노출은 중단된다.
- [0052] 적외선을 가하여 부분 경화만 수행되는 경우, 부분 경화는 두 가지 유형 중 하나이거나 둘 다일 수 있다. 부분 경화의 한 가지 유형에서는, 전체 접착층이 경화되지만 부분적으로만 경화된다. 이러한 부분 경화는 바람직하게는 적어도, 성분의 경화에 의해 접착층에 3차원 폴리머 네트워크가 형성되는 겔점까지이다. 부분 경화의 다른 유형에서는, 접합면에서 접착층의 하나 이상의 소정의 국소 부분만이 경화된다. 이는 적어도 부분적으로 경화된 부분 및 거의 경화되지 않거나 전혀 경화되지 않은 부분을 갖는 접착층을 생성한다. 접착층의 소정의 국소 부분은, 예를 들어 접착층의 총 면적의 5 내지 80%, 5 내지 50%, 또는 5 내지 25%를 차지할 수 있다. 부분 경화 단계 이후, 접착층의 경화되지 않거나 부분적으로만 경화된 부분은 이어서 추가로 경화되어 완전 경화된 접착제를 형성한다. 경화를 완료하는 후속 단계는 대략 실온(예컨대 15 내지 35℃)에서, 또는 35℃ 내지 80℃보다 높은 고온에서 수행될 수 있다.
- [0053] 방금 설명된 바와 같은 2단계 경화 공정은 다양한 제조, 건축 및 건설, 현장 조립, 및 보수 분야에 유용하다. 적외선을 가하여 부분 경화만 수행함으로써, 매우 짧은 시간, 대개 약 10초 내지 2분 내에 접착제를 기재에 빠르게 접합할 수 있다. 접합된 부분은 부분 경화 후 1시간 이내, 부분 경화 후 약 10분 이내, 부분 경화 후 약 3분 이내, 또는 부분 경화 후 약 1분 이내에 처리될 수 있다. 이 초기 접합은 대개 어셈블리가 추가 처리를 견딜 수 있을 정도로 충분히 강하다. 추가 처리는, 예를 들어 어셈블리를 하류 워크스테이션으로 이송하는 단계, 어셈블리를 하나 이상의 다른 부품에 결합시키는 단계를 포함할 수 있는 추가 제조 단계, 다양한 성형 및/또는 기계가공 단계, 코팅의 적용 등을 포함할 수 있다. 경화의 완료는 이러한 추가 처리 단계 동안 및/또는 후에 일어날 수 있다. 대개, 접착제는 적어도 부분적으로 유기금속 촉매의 촉매 작용으로 인해 고온, 적외선, 또는 다른 에너지원에 노출시키지 않고 완전히 경화될 것이다. 산-블록 시클릭 아미딘 촉매는, 후속 단계가 추가로 가해지는 에너지 없이 수행되더라도, 적외선 가열 단계 중에 탈블로킹되어 후속 경화 단계 중에 경화를 촉진시키는 활성 촉매를 생성할 수 있다.
- [0054] 기재는 제한되지 않는다. 기재는 금속, 금속 합금, 유기 폴리머, 리그노셀룰로스 재료, 예컨대 목재, 판지 또는 종이, 세라믹 재료, 다양한 유형의 복합재, 또는 그 외의 재료일 수 있다. 탄소 섬유 강화 플라스틱은 특히 관심이 있는 기재이다. 일부 구현예에서의 기재는 개시된 경화된 접착제 조성물과 함께 부착되는 차량 부품 또는 차량 하위어셈블리이다. 기재는 접착제를 사용하여 서로 접착되어 다층 라미네이트를 형성하는 개별 플라이일 수 있다. 기재는 건축용 부재일 수 있다.
- [0055] 경화성 조성물에 일반적으로 사용되는 다른 성분들이, 개시된 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 재료는 당업자

에게 잘 알려져 있고, 자외선 안정화제 및 산화방지제 등을 포함할 수 있다. 조성물은 또한, 당업계에 알려진 내구성 안정제를 함유할 수 있다. 예시적인 내구성 안정제는 알킬-치환 페놀, 포스파이트, 세바케이트, 및 신나메이트이다. 내구성 안정제의 한 종류는 유기포스파이트를 포함한다. 유기포스파이트는 기재 표면에 대한 접착제 조성물의 접합 내구성을 향상시키기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 이러한 포스파이트는 본원에 참조로 포함된 Hsieh 등의 US 7,416,599(10월, 47행 내지 11월 25행)에 개시되어 있다. 예시적인 유기포스파이트는 폴리(디프로필렌글리콜) 페닐 포스파이트(Dover Chemical Corporation에서 상표 및 명칭 DOVER-PHOS 12로 입수 가능), 테트라키스 이소데실 4,4'-이소프로필리덴 디포스파이트(Dover Chemical Corporation에서 상표 및 명칭 DOVERPHOS 675로 입수 가능), 및 페닐 디이소데실 포스파이트(Dover Chemical Corporation에서 상표 및 명칭 DOVERPHOS 7로 입수 가능)이다. 유기포스파이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 이상 또는 약 0.2 중량% 이상의 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 유기포스파이트는 조성물의 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 이하 또는 약 0.5 중량% 이하의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0056] 조성물은 당업계에 잘 알려진 수단을 이용해 성분들을 함께 혼합함으로써 제형화될 수 있다. 일반적으로, 성분들은 적합한 믹서에서 혼합된다. 이러한 혼합은 바람직하게, 초기 반응을 방지하기 위해 산소 및 대기 수분이 없는 불활성 분위기에서 수행된다.

[0057] 개시된 조성물은 약 5분 이상, 7분 이상, 약 8분 이상, 또는 약 9분 이상의 대기 시간을 제공하도록 제형화될 수 있다. 2액형 접착제 조성물은 약 20분 이하 또는 약 15분 이하의 대기 시간을 제공하도록 제형화될 수 있다. "대기 시간"은 조성물의 도포 후 고점성의 페이스트가 되기 시작하여 조립 중에 제2 기재의 형상에 따라 부착되도록 변형되지 않을 때까지의 시간을 의미하는 것으로 이해된다. 대기 시간은 유동 반응성에 의해 측정될 수 있고, 유동 반응성은 약 500초 이상 또는 약 600초 이상이다.

[0058] 두 성분을 위한 조성물은 바람직하게, 경화된 접착제(예를 들어, 23℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 후)가 약 -10℃ 이하, 바람직하게는 약 -20℃ 이하, 더 바람직하게는 약 -30℃ 이하, 가장 바람직하게는 약 -35℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖도록 선택된다. 더 바람직한 조성물은 약 -5℃ 이하의 제1 유리 전이 온도 및 약 30℃ 이상의 제2 유리 전이 온도를 포함한 둘 이상의 유리 전이 온도를 갖는다. 바람직하게, 제1 유리 전이 온도는 약 -10℃ 이하, 바람직하게는 약 -20℃ 이하, 더 바람직하게는 약 -30℃ 이하, 가장 바람직하게는 약 -35℃ 이하이다. 제1 유리 전이 온도는 약 -110℃ 이상 또는 약 -60℃ 이상일 수 있다. 제2 유리 전이 온도는 바람직하게 약 35℃ 이상, 더 바람직하게는 약 40℃ 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 50℃ 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 60℃ 이상, 가장 바람직하게는 약 70℃ 이상이다.

[0059] 본원 기재된 분자량은 달리 명시되지 않는 한, 겔 투과 크로마토그래피(SEC라고도 함)로 측정될 수 있는 수 평균 분자량이다. 폴리우레탄 프리폴리머의 경우, 당업자에게 알려진 바와 같이 이들이 반응하는 이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물의 당량비로부터 대략적인 수 평균 분자량을 계산할 수도 있다.

[0060] 본 발명의 예시적인 구현예

[0061] 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 모든 부(part) 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0062] 여러 온도에서의 탄성률은 TA instruments 장비 AR 2000EX에서 DMA 방법으로 측정된다. 탄성률은 5℃/분의 가열 속도로 -100℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 측정된다. 측정은 100000 Pa의 일정한 OZSS 응력 및 1 Hz의 주파수로 비틀림 모드에서 수행된다. 2 mm 두께, 12.5 mm 폭, 및 60 mm 길이의 샘플 시편이 측정된다.

[0063] 2 mm 두께의 완전 경화된 시험 시편에서 2%~5%의 변위로 DIN 53 504에 따라 인장 강도, 파단 연신율, 영률이 측정된다. 영률 측정의 표준 편차는 약 10%이고, 인장 강도 측정의 표준 편차는 약 5%이고, 파단 연신율의 표준 편차는 약 15%이다.

[0064] 노출. 습포 노출 사이클은 (1) 50% 상대 습도(rh.)의 23℃에서의 7일, (2) 습포에서의 7일로서 정의된다. 습포 처리는 샘플을 면으로 패키징하는 단계, 면 패키징을 10배의 물로 포화시키는 단계, 및 증발을 막기 위해 알루미늄 호일 및 폴리에틸렌 호일로 연속하여 랩핑하는 단계를 포함한다. 패키징된 샘플을 70℃에서 7일, -20℃에서 16시간 노출시키고, 상온으로 옮기고, 랩핑을 푼 샘플을 23℃에서 2시간 동안 보관한다.

[0065] 폴리올 성분은 일괄 공정(batch process)으로 제조된다. 통상적인 배치 크기는 실험실 규모에서 5 KG이고, 파일럿 플랜트 규모에서 20 KG이고, 제조 규모에서 1000 KG 이상이다. 폴리올 성분은 유성(planetary) 믹서에서 제조된다. 대안적으로, 디졸버(dissolver) 믹서가 사용될 수 있다. 모든 액체 성분을 표 1에 정의된 중량%에 따라 상온에서 믹서에 첨가한다. 액체 성분은 폴리올 및 촉매로서 정의된다. 충전제의 첨가 전에, 액상을 배기시키고

잠재적인 기포를 제거하기 위해 진공을 가한다. 통상적으로 1000 mPa의 진공을 가한다. 교반하의 액상에 충전제를 표 1에 정의된 중량 백분율로 15분 이내에 첨가한다. 디졸버 기술이 적용되는 경우, 통상적인 교반 속도는 600 rpm이다. 상압하에서 추가 5분 동안 혼합을 계속한다. 약 80 bar의 통상적인 압력에서 추가 30분 동안 혼합물을 추가로 진공 교반한다. 디졸버 기술이 적용되는 경우, 통상적인 교반 속도는 400 rpm이다. 혼합 중에 가해지는 전단은 혼합물의 온도를 증가시킨다. 완전한 혼합 후, 혼합 용기를 질소로 플러싱한다.

- [0066] 이소시아네이트 성분은 일괄 공정으로 제조된다. 통상적인 배치 크기는 실험실 규모에서 5 KG이고, 파일럿 플랜트 규모에서 20 KG이고, 제조 규모에서 1000 KG 이상이다. 이소시아네이트 성분은 유성 믹서에서 제조된다. 대안적으로, 디졸버 믹서가 사용될 수 있다. 이소시아네이트 성분에 사용되는 프리폴리머는 후술되는 바와 같이 인시튜 공정으로 제조될 수 있다. 모든 액체 성분을 표 2에 정의된 중량%에 따라 상온에서 믹서에 첨가한다. 추가적으로, 충전제를 미리 분산시키기 위해 충전제의 50%를 교반하의 혼합물에 첨가한다. 충전제의 나머지 50%는 증가된 교반하에 첨가된다. 디졸버 기술이 사용되는 경우, 추가 충전제는 400 rpm의 통상적인 교반 속도에서 첨가된다. 균질한 혼합물을 얻기 위해 진공하의 상온에서 20분 동안 혼합을 계속한다. 1000 mbar의 통상적인 진공 값이 적용된다. 중합 공정을 완료하기 위해, 온도를 85℃로 올린다. 추가적으로, 반응 혼합물을 배기시키기 위해 진공을 가한다. 통상적으로 80 mbar의 진공을 가한다. 85℃ 및 80 mbar 압력에서 45분 동안 혼합을 계속한다. 디졸버 기술이 사용되는 경우, 혼합은 통상적으로 400 rpm에서 수행된다. 증가된 교반 속도로 최소 75℃의 온도 및 최대 80 mbar의 압력에서 추가 90분 동안 혼합을 계속한다. 디졸버 기술이 사용되는 경우 통상적인 교반 속도는 1000 rpm이다. 반응 혼합물의 온도를 약 40℃로 감소시키기 위해 추가 40분 동안 냉각하에 감소된 교반 속도로 혼합을 계속한다. 디졸버 기술이 사용되는 경우, 디졸버는 스위치 오프된다. 완전한 혼합 후, 혼합 용기를 질소로 플러싱한다.
- [0067] 구성요소 비소수성 폴리올 1 폴리알킬렌옥사이드 트리올, Voranol CP 4610(분자량: 4500)
- [0068] 폴리올알킬렌 옥사이드 아민 1은 Jeffamine D 403으로 입수 가능한 폴리옥시알킬렌 아민이다.
- [0069] 폴리알킬렌 옥사이드 아민 2는 400의 분자량을 갖는 글리세린-개시 폴리글리콜 아민, Jeffamine 400 폴리아민이다.
- [0070] 상표 및 명칭 TIB 720으로 입수 가능한 비스무트-카복실레이트 촉매
- [0071] 상표 및 명칭 TOYOCAT DB 41로 입수 가능한 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔("DBU", CAS 229-713-7) 카복실산-블록 촉매
- [0072] 디부틸 주석 디라우레이트.
- [0073] 상표 및 명칭 DABCO 33LV로 입수 가능한 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄.
- [0074] 상표 및 명칭 TOYOCAT F-22로 입수 가능한 감열성 아민 촉매
- [0075] KaMin 100C(IMERYS)는 약 2 μm (90% > 10 μm)의 평균 입자 크기, 8.5 m²/g의 BET 표면적 및 6.0~6.5의 pH를 갖는 미리 건조되어 하소된 차이나 클레이(55% SiO₂, 45% Al₂O₃)이다.
- [0076] 분자체 3A
- [0077] Monomix G는 약 61%의 SiO₂ 및 약 31%의 MgO를 함유하는 2.5 내지 5.3 μm 의 중간 입자 크기를 갖는 탈크계 충전제(Imerys에서 입수 가능)이다.
- [0078] Aerosil R 202는 소수성 변성된 폴리디메틸실록산-코팅 건식 실리카이다.
- [0079] 표 1에 열거된 구성요소를 사용하여 2개의 폴리올 제형을 제조한다. 2.7의 관능도 및 약 136의 당량을 갖는 상표 및 명칭 Voranate M220으로 입수 가능한 폴리머 메틸렌 디페닐 이소시아네이트.
- [0080] 2.2의 관능도 및 143의 당량을 갖는 상표 및 명칭 ISONATE M143으로 입수 가능한 카보디이미드 변성 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트.
- [0081] Voranol 400은 DOW Chemical Company에서 입수 가능한, 212 g/mol 분자량의 평균 분자량 및 약 55 mg KOH/g의 OH가를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 호모폴리머이다.
- [0082] Voranol 2000L은 DOW Chemical Company에서 입수 가능한, 1000 g/mol 분자량의 평균 등가 분자량 및 약 55 mg KOH/g의 OH가를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 호모폴리머이다.

- [0083] Voranol CP4610은 DOW Chemical Company에서 입수 가능한, 1603 g/mol 분자량의 평균 등가 분자량 및 약 35 mg KOH/g의 OH가를 갖는 글리세린-개시 프로폭실화 및 에톡실화 기반의 트리올이다.
- [0084] Poly bd© R20LM은 Cray Valley에서 입수 가능한, 1300 g/mol의 분자량 및 2의 다분산도를 갖는 부타디엔의 액체 하이드록실 말단 폴리머이다.
- [0085] Vorapel™ D3201은 DOW Chemical Company에서 입수 가능한, 1921~2125 g/mol의 평균 분자량 및 약 56 mg KOH/g의 OH가를 갖는 소수성 변성 (폴리부틸렌옥사이드)디올이다.
- [0086] 폴리 THF는 1950~2050 g/mol의 분자량 및 54.7~57.5의 하이드록실가를 갖는 폴리(테트라메틸렌-옥사이드)디올이다.
- [0087] 경화된 조성물은 상기 공정에 의해 표 3에 열거된 폴리올 및 이소시아네이트 제형으로부터 제조된다. 경화 후 조성물의 시험 결과를 표 3에 나타내었다.

표 1

실시예 약어/설명	실시예 1 POLY 1	실시예 2 POLY 2
재료/구성 요소	양	양
비소수성 폴리올 1	44.3	51.0
모노 에틸렌 글리콜		7.2
1,4 부탄디올	9.6	
폴리알킬렌 옥사이드 아민 1 Jeffamin T-403		3.5
폴리알킬렌 옥사이드 아민 2	0.6	
디옥틸주석머캡타이드 촉매		0.1
비스무트-카복실레이트 촉매	0.1	
1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 카복실산-블록 촉매		0.8
감열성 아민 촉매	0.3	
1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄		0.1
Monomix G		35.3
하소된 차이나 클레이	43.6	
소수성 변성된 폴리디메틸실록산-코팅 건식 실리카	1.5	1.0
분자체		1.0

- [0088]
- [0089] 표 2에 열거된 구성요소로부터 이소시아네이트 관능성 프리폴리머를 제조한다.
- [0090] 표 3은 1:1 믹서를 사용한 본 발명 및 비교 2K 폴리우레탄 접착제의 영률, 전단 강도, 및 상온에서의 파단 연신율을 포함한 물성을 나타낸다.
- [0091] 데이터는 명시된 폴리 및 이소시아네이트 성분의 1:1 혼합물에 기초한 혼합된 2K 폴리우레탄 접착제를 나타낸다. DMA로 표시되지 않은 경우 데이터는 T-bone 샘플로 DIN Norm에 따라 생성된다. 영률의 온도 의존성에 대한 DMA 마킹된 데이터는 DMA 측정으로 생성된다.

표 2

이소시아네이트 성분의 레시피

	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
실시예 약어/설명	ISO 1	ISO 2	ISO 3	ISO 4	ISO 5	ISO 6
기술	Voranol™ 1010L	Voranol™ 1010L	POLYBD R20LM	POLYBD R20LM	PTHF 2000	Vorapel™ D 3200
	100	100	100	100	100	100
재료/구성요소	양	양	양	양	양	양
Isonate M 143	12.5	44.2	12.5	42.8	41.5	41.7
Desmodur N 3400	5	5.0	5	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220	36		36			
Voranol™ 400	5		5			
Voranol™ 1010L	12.5	18.2				
Vorapel™ D 3201						18.2
PTHF 2000					18.2	
POLYBD R20LM			12.5	18.2		
KaMin 100 C	27.35	31.1	27.35	32.5	33.8	33.6
Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
실시예 약어/설명	ISO 7	ISO 8	ISO 9	ISO 10	ISO 11	ISO 12
기술	Vorapel™ D 3201 / polyBD	Vorapel™ D 3201 / polyBD	Vorapel™ D 3201 / polyBD	Voranol™ 1010L / polyBD	Voranol™ 1010L / polyBD	Voranol™ 1010L / polyBD
(비)	20/80	50/50	80/20	20/80	50/50	80/20
재료/구성요소	양	양	양	양	양	양
Isonate M 143	42.8	42.5	42.0	43.3	43.6	44.0
Desmodur N 3400	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220						
Voranol™ 400						
Voranol™ 1010L				3.6	9.1	14.6
Vorapel™ D 3201	3.6	9.1	14.6			
PTHF 2000						
POLYBD R20LM	14.6	9.1	3.6	14.6	9.1	3.6
KaMin 100 C	32.5	32.8	33.3	32.0	31.7	31.4
Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0092]

[0093] 개시된 조성물의 실시예 및 비교예의 습열 노출 성능은, 상온에서 7일 동안 경화된 접착제 샘플 대비 추가로 7일 동안 습포(70℃, 100% 상대 습도) 처리에 노출된 샘플의 영률의 변화에 기초하여 평가된다.

[0094] 본 발명 및 비교예의 온도 안정성 성능은 -30℃, 23℃, 및 85℃에서 측정된 접착제 샘플의 탄성률의 변화에 기초하여 평가된다.

표 3

	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20
실시예 약어	POLY 2 ISO 1	POLY 1 ISO 2	POLY 2 ISO 3	POLY 1 ISO 4	POLY 1 ISO 5	POLY 1 ISO 6
	비교예	비교예	비교예	본 발명	본 발명	본 발명
폴리올	Voranol™ 1010L - MEG	Voranol™ 1010L - BDO	POLYBD R20LM - MEG	POLYBD R20LM - BDO	PTHF - BDO	Vorapel™ D 3201 - DBO
	100	100	100	100	100	100
물성(1:1 비율의 POLY 와 ISO)						
영률(MPa)	271 (2)	187 (7)	578 (20)	360 (28)	330 (17)	253 (23)
습포 후 영률(MPa)	115	155 (7)	298 (10)	389 (24)	342 (15)	222 (12)
습포 후 영률 변화 (손실%)	58%	17%	48%	8%	4%	12%
주변에서의 파단 연신율(%)	77	79	47	42	62	67
전단 강도(MPa) (표준 편차)	18.3 (1.0)	18.9 (0.8)	16.8 (0.2)	18.0 (0.8)	20.0 (1.7)	17.0 (0.3)
-35°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	1710	1764	1365	909	777	958
23°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	351	129	322	234	196	146
85°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	34	33	15	55	61	40
탄성률 DMA, 23°C/85°C 비	10	4	21	4	3	4
탄성률 DMA, -35°C/23°C, 비	5	14	4	4	4	7
DMA 에 의한 Tg / tan δ (°C)	57	3	64	-39, 79	-42, 71	-32 / 33

[0095]

[0096]

모든 Voranol™ 1010L 프리폴리머, MEG 경질 분절 기반의 레시피 POL 2 - ISO 1은 습포 노출 후 영률의 유의미한 58% 감소를 보여준다. 23°C에서 351 MPa의 영률은 85°C에서 35 MPa로 10배만큼 크게 감소한다. 연질 분절 및 경질 분절의 친수성 성질은 습포 노출 동안 물 흡수를 촉진하고, 이는 가소화 효과 및 탄성률의 감소를 초래한다. 유사한 극성의 연질 및 경질 분절은 이미 비교적 낮은 57°C(T_g)에서 상 분리의 손실을 초래하고, 이는 -35°C 내지 85°C의 온도 범위에서 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 상당한 감소를 초래한다. 탄성률은 23°C에서 352 MPa로부터 85°C에서 35 MPa로 10배만큼 크게 감소한다.

[0097] [표 3 (계속)]

	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26
실시예 약어	POLY 1 ISO 7	POLY 1 ISO 8	POLY 1 ISO 9	POLY 1 ISO 10	POLY 1 ISO 11	POLY 1 ISO 12
	본 발명	본 발명	본 발명	비교예	본 발명	비교예
폴리올	Vorapel™ D 3201 / polyBD- DB0	Vorapel™ D 3201 / polyBD - DB0	Vorapel™ D 3201 / polyBD - BD0	Voranol™ 1010L / polyBD - DB0	Voranol™ 1010L / polyBD - DB0	Voranol™ 1010L/ polyBD - BD0
	20/80	50/50	80/20	20/80	50/50	80/20
물성(1:1 비율의 POLY와 ISO)						
영률(MPa)	284 (34)	264 (26)	233 (25)	269 (6)	189 (25)	179 (17)
습포 후 영률(MPa)	218 (14)	243 (50)	247 (23)	186 (22)	175 (13)	146 (6)
습포 후 영률 변화 (손실%)	23%	8%	6%	37%	7%	18%
주변에서의 파단 연신율(%)	60 (0)	60 (3)	64 (4)	53 (6)	77 (9)	82 (9)
전단 강도(MPa) (표준 편차)	17.0 (0.1)	17 (0.4)	16.8 (0.3)	15.4 (0.8)	17.8 (0.6)	17.0 (0.6)
-35°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	681	723	1024	822	1269	1569
23°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	135	135	162	133	155	142
85°C에서의 탄성률 DMA (MPa)	35	40	43	32	36	39
탄성률 DMA, 23°C/85°C 비	4	3	4	4	4	4
탄성률 DMA, -35°C/23°C, 비	5	5	6	6	8	11
DMA에 의한 T _g / tan δ (°C)	-35 / 63	-33 / 82	-31 / 80	12	0	0

[0098]

[0099]

레시피 POL 1 - ISO 2에서의 더 소수성인 경질 분절 1,4-부탄디올로의 변화는 습포 노출 후의 습열 안정성을 크게 향상시킨다(단지 17%의 변화). 그러나, 온도에 따른 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 감소율은 -35°C와 23°C 사이에서 14배로 여전히 매우 높다.

[0100]

레시피 POL 2 - ISO 3에서의 더 소수성인 polyBD 연결 분절 모이어티 및 친수성 경질 분절 모이어티 MEG로의 변화는 성능 향상을 나타내지 않는다. 습포 노출 후 영률의 감소는 48%로 매우 높다. 온도에 따른 영률의 변화율은 23°C와 85°C 사이에서 21배로 매우 높다.

[0101]

청구된 제형 POL 1 - ISO 4, POL 1 - ISO 5, POL 1 - ISO 6의 경질-연질 분절 설계의 변화는 습열 성능뿐만 아니라 온도 안정성 성능도 향상된 것을 보여준다.

[0102]

소수성 1,4 부탄디올 경질 분절 모이어티 및 소수성 연결 분절 polyBD(ISO 4), polyTHF(ISO 5), 및 (폴리부틸렌옥사이드)-디올(ISO 6)을 함유하는 조성물은 단지 4 내지 12%의 영률 감소를 나타내며, 이는 우수한 습열 안정성을 보여준다. -35°C 내지 23°C 및 23°C 내지 85°C의 온도 범위에 따른 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화율은 매우 낮은 3 내지 7배를 나타낸다. 85°C에서의 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)은 40-60 MPa로 매우 높다.

[0103]

개시된 조성물 POL 1 - ISO 7, POL 1 - ISO 8, POL 1 - ISO 9의 연결 분절의 추가 변성은 유사한 성능을 나타낸다. (폴리부틸렌옥사이드)-디올과 polyBD의 20:80(ISO 7), 50:50(ISO 8), 및 80:20(ISO 9)의 비의 혼합물은 마찬가지로 양호한 습열 노출 및 온도를 나타낸다.

[0104]

연질 분절 모이어티의 또 다른 변성은 차별화된 성능을 갖는 개시된 조성물을 생성한다. 레시피 POL 1 - ISO 10 -12는 Voranol™ 1010L과 polyBD R20LM의 혼합물에 기초한다.

[0105] -35℃ 내지 23℃ 및 23℃ 내지 85%의 온도 범위에 따른 탄성률(예를 들어, 영률 또는 전단 저장 탄성률)의 변화율은 매우 낮은 3 내지 7배를 나타낸다. 85℃에서의 영률은 40~60 MPa로 매우 높다.