



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0033586
(43) 공개일자 2019년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) C09J 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)
C08G 59/502 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7005537

(22) 출원일자(국제) 2017년07월25일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2019년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/043622

(87) 국제공개번호 WO 2018/022555
국제공개일자 2018년02월01일

(30) 우선권주장
16181797.8 2016년07월28일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
엘지미아비 소하이브
독일 데-41453 노이쾰 카를-슈츠-스트라췌 1

(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 고성능 에폭시 접착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물에 관한 것으로, 상기 전구체는

a) 하기를 포함하는 파트 (A):

i. 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;

ii. 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;

iii. 금속 질산염 촉매;

iv. 선택적으로, 금속 트라이플레이트(triflate) 촉매; 및

b) 하기를 포함하는 파트 (B):

i. 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지;

ii. 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지;

iii. 코어-셸 중합체 강인화제;

iv. 충전제 재료; 및

v. 선택적으로, 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.

본 발명의 조성물은 구조용 접합 응용에, 특히 항공 및 항공우주 산업에서의 제조 작업에서 부품을 접착식으로 접합하는 데 사용하기에 특히 적합하다. 본 발명은 또한 이러한 에폭시 수지계 경화성 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/5026 (2013.01)

C08G 59/56 (2013.01)

C08G 59/686 (2013.01)

C09J 11/04 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 11/08 (2013.01)

C09J 5/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 접착제를 위한 전구체 조성물로서, 상기 전구체는

a) 하기를 포함하는 파트 (A):

- i. 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- ii. 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- iii. 금속 질산염 촉매;
- iv. 선택적으로, 금속 트라이플레이트(triflate) 촉매;

v. 및

b) 하기를 포함하는 파트 (B):

- i. 적어도 3개의 작용기를 갖는 적어도 하나의 다작용성 제1 에폭시 수지;
- ii. 제1 에폭시 수지와 구별되는 적어도 하나의 제2 에폭시 수지;
- iii. 코어-셸 중합체 강인화제;
- iv. 충전제 재료; 및
- v. 선택적으로, 에폭시계 반응성 희석제

를 포함하는, 전구체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지는 방향족 아민계 에폭시 수지인, 전구체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 페놀계 에폭시 수지인, 전구체 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하는 제1 에폭시 경화제는 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 50 g, 또는 심지어 아민 등가물의 몰당 적어도 55 g인, 전구체 조성물.

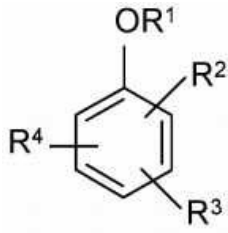
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 에폭시 경화제는 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도되는 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하는, 전구체 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 2차 경화제는 이미다졸, 이미다졸-염, 이미다졸린 또는 방향족 3차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 방향족 3차 아민은 바람직하게는 하기 화학식의 구조를 갖는, 전구체 조성물:

[화학식 3]



(여기서,

R^1 은 H 또는 알킬, 예컨대 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸이고;

R^2 는 $CH_2-NR^5R^6$ 이고;

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 존재하거나 부재할 수 있고, 존재하는 경우 R^3 및 R^4 는 $CH_2-NR^5R^6$ 이고;

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 알킬, 바람직하게는 CH_3 또는 CH_2CH_3 임).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 질산염 촉매의 금속 염은 I족 금속 양이온, II족 금속 양이온, 및 란탄족 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전구체 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 3개의 작용기를 갖는 방향족 다작용성 제1 에폭시 수지는 글리시딜 아민 유형 에폭시 수지, 바람직하게는 트라이글리시딜 아미노페놀 에폭시 화합물, 트라이글리시딜 아미노크레졸 에폭시 화합물, 테트라글리시딜 다이아미노다이페닐 메탄 에폭시 화합물, 테트라글리시딜 메타-자일릴렌다이아민 에폭시 화합물, 테트라글리시딜 비스아미노 메틸 사이클로헥산 에폭시 화합물, 테트라글리시딜 글리콜우릴 에폭시 화합물, 및 글리시딜 페놀 유형 에폭시 수지, 바람직하게는 페놀 노볼락 에폭시 화합물 및 트라이페닐 메탄 트라이글리시딜 에테르 화합물로부터 선택되는, 전구체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

a) 하기를 포함하는 파트 (A):

- i. 파트 (A)의 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 또는 55 내지 85 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- ii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%, 5 내지 30 중량%, 7 내지 25 중량%, 또는 심지어 8 내지 20 중량%의, 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- iii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 13 중량%의 금속 질산염 촉매;
- iv. 선택적으로, 파트 (A)의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 9 중량%, 또는 심지어 4 내지 8 중량%의 금속 트라이플레이트 촉매;
- v. 선택적으로, 1 내지 30 중량%, 2.5 내지 25 중량%, 또는 심지어 5 내지 20 중량%의 코어-셸 중합체 강인화제;
- vi. 선택적으로, 1 내지 15 중량%, 2 내지 12 중량%, 또는 3 내지 10 중량%의 충전제 재료; 및

b) 하기를 포함하는 파트 (B):

- i. 파트 (B)의 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%, 25 내지 55 중량%, 25 내지 50 중량%의, 적어도 3개의 작용

기를 갖는 방향족 다작용성 제1 에폭시 수지;

ii. 파트 (B)의 중량을 기준으로 2.5 내지 55 중량%, 5 내지 50 중량%, 또는 심지어 7.5 내지 45 중량%의 제2 에폭시 수지;

iii. 선택적으로, 파트 (B)의 중량을 기준으로 2 내지 50 중량%, 5 내지 45 중량%, 7 내지 40 중량%, 또는 심지어 9 내지 35 중량%의 코어-셀 중합체 강인화제;

iv. 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 1.5 내지 7 중량%의 충전제 재료; 및

v. 선택적으로, 파트 (B)의 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 15 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%, 또는 심지어 15 내지 25 중량%의 에폭시계 반응성 희석제를 포함하는, 전구체 조성물.

청구항 10

기재에 물품을 접합하는 방법으로서,

a) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물을 제공하는 단계;

b) 파트 (A)와 파트 (B)를 배합하여 경화성 접착제 조성물을 형성하도록 하는 단계;

c) 경화성 접착제 조성물을 물품의 표면의 적어도 일부에 그리고/또는 기재에 적용하는 단계;

d) 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계; 및

e) 경화성 접착제 조성물을 경화되게 하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 물품은 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 사용하기 위한 것들로부터 선택되는, 방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 물품 및/또는 표면은 열가소성 중합체, 금속, 복합재, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는, 방법.

청구항 13

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계 동안 브래킷(bracket)을 유지하기 위해 지지 고정구를 사용하는 단계를 포함하지 않는, 방법.

청구항 14

산업 응용을 위한, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업을 위한 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전구체 조성물의 용도.

청구항 15

기재에 물품을, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 사용하기 위한 브래킷을 접합하기 위한 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전구체 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 일반적으로 에폭시 수지계 경화성 조성물, 더 구체적으로 에폭시 수지계 경화성 접착제 조성물 분야에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 구조용 접합 응용에, 특히 항공 및 항공우주 산업에서의 제조 작업에서 부품을 접착식으로 접합하는 데 사용하기에 특히 적합하다. 본 발명은 또한 이러한 에폭시 수지계 경화성 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 구조용 접착제는 기계식 체결구(mechanical fastener)에 비견되는 기계적 강도로 재료를 접합시킬 수 있는 접착제 조성물이다. 이들은 통상적인 접합 기술, 예를 들어 용접, 납땜 또는 기계식 체결구, 예컨대 너트와 볼트, 나사 및 리벳(rivet)을 대체하거나 증강하기 위해 사용될 수 있다. 특히, 운송 및 건설 산업에서, 구조용 접착제는 기계식 체결구의 경량 지지체를 제공하거나 심지어는 그의 대체물을 제공할 수 있다. 더욱이, 항공우주 응용에서, 에폭시계 접착제는 통상 승온에서, 예를 들어 100 내지 130℃ 정도로 높은 온도에서 접착 강도 및 기계적 특성과 관련하여 어려운 요건을 충족시킬 필요가 있다.
- [0003] 에폭시 수지계 조성물은 오래 전부터 이미 우수한 접착 특성 및 기계적 특성에 대해 알려져 있으며, 다양한 응용에서 접합제로서 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 조성물 중 다수는 잠재적 경화제 (예를 들어, 다이시안 다이아미드, 무수물 또는 방향족 아민, 예를 들어 다이아미노다이페닐 설펜)를 함유하며, 접착제 조성물의 경화를 위하여 고온을 필요로 한다. 이러한 접착제 시스템은 "1-성분 시스템"으로 지칭된다. 유리하게는, 1-성분 시스템은 접합 두께의 조정을 단순화하는 필름으로서 적용될 수 있다. 다른 한편으로, 상기 1-성분 시스템은 실온에서 저장될 때 제한된 저장 수명을 나타낼 수 있으며, 종종 승온에서 일어나는 경화로 인해 경화 절차 동안 오븐 또는 오토클레이브의 사용을 필요로 한다. 반응성이 더 큰 경화제를 포함하는 다른 에폭시 접착제 제형은 더 낮은 온도에서 경화될 수 있다. 이러한 시스템은 "2-성분 시스템"으로 지칭되는데, 그 이유는 적어도 대부분의 에폭시 수지가 초기 가교결합을 피하기 위하여 경화제로부터 분리되어 유지되기 때문이다. 이들 2개의 파트는 접착제의 적용 시에 배합되어 경화 반응을 개시한다. 이들 2-성분 시스템은 제한된 저장 수명의 문제를 피할 수 있으며, 1-성분 시스템보다 더 낮은 온도에서, 예를 들어 심지어 실온에서도 추가로 경화될 수 있다. 2-성분 에폭시 접착제의 많은 응용에서는, 심지어 실온에서도 신속한 경화 시간이 바람직하거나 심지어는 필수적이다. 동시에, 심지어 실온에서의 경화를 위한 경우에도, 달성되는 접착 접합이 우수한 기계적 강도 및 접착 강도를 나타내는 것이 또한 매우 바람직하거나 심지어는 필수적이다. 게다가, 운송, 자동차, 항공기 및 항공우주 제조 산업에서와 같은 많은 전형적인 응용에서는, 심지어 승온에서도 기계적 강도 및 접착 강도가 요구된다.
- [0004] 항공 및 항공우주 산업에서의 접착 접합 작업에 사용되는 실온 경화성 구조용 접착제 조성물의 예가, 예를 들어 유럽 특허 제2 402 394호 (우(Wu) 등)에 기재되어 있다.
- [0005] 산업적 제조 작업에서, 특히 구조용 접착제에 의해 접합된 부품이 종종 승온에 노출되고 고도의 기계적 강도를 여전히 나타내어야 하는 자동차, 운송, 항공기 및 항공우주 분야에서, 접착제에 대한 기대는 높다. 특히, 구조용 접착제 조성물은 심지어 승온에서도 일반적으로 알려진 높은 중첩 박리 강도 및 높은 중첩 전단 강도와 같은 고도의 인성을 나타내는 접착 접합으로 신속하게 경화되는 것이 매우 바람직하다.
- [0006] 당업계에서 부품 접합용으로 알려진 접착제 조성물과 관련된 기술적 이점과 충돌함이 없이, 구조용 접합 응용에 사용하기에 적합한 신속 경화 접착제 조성물에 대한 강한 필요성이 여전히 존재한다.
- [0007] 본 발명의 구조용 접착제 및 방법의 다른 이점은 하기의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물에 관한 것으로, 상기 전구체는
- [0009] a) 하기를 포함하는 파트 (A):
- [0010] i. 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- [0011] ii. 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- [0012] iii. 금속 질산염 촉매;
- [0013] iv. 선택적으로, 금속 트라이플레이트(triflate) 촉매;
- [0014] v. 선택적으로, 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0015] vi. 선택적으로, 충전제 재료; 및
- [0016] b) 하기를 포함하는 파트 (B):

- [0017] i. 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지;
- [0018] ii. 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지;
- [0019] iii. 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0020] iv. 충전제 재료;
- [0021] v. 선택적으로, 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.
- [0022] 본 발명은 추가로 기재에 물품을 접합하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은
- [0023] a) 전술된 바와 같은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물을 제공하는 단계;
- [0024] b) 파트 (A)와 파트 (B)를 배합하여 경화성 접착제 조성물을 형성하도록 하는 단계;
- [0025] c) 경화성 접착제 조성물을 물품의 표면의 적어도 일부에 그리고/또는 기재에 적용하는 단계;
- [0026] d) 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계; 및
- [0027] e) 경화성 접착제 조성물을 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0028] 더욱이, 본 발명은 산업 응용을 위한, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업을 위한 전술된 바와 같은 전구체 조성물의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물에 관한 것으로, 상기 전구체는
- [0030] a) 하기를 포함하는 파트 (A):
- [0031] i. 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- [0032] ii. 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- [0033] iii. 금속 질산염 촉매;
- [0034] iv. 선택적으로, 금속 트라이플레이트 촉매;
- [0035] v. 선택적으로, 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0036] vi. 선택적으로, 충전제 재료; 및
- [0037] b) 하기를 포함하는 파트 (B):
- [0038] ii. 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지;
- [0039] iii. 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지;
- [0040] iv. 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0041] v. 충전제 재료;
- [0042] vi. 선택적으로, 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.
- [0043] 본 발명과 관련하여, 전술된 바와 같은 경화성 조성물이 탁월한 전체 접착 특성 및 강한 접착 접합을 제공하면서 실온에서 신속한 경화를 제공한다는 것이 의외로 밝혀졌는데, 이는, 상기 경화성 조성물을 구조용 접합 응용에 사용하기에 매우 적합하게 한다.
- [0044] 특히, 이는 파트 (A) 및 파트 (B)의 특별하고 독특한 조합에 기인하는 것으로 밝혀졌으며, 파트 (A)는 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제, 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제, 금속 질산염 촉매, 선택적으로, 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하고, 파트 (B)는 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지, 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지, 코어-셀 중합체 강인화제, 충전제 재료, 선택적으로, 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.

[0045] 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물은 구조용 접합 응용에, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주와 같은 다양한 산업에서 부품을 접착식으로 접합하는 데 사용하기에 특히 유용할 수 있다. 본 발명에 따른 경화성 접착제 전구체 조성물은 자동차, 운송, 항공기 또는 항공우주 산업에서 부품을 접착식으로 접합하는 데 전형적으로 사용되는 종래의 에폭시계 조성물에 비해 더 다목적인 대체물이다. 이들은 우수한 저장 수명, 심지어 주위 온도에서도 신속한 경화뿐만 아니라, 심지어 승온에서도 그로부터 얻어지는 접착 접합의 높은 기계적 강도의 바람직한 조합을 제공할 수 있다. 게다가, 본 발명에 따른 경화성 접착제 조성물이 임의의 상황에서 지지 고정구를 사용할 필요 없이 브래킷과 같은 소형 부품을 접착식으로 접합하기 때문에 이러한 조성물을 사용하는 접합 작업은 보다 비용 효과적이고, 덜 복잡할 것으로 여겨진다. 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업과 같은 산업 생산과 관련하여, 본 발명의 경화성 접착제 조성물은 증가된 생산 속도 및 더 빠른 접합 작업을 가능하게 한다.

[0046] 본 발명과 관련하여, "실온"이라는 용어는 101 kPa의 주위 압력 조건에서 23°C (± 2°C)의 온도를 지칭한다.

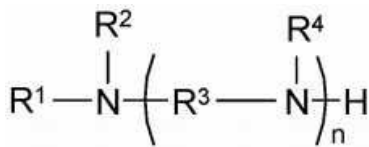
[0047] 본 발명에 사용하기에 적합한 에폭시 경화제는 에폭시 수지를 가교결합 (경화)할 수 있는 화합물이다. 본 발명에 따른 적합한 경화제는 1차, 2차 또는 심지어 3차 아민일 수 있다. 파트 (A)에 존재하는 에폭시 경화제 시스템은 2개의 에폭시 경화제, 즉 제1 에폭시 경화제 및 제1 에폭시 경화제와 구별되는 (즉 화학적으로 상이한) 제2 에폭시 경화제를 포함한다.

[0048] 본 발명에 사용하기 위한 제1 에폭시 경화제는 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량 (AEW)이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g이다. 이러한 관점에서, 본 발명에 사용하기 위한 제1 에폭시 경화제는 상기 언급된 (AEW) 요건을 충족한다면, 임의의 지방족, 지환족, 선형, 분지형 또는 방향족 폴리에테르 아민일 수 있다.

[0049] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제가 이의 고유한 높은 반응성으로 인해 경화성 접착제에 신속한 경화 특성을 제공하면서도, 에폭시 수지로 경화한 후에 탁월한 내화학성을 추가로 제공하는 것으로 여겨진다.

[0050] 특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 제1 에폭시 경화제는 하기 일반 구조를 가질 수 있다:

[0051] [화합식 1]



[0052]

[0053] 여기서,

[0054] 잔기 R^1 , R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소, 또는 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 (예컨대 알킬) 또는 알콕시 또는 폴리옥시알킬 잔기를 나타낼 수 있고;

[0055] R^3 은 폴리에테르 알킬 잔기를 나타내며, 이는 바람직하게는 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하고;

[0056] n 은 1 내지 10의 임의의 정수를 나타낸다.

[0057] 바람직한 태양에서, 잔기 R^1 , R^2 및 R^4 는 아민이 적어도 1개 또는 2개의 1차 아민 기를 함유하도록 선택된다.

[0058] 특정 태양에서, 제1 에폭시 경화제는 1개 또는 2개 또는 그 이상의 1차 아민 모이어티(moiety)를 갖는 폴리에테르 아민이다. 폴리에테르 아민은 1 내지 12개 또는 심지어 1 내지 6개의 카테나형(catenary) 에테르 (산소) 원자를 가질 수 있다.

[0059] 바람직한 태양에서, 제1 에폭시 경화제는 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도되는 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함한다. 본 명세서에서 사용하기에 적합한 예시적인 폴리에테르 아민이 헌츠만 케미칼스(Huntsman Chemicals)로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 구매가능하거나, 예를 들어 독일 루드빅사펜 소재의 바스프(BASF)로부터 TTD (4,7,10-트라이옥사트라이데칸-1,13-다이아민)로 구매가능하다. 추가의 바람직한 태양에서, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도되는 적어도 하나의 폴리에테르 아민과 에폭사이드 수지의 부가물이 제1 에폭시 경화제로서 사용된다. 예를 들어, TTD와 구매가능한 에폭시 수

지, 에컨대 에폰(Epon) 828의 부가물이 유리하게 사용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 전구체 조성물의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 제1 에폭시 경화제는 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 50 g, 또는 심지어 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 55 g인 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함한다.

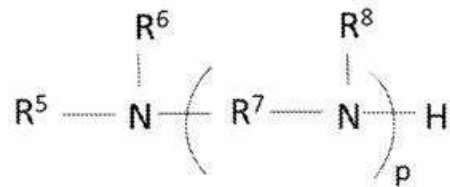
[0061] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는 파트 (A)의 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 또는 심지어 55 내지 85 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제를 포함한다.

[0062] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (A) 내에 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 제2 에폭시 경화제는 특별히 제한되지 않는다. 제1 에폭시 경화제와 화학적으로 상이하다면, 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 에폭시 경화제가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 이러한 관점에서, 본 발명에 사용하기 위한 제2 에폭시 경화제는 임의의 지방족, 지환족, 선형, 분지형 또는 방향족 아민일 수 있다.

[0063] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제가 경화 반응에 가속 효과를 제공하며, 실온에서 경화되는 능력에 유익하게 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

[0064] 특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 제2 에폭시 경화제는 하기 일반 구조를 가질 수 있다:

[0065] [화학식 2]



[0066]

[0067] 여기서,

[0068] 잔기 R^5 , R^6 및 R^8 은 서로 독립적으로 수소, 또는 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 (예컨대 알킬) 또는 알콕시 또는 폴리옥시알킬 잔기를 나타낼 수 있고;

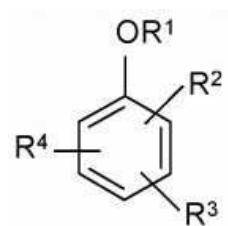
[0069] R^7 은 탄화수소, 알킬에테르 또는 폴리에테르 알킬 잔기를 나타내며, 이는 바람직하게는 약 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하고;

[0070] p 는 1 내지 10의 임의의 정수를 나타낸다.

[0071] 특정 태양에서, 잔기 R^1 , R^2 및 R^4 는 아민이 적어도 1개 또는 2개의 1차 아민 기를 함유하도록 선택된다.

[0072] 본 발명의 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 2차 경화제는 이미다졸, 이미다졸-염, 이미다졸린 또는 방향족 3차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 방향족 3차 아민은 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것들을 포함한다:

[0073] [화학식 3]



[0074]

[0075] 여기서,

[0076] R^1 은 H 또는 알킬, 예컨대 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸이고;

- [0077] R^2 는 $CH_2-NR^5R^6$ 이고;
- [0078] R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 존재하거나 부재할 수 있고, 존재하는 경우 R^3 및 R^4 는 $CH_2-NR^5R^6$ 이고;
- [0079] R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 알킬이며, 바람직하게는 CH_3 또는 CH_2CH_3 이다.
- [0080] 화학식 3의 구조를 갖는 본 발명에 사용하기 위한 예시적인 2차 경화제는 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코포레이티드(Air Products and Chemicals Inc.)로부터 상표명 안카민(ANCAMINE) K54로 구매가능한 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀을 포함한다.
- [0081] 본 발명의 전구체 조성물의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 제2 에폭시 경화제는 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 50 g, 아민 등가물의 몰당 적어도 100 g, 아민 등가물의 몰당 적어도 150 g, 아민 등가물의 몰당 적어도 200 g 또는 심지어 아민 등가물의 몰당 적어도 250 g이다.
- [0082] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는 파트 (A)의 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%, 5 내지 30 중량%, 7 내지 25 중량%, 또는 심지어 8 내지 20 중량%의 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제를 포함한다.
- [0083] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (A) 내에 금속 질산염 촉매를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 금속 질산염 촉매는 특별히 제한되지 않는다. 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 금속 질산염 촉매가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다.
- [0084] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 금속 질산염 촉매가 경화 반응에 추가로 가속 효과를 제공하며, 경화성 접착제 조성물의 요변성 특성에 유익하게 영향을 미치는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제와 반응성 착물을 형성하는 것으로 여겨진다. 따라서, 얻어진 접합의 우수한 기계적 강도와 함께, 주위 온도에서의 경화가 달성될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 금속 질산염 촉매의 금속 염은 I족 금속 양이온, II족 금속 양이온 및 란탄족 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0086] 특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 금속 질산염 촉매는 질산칼슘, 질산알루미늄, 질산마그네슘, 질산리튬, 질산란탄, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 태양에서, 금속 질산염 촉매는 질산칼슘, 질산마그네슘, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용하기 위한 금속 질산염 촉매는 질산칼슘이다. 특히 바람직한 태양에서, 금속 질산염 촉매는 질산칼슘이고, 2차 경화제는 3차 아민, 바람직하게는 방향족 3차 아민, 더 바람직하게는 화학식 3의 구조를 갖는 방향족 3차 아민이며, 이 중 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀이 특히 바람직하다.
- [0087] 바람직하게는, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는 파트 (A)의 중량을 기준으로 적어도 0.5 중량%, 적어도 1 중량%, 또는 심지어 적어도 1.5 중량%의 금속 질산염 촉매를 포함한다.
- [0088] 다른 바람직한 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는, 파트 (A)의 중량을 기준으로 15 중량% 미만, 14 중량% 미만, 또는 심지어 13 중량% 미만의 금속 질산염 촉매를 포함한다.
- [0089] 더욱 전형적으로, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는 파트 (A)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 13 중량%로 포함되는 양의 금속 질산염 촉매를 포함한다.
- [0090] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (A) 내에 금속 트라이플레이트 촉매를 선택적으로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 금속 트라이플레이트 촉매는 특별히 제한되지 않는다. 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 금속 트라이플레이트 촉매가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다.
- [0091] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 금속 트라이플레이트 촉매가 경화 반응을 추가로 가속하는 효과를 제공한다고 여겨진다.
- [0092] 본 발명의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 금속 트라이플레이트 촉매의 금속 염은 I족 금속 양이온, II족 금속 양이온 및 란탄족 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0093] 특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플

레이트, 리튬 트라이플레이트, 란타넘 트라이플레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 태양에서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용하기 위한 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트이다.

[0094] 바람직하게는, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (A)는 파트 (A)의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 9 중량%, 또는 심지어 4 내지 8 중량%로 포함되는 양의 금속 트라이플레이트 촉매를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (B) 내에 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지 및 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지를 포함한다. 상기 다작용성 제1 에폭시 수지의 사용은 더 높은 온도에서 경화된 조성물의 개선된 기계적 안정성, 예를 들어 승온에서 개선된 중첩 전단 강도의 효과를 가질 수 있다. 더욱이, 다작용성 제1 에폭시 수지와 상기 제2 에폭시의 상기 조합의 사용은 복수의 작용기의 기여로 인해, 승온 및 저온 둘 모두에서의 중첩 전단 강도와 같은 경화된 조성물의 기계적 안정성과 다양한 재료로 제조된 피착물들 사이의 접착 동안의 접착 성능 (예를 들어, 철 함유 재료로 제조된 피착물들의 접착, 알루미늄 함유 재료로 제조된 피착물들의 접착, 또는 철 함유 재료로 제조된 피착물과 알루미늄 함유 재료로 제조된 피착물의 접착 등)의 유리한 조합을 추가로 가져올 수 있다.

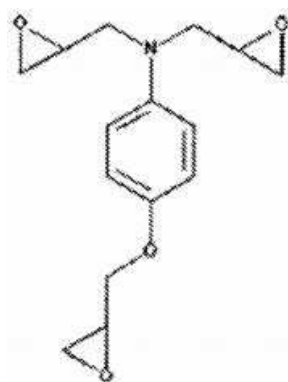
[0096] 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭시-작용기를 갖는 중합체이다. 전형적으로 그러나 배타적이지는 않게, 상기 중합체는 에폭시-작용기를 갖는 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하지만, 에폭시 수지는 예를 들어 에폭시기를 함유하는 실리콘계 중합체 또는 에폭시 기로 개질되거나 코팅된 유기 중합체 입자 또는 에폭시 기-함유 중합체로 개질되거나, 이 중에 분산되거나, 이로 코팅된 입자를 또한 포함할 수 있다. 에폭시-작용기는 수지가 가교결합 반응을 수행하도록 한다. 다작용성 제1 에폭시 수지는 평균 에폭시-작용성이 적어도 3이다. 제2 에폭시 수지는 평균 에폭시 작용성이 1, 1 초과 또는 적어도 2일 수 있다.

[0097] 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지, 예컨대 삼작용성 에폭시 수지는 단일 중합체일 수 있거나, 또는 둘 이상의 유형의 중합체의 조합일 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 삼작용성 이상의 액체 에폭시의 당량은 입수 용이성 및 반응성의 관점에서 약 60 이상, 또는 약 70 이상, 또는 약 80 이상이며, 경화된 에폭시 접착제의 내열성 관점에서는 약 1000 이하, 약 500 이하, 또는 약 300 이하이다.

[0098] 본 발명에 사용되는 삼작용성 에폭시 수지의 바람직한 예에는 글리시딜 아민 유형 에폭시 수지, 글리시딜 페놀 유형 에폭시 수지 등이 포함된다. 글리시딜 아민 유형 에폭시 수지의 예에는 트라이글리시딜 아미노페놀 에폭시 화합물, 트라이글리시딜 아미노크레졸 에폭시 화합물이 포함된다. 글리시딜 페놀 유형 에폭시 수지의 예에는 페놀 노볼락 에폭시 화합물, 트라이페닐 메탄 트라이글리시딜 에테르 화합물 등이 포함된다.

[0099] 트라이글리시딜 아미노페놀 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 일반 화학식 4로 표시되는 트라이글리시딜 p-아미노페놀:

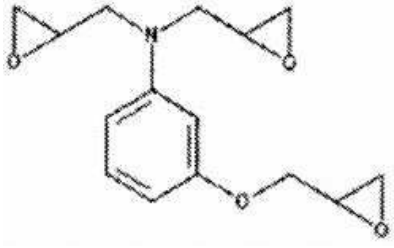
[0100] [화학식 4]



[0101]

[0102] 및 하기 일반 화학식 5로 표시되는 트라이글리시딜 m-아미노페놀이 포함된다:

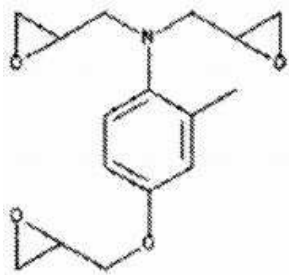
[0103] [화학식 5]



[0104]

[0105] 트라이글리시딜 아미노크레졸 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 6으로 표시되는 트라이글리시딜 아미노크레졸이 포함된다.

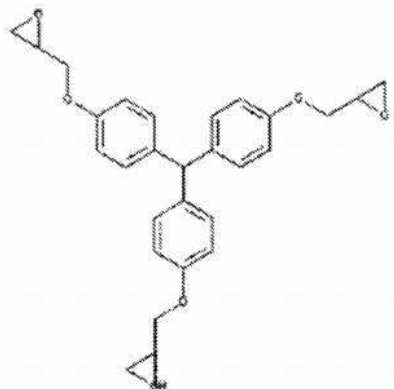
[0106] [화학식 6]



[0107]

[0108] 트라이페닐 메탄 트라이글리시딜 에테르 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 7로 표시되는 트라이페닐 메탄 트라이글리시딜 에테르가 포함된다.

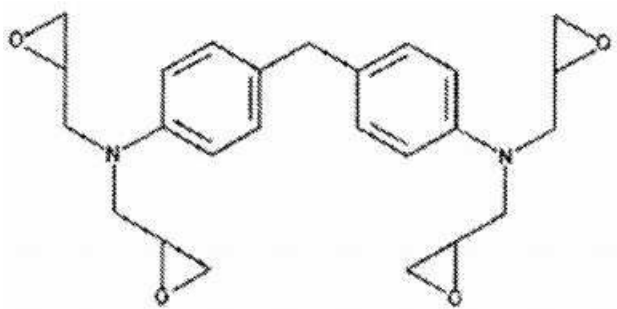
[0109] [화학식 7]



[0110]

[0111] 테트라글리시딜 다이아미노다이페닐 메탄 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 8로 표시되는 테트라글리시딜 다이아미노다이페닐 메탄 (4,4'-메틸렌 비스[N,N-비스(옥시라닐메틸) 아닐린])이 포함된다.

[0112] [화학식 8]

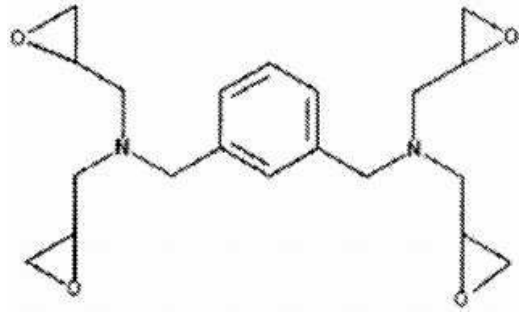


[0113]

[0114] 테트라글리시딜 메타-자일릴렌다이아민 에폭시 화합물의 바람직한 예로는 하기 화학식 9로 표시되는 테트라글리

시딜 메타-자일릴렌다이아민이 포함된다.

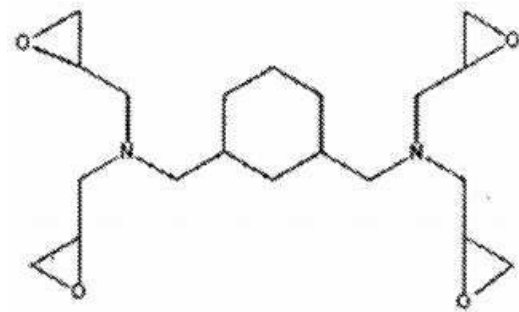
[0115] [화학식 9]



[0116]

[0117] 테트라글리시딜 비스아미노 메틸 사이클로헥산 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 10으로 표시되는 테트라글리시딜 비스아미노 메틸 사이클로헥산이 포함된다.

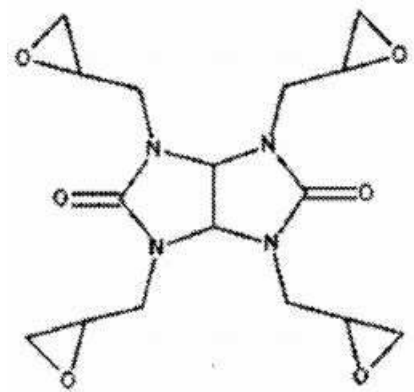
[0118] [화학식 10]



[0119]

[0120] 테트라글리시딜 글리콜우릴 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 11로 표시되는 테트라글리시딜 글리콜우릴이 포함된다.

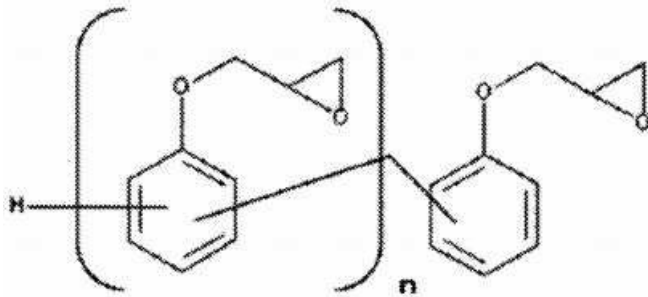
[0121] [화학식 11]



[0122]

[0123] 더욱이, 페놀 노블락 에폭시 화합물의 바람직한 예에는 하기 화학식 12로 표시되는 화합물이 포함된다:

[0124] [화학식 12]



[0125]

[0126] (여기서, n 은 2 이상임).

[0127]

바람직한 실시 형태에서, 다작용성 제1 에폭시 수지에는 삼작용성 이상의 에폭시 수지, 바람직하게는 삼작용성 에폭시, 사작용성 에폭시, 또는 이들의 조합이 포함된다. 더욱이, 바람직한 실시 형태에서, 삼작용성 이상의 액체 에폭시는 삼작용성 에폭시, 사작용성 에폭시, 또는 이들의 조합이다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 다작용성 제1 에폭시 수지로서 사용될 수 있는 에폭시 수지는 현츠만으로부터 상표명 택티스(TACTIX) 및 아랄다이트(ARALDITE)로 구매가능하다.

[0128]

다작용성 제1 에폭시 수지에 포함되지 않는, 당업자에게 잘 알려진 임의의 에폭시 수지가 본 명세서에 기재된 바와 같은 파트 (B) 내의 제2 에폭시 수지로서 사용될 수 있다. 그러한 에폭시 수지는 방향족, 지방족, 지환족 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 전형적인 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 에폭시 수지는 방향족이다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 글리시딜 또는 폴리글리시딜 에테르 유형의 모이어티를 포함한다. 이러한 모이어티는, 예를 들어 하이드록실 작용기 (예를 들어, 그러나, 폴리올을 포함하는 2가 또는 다가 페놀 또는 지방족 알코올로 한정되지 않음)와 에피클로로하이드린-작용기의 반응에 의해 얻어질 수 있다. 본 명세서에 언급되는 바와 같이, 2가 페놀은 페놀의 방향족 고리에 결합된 2개 이상의 하이드록시 기 ("방향족" 하이드록시 기로도 지칭됨)를 함유하는 페놀이거나, 폴리페놀의 경우에는 2개 이상의 하이드록시 기가 방향족 고리에 결합된다. 이는 하이드록실 기가 폴리페놀의 동일한 고리 또는 폴리페놀의 각각의 상이한 고리에 결합될 수 있음을 의미한다. 따라서, 용어 "2가 페놀"은 2개의 "방향족" 하이드록시 기를 함유하는 페놀 또는 폴리페놀로 제한되는 것이 아니라, 다가 페놀, 즉 2개 초과 "방향족" 하이드록시 기를 갖는 화합물을 또한 포함한다.

[0129]

유용한 2가 페놀의 예에는 p,p' -다이하이드록시다이벤질, p,p' -다이하이드록시페닐설폰, p,p' -다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설폰, p,p' -다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-1,1'-다이아프틸메탄, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' 및 4,4' 이성질체를 포함하는, 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논 및 폴리페놀이 포함된다.

[0130]

바람직한 제2 에폭시 수지는, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 이들의 조합과 같은, 그러나 이로 제한되지 않는, 2가 또는 다가 페놀의 글리시딜 에테르 또는 폴리글리시딜 에테르를 함유하는 또는 이로 이루어진 에폭시 수지를 포함한다. 이들은 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 F로부터 유도되는 반복 단위를 하나 이상 함유한다. 이러한 에테르 또는 이러한 반복 단위는, 예를 들어 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 F의 글리시딜 에테르와 에피클로로하이드린을 중합하여 얻을 수 있다.

[0131]

상술한 방향족 에폭시 수지를 사용하는 대신에 또는 이에 더하여, 전체적으로 수소화되거나 부분적으로 수소화된 이들의 유도체 (즉, 상응하는 지환족 화합물)가 또한 사용될 수 있다. 방향족 에폭시 수지를 사용하는 대신에 또는 이에 더하여, 지방족, 예를 들어 환형 또는 비환형, 선형 또는 분지형 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다.

[0132]

다작용성 제1 에폭시 수지는 방향족 다작용성 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 이는 승온에서 특별히 개선된 기계적 안정성, 예컨대 중첩 전단 강도의 효과를 가질 수 있다.

[0133]

본 발명의 추가의 태양에서, 제1 에폭시 수지는 노볼락 에폭시 수지로서 당업자에게 일반적으로 알려진 군으로

부터 선택되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 잘 알려진 노볼락 화합물은 오르토-오르토, 오르토-파라 및 파라-파라 메틸렌 가교된 페놀성 화합물이다. 예에는 페놀과 포르말데하이드의 반응 생성물이 있다. 노볼락 에폭시 수지는, 예를 들어 에피클로로하이드린과 상기 페놀-포르말데하이드 노볼락 화합물의 반응으로부터 얻어질 수 있다. 노볼락 에폭시 화합물은 일반적으로 상기에 정의된 바와 같이 1 초과, 2 초과, 또는 심지어 3 초과,의 다중-에폭시 작용성을 갖는다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 에폭시 노볼락 수지는 액체 또는 반고체일 수 있다. 적합한 구매가능한 노볼락 에폭시 수지의 예는 다우 케미칼스(Dow Chemicals)로부터, 예를 들어 상표명 D.E.N.으로 입수가 가능한 노볼락 에폭시 수지이다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 제1 및 제2 에폭시 수지의 조합을 사용함으로써, 심지어 승온에서도, 경화된 조성물의 특성들의 특히 바람직한 조합, 예컨대 높은 기계적 강도와 유리한 접착 특성, 예컨대 높은 증착 전단 강도와 높은 박리 강도를 발생시킬 수 있다.

[0134] 바람직하게는, 에폭시 수지는 실온에서 액체일 수 있지만, 또한 고체 에폭시 수지 또는 수지 입자가 사용될 수 있거나, 용해된 형태로, 예를 들어 용매 또는 다른 액체 수지 중에 용해되거나 분산된 형태로 사용될 수 있다. 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 구조용 접착제 조성물은 액체 및 고체 에폭시 수지의 혼합물을 포함한다.

[0135] 에폭시 수지는 할로젠, 바람직하게는 브롬 원자를 함유하여 덜 인화성이 될 수 있다.

[0136] 적합한 구매가능한 제2 에폭시 수지의 예는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 (독일 로즈바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Specialty Chemicals GmbH)로부터 상표명 에폰 828, 에폰 830, 에폰 1001 또는 에피코트(EPIKOTE) 828로, 또는 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 D.E.R.-331 또는 D.E.R.-332로 입수가 가능함); 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 입수가 가능한 에피클론(EPICLON) 830 또는 독일 슈발바흐 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 D.E.R.-354); 비스페놀 A와 비스페놀 F의 블렌드의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 미국 콜럼버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼스(Momentive Speciality Chemicals)로부터 입수가 가능한 에피코트 232)를 포함한다.

[0137] 비스페놀을 기반으로 하는 다른 에폭시 수지는 상표명 에필록스(EPILOX) (독일 로이나 소재의 로이나 에필록스 게엠베하(Leuna Epilox GmbH))로 구매가능하고; 난연 에폭시 수지는 상표명 D.E.R. 580 (다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지)으로 입수가 가능하다.

[0138] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 경화성 접착제를 위한 상기 전구체 조성물의 파트 (B)의 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%, 25 내지 55 중량%, 또는 심지어 25 내지 50 중량%의 적어도 하나의 다작용성 제1 에폭시 수지를 포함한다.

[0139] 추가의 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 2.5 내지 55 중량%, 5 내지 50 중량%, 또는 심지어 7.5 내지 45 중량%의, 다작용성 제1 에폭시 수지와 구별되는 적어도 하나의 제2 에폭시 수지를 포함한다.

[0140] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (B) 내에 충전제 재료를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 충전제 재료는 특별히 제한되지 않는다. 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 충전제 재료가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다.

[0141] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 충전제 재료의 존재는 경화성 접착제 조성물의 레올로지 특성에 유익하게 영향을 주고/주거나 기계적 강도에 유익하게 영향을 주고 심지어 응집 파괴 모드를 일으킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0142] 본 명세서에서 사용하기에 적합한 충전제는 미립자 충전제, 특히 실리카 입자를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 유리하게는, 본 발명에 사용하기 위한 충전제는 비결정성 (비중공) 실리카 입자, 중공 실리카 입자 (중공 유리 미소구체), 건식 실리카, 특히 소수성 건식 실리카, 용융 실리카, 실리카-젤, 규산칼슘, 규산알루미늄 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물을 포함한다. 따라서, 충전제 재료는 단지 하나의 충전제 재료, 또는 적어도 2가지, 적어도 3가지 또는 심지어 적어도 4가지의 상이한 충전제 재료의 조합을 포함할 수 있다.

[0143] 예시적인 시판용 충전제로는 실드엑스(SHIELDDEX) AC5 (미국 매사추세츠주 콜럼비아 소재의 더블유. 알. 그레이스(W. R. Grace)로부터 입수가 가능한 수산화칼슘 혼합물인 합성 비정질 실리카); 캡-오-실(CAB-O-SIL) TS 720 (독일 하나우 소재의 카보트 게엠베하(Cabot GmbH)로부터 입수가 가능한 폴리다이메틸-실록산-중합체로 처리된 소수성 건식 실리카); 에어로실(AEROSIL) VP-R-2935 (독일 뒤셀도르프 소재의 데구사(Degussa)로부터 입수가 가능한 소수성 건식 실리카); 에어로실 R-202 (독일 소재의 에보닉 인더스트리스(Evonik Industries)로부터 입수가 가능한 소수성 건식 실리카); 유리-비드 클래스 IV (250 내지 300 마이크로미터); 마이크로-빌즈 드 베르(Micro-billes

de verre) 180/300 (프랑스 소재의 CVP S.A.로부터 입수가가능함); 민실(MINSIL) SF 20 (미국 테네시주 510 미드웨이 소재의 민코 인코포레이티드(Minco Inc.)로부터 입수가가능함); 비정질 건식 실리카; 유로셀(Eurocell) 140 (오스트리아 소재의 유로펠(Europerl)로부터 구매가능함)이 포함된다. 용융 실리카는, 예를 들어 미국 미드웨이 소재의 민코 인코포레이티드로부터 상표명 민실로 입수가가능하다. 중공 유리 미소구체는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 쓰리엠 글래스 버블즈(3M Glass Bubbles)로 입수가가능하다.

- [0144] 본 발명의 유리한 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 충전제 재료는 건식 실리카, 특히 소수성 건식 실리카, 건식 실리카, 비결정성 (비중공) 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0145] 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 충전제 재료는 건식 실리카, 특히 소수성 또는 친수성 건식 실리카, 바람직하게는 소수성 건식 실리카의 군으로부터 선택된다.
- [0146] 다른 바람직한 태양에 따르면, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 중공 유리 미소구체와 함께 건식 실리카, 특히 소수성 건식 실리카를 포함하는 충전제 재료를 포함한다.
- [0147] 일 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 적어도 0.5 중량%, 적어도 1 중량%, 또는 심지어 적어도 1.5 중량%의 충전제 재료를 포함한다.
- [0148] 다른 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 15 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 심지어 7 중량% 미만의 충전제 재료를 포함한다.
- [0149] 특히, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 7 중량%로 포함되는 양의 충전제 재료를 포함할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 다른 바람직한 실시 형태에서, 파트 (A)는 본 명세서에 기재된 바와 같은 충전제 재료를 포함한다. 이는 승온에서 여전히 개선된 중첩 전단 강도의 효과를 가질 수 있다. 파트 (A)는 상기 충전제 재료를 1 내지 15 중량% 범위, 바람직하게는 2 내지 12 중량% 범위, 더 바람직하게는 3 내지 10 중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.
- [0151] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (B) 내에 코어-셀 중합체 강인화제를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 코어-셀 중합체 강인화제는 특별히 제한되지 않는다. 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 코어-셀 중합체 강인화제가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다.
- [0152] 전형적인 유형의 실시 형태에서, (B) 코어-셀 강인화제는 내부 상의 코어 부분 및 외부 상의 셀 부분이 서로 상이한 재료에 의해 구성된 복합 재료이다. 본 명세서에서, 용어 "상이한 재료"는, 조성물 및/또는 성질이 서로 상이한 재료를 지칭하는 것으로, 따라서 동일한 유형의 수지가 사용되지만 분자량은 서로 상이한 재료 등을 포함한다.
- [0153] 에폭시 접착제 상에서 강인화 효과의 양호한 달성의 관점에서, 셀 부분의 Tg는 바람직하게는 코어 부분의 Tg보다 높다. 이 경우에서, 상대적으로 낮은 Tg를 갖는 코어 부분이 중심화된 응력 지점으로서 작용하기 때문에, 경화된 에폭시 접착제에 유연성이 제공되는 한편, 셀 부분은 코어-셀 강인화제의 원하지 않는 응집을 억제하며, 이에 따라 코어-셀 강인화제가 에폭시 접착제 중에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0154] 예시된 실시 형태에서, 코어 부분과 셀 부분의 재료는 코어 부분의 Tg가 약 -110℃ 이상 내지 약 -30℃ 이하이고, 셀 부분의 Tg가 약 0℃ 이상 내지 약 200℃ 이하이도록 선택될 수 있다. 본 명세서에서, 코어 부분의 재료와 셀 부분의 재료의 Tg는 동적 점탄성 측정 동안 $\tan \delta$ 의 피크 온도로서 정의된다.
- [0155] 코어-셀 강인화제는 공액 다이엔, 예를 들어 부타디엔, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔 등, 또는 비공액 다이엔 중합체, 예를 들어 1,4-헥사다이엔, 에틸렌 노르보르넨 등; 이들 공액 또는 비공액 다이엔과 방향족 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸 스티렌 등, 또는 불포화 니트릴 화합물, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등, 또는 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트 등의 공중합체; 아크릴 고무, 예를 들어 폴리부틸 아크릴레이트 등; 실리콘 고무; 또는 실리콘 및 폴리알킬 아크릴레이트를 함유하는 IPN 복합 고무와 같은 고무 성분을 포함하는 코어 부분, 및 코어 부분 주위에서 (메트)아크릴레이트 에스테르를 공중합하여 형성된 셀 성분을 갖는 코어-셀 그라프트 공중합체일 수 있다. 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체, 또는 아크릴 부타디엔 고무-스티렌 공

중합체가 코어 부분으로서 유리하게 사용될 수 있고, 메틸 (메트)아크릴레이트를 그래프트-공중합함으로써 형성된 재료가 셀 부분으로서 유리하게 사용될 수 있다. 셀 부분은 층상일 수 있거나, 셀 부분은 하나의 층 또는 복수 개의 층으로 구성될 수 있다.

- [0156] 코어-셀 강인화제의 예에는, 메틸 메타크릴레이트 - 부타디엔 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 부타디엔 - 스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴로니트릴 - 부타디엔 - 스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴 고무 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴 고무 - 스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴 부타디엔 고무 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴 부타디엔 고무- 스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - (아크릴 실리콘 IPN 고무) 공중합체 등이 포함되지만 이로 한정되지는 않는다. 메틸 메타크릴레이트 - 부타디엔 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 - 부타디엔 - 스티렌 공중합체, 및 메틸 메타크릴레이트 - 아크릴 부타디엔 고무 - 스티렌 공중합체가 코어-셀 강인화제로서 유리하게 사용될 수 있다.
- [0157] 코어-셀 강인화제는 통상 미립자 형태이며, 그의 1차 입자 직경의 평균 값 (중량 평균 입자 직경)은 대체로 약 0.05 μm 이상 또는 약 0.1 μm 이상 내지 약 5 μm 이하 또는 약 1 μm 이하이다. 본 명세서에서, 코어-셀 강인화제의 상기 1차 입자 직경의 평균 값은 제타 전위 입자 크기 분포 측정에 의해 수득된 값으로부터 결정된다.
- [0158] 바람직한 실시 형태에서, 코어-셀 강인화제는 매트릭스 중에 분산된 상태로 사용될 수 있다. 매트릭스는 에폭시 결합제인 것이 바람직하다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 제1 또는 제2 에폭시 수지에 대해 양호한 친화성을 갖는 매트릭스가, 에폭시 접착제 내 코어-셀 강인화제의 양호한 분산의 관점에서 특히 바람직하다. 매트릭스의 예에는 (비스페놀 A 등과 같은) 에폭시 수지가 포함될 수 있다.
- [0159] 코어-셀 강인화제는 수지 개질제 등으로서 제공되는 상용 제품일 수 있으며, 예에는 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS) 유형 코어-셀 수지로서 BTA 751 (다우 케미칼 (Dow Chemical)로부터 구매가능함), 수지가 에폭시 중에 분산된 코어-셀 수지로서 MX-153 (카네카 (Kaneka)로부터 구매가능한 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS)이 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르 중에 분산된 수지), 및 아크릴 코어-셀 수지로서 F351 (아이카 인더스트리즈 (Aika Industries)로부터 구매가능함), 파라로이드(Paraloid) 2650A (부타디엔 고무), 하리카 (Hycar) ATBN (씨브이씨 케미칼스(CVC Chemicals), 액체 부타디엔 고무) 등이 포함된다.
- [0160] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 코어-셀 중합체 강인화제가 특히, 경화성 접착제 조성물의 저온 접착 특성 및 내충격성에 유익하게 영향을 미친다고 여겨진다.
- [0161] 본 발명의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 코어-셀 중합체 강인화제는 부타디엔계 코어 셀 입자의 군으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 태양에서, 코어-셀 중합체 강인화제는 액체 매체, 바람직하게는 액체 에폭시 수지 매트릭스 중에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 액체 에폭시 수지 매트릭스와 이미 혼합된 적합한 코어-셀 중합체 강인화제가 카네카로부터 상표명 카네 에이스(Kane Ace)로 구매가능하다.
- [0162] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 2 내지 50 중량%, 5 내지 45 중량%, 7 내지 40 중량%, 또는 심지어 9 내지 35 중량%로 포함되는 양의 코어-셀 중합체 강인화제를 포함한다.
- [0163] 다른 태양에서, 또한 파트 (A)는 코어-셀 강인화제를 포함한다. 이는 심지어 승온에서도 여전히 개선된 기계적 강도 및 접착 특성, 예컨대 개선된 중첩 전단 강도의 효과를 가질 수 있다. 파트 (A)는 코어-셀 강인화제를 1 내지 30 중량% 범위, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 범위, 더 바람직하게는 5 내지 20 중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.
- [0164] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 이의 파트 (B) 내에 에폭시계 반응성 희석제를 포함할 수 있다. 반응성 희석제는 에폭시-함유 분자이다. 본 발명에 사용하기 위한 에폭시계 반응성 희석제는 특별히 제한되지 않는다. 당업계에 통상적으로 알려진 임의의 에폭시계 반응성 희석제가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다.
- [0165] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 에폭시계 반응성 희석제가 특히, 경화성 접착제 조성물의 압출 특성에 유익하게 영향을 미친다고 여겨진다.
- [0166] 본 발명의 특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 에폭시계 반응성 희석제는 포화 또는 불포화 환형 골격을 가지며, 바람직하게는 반응성 말단 부분으로 글리시딜 에테르를 포함한다.
- [0167] 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 에폭시계 반응성 희석제는 레소르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프

로판의 트라이글리시딜 에테르 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0168] 구매가능한 본 발명에 사용하기 위한 반응성 희석제는, 예를 들어 "반응성 희석제(Reactive Diluent) 107" (헥시온으로부터 입수가능함) 및 "에포딜(Epodil)" 시리즈 (특히 에포딜 746, 에포딜 747, 에포딜 748 및 에포딜 757을 포함함) (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인코포레이티드로부터 입수가능함)를 포함한다.
- [0169] 일 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 파트 (B)는 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 1 내지 12.5 중량%, 2 내지 10 중량%, 또는 심지어 3 내지 9 중량%로 포함되는 양의 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.
- [0170] 특정 태양에서, 본 발명에 따른 전구체 조성물은
- [0171] a) 하기를 포함하는 파트 (A):
- [0172] i. 파트 (A)의 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 또는 심지어 55 내지 85 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- [0173] ii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%, 5 내지 30 중량%, 7 내지 25 중량%, 또는 심지어 8 내지 20 중량%의, 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- [0174] iii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 13 중량%의 금속 질산염 촉매;
- [0175] iv. 선택적으로, 파트 (A)의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 9 중량%, 또는 심지어 4 내지 8 중량%의 금속 트라이플레이트 촉매;
- [0176] v. 선택적으로, 1 내지 30 중량%, 2.5 내지 25 중량%, 또는 심지어 5 내지 20 중량%의 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0177] vi. 선택적으로, 1 내지 15 중량%, 2 내지 12 중량%, 또는 심지어 3 내지 10 중량%의 충전제 재료; 및
- [0178] b) 하기를 포함하는 파트 (B):
- [0179] i. 파트 (B)의 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%, 25 내지 55 중량%, 또는 심지어 25 내지 50 중량%의, 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지;
- [0180] ii. 파트 (B)의 중량을 기준으로 2.5 내지 55 중량%, 5 내지 50 중량%, 또는 심지어 7.5 내지 45 중량%의, 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지;
- [0181] iii. 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 7 중량%의 충전제 재료;
- [0182] iv. 파트 (B)의 중량을 기준으로 2 내지 50 중량%, 5 내지 45 중량%, 7 내지 40 중량%, 또는 심지어 9 내지 35 중량%의 코어-셀 중합체 강인화제; 및
- [0183] v. 선택적으로, 파트 (B)의 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 15 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%, 또는 심지어 15 내지 25 중량%의 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.
- [0184] 유리하게는, 본 발명의 경화성 접착제 전구체 조성물은 실온에서를 포함하여 신속한 경화 성능을 제공한다. 실온에서의 경화 속도 성능은 하기의 이점으로 직접 변환된다: 증가된 생성 속도; 추가의 가열 단계가 필요하지 않기 때문에 더 신속하고, 덜 복잡하고 더 비용 효과적인 접착 접합 작업.
- [0185] 유리한 태양에 따르면, 본 발명의 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23°C에서 DMA에 의해 측정시 140분 미만, 130분 미만, 120분 미만, 115분 미만 또는 심지어 110분 미만 이내에 겔화점에 도달할 수 있다.
- [0186] 더욱 유리하게는, 본 발명의 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물은 작업 수명에 대하여 유리한 특성을 유지하면서 실온에서의 신속 경화를 제공한다. 본 발명과 관련하여, "작업 수명"이라는 표현은 경화성 접착제 전구체 조성물이 혼합 후 접합 작업에서 여전히 처리되고 사용될 수 있는 시간을 지칭하는 의미이다.
- [0187] 전형적인 태양에서, 경화성 전구체 조성물의 작업 수명은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23°C에서 측정

시 적어도 5분, 적어도 8분, 적어도 10분, 적어도 12분 또는 심지어 적어도 15분이다.

- [0188] 더욱 유리하게는, 본 발명의 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물은 손에 의한 압출성과 관련하여 유리한 성능을 유지하면서, 탁월한 요변성을 제공한다.
- [0189] 유리한 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체 조성물은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃의 온도에서 압출시 적어도 1,8 g/min, 적어도 2 g/min, 적어도 2,2 g/min, 적어도 2,4, 적어도 2,6 g/min, 적어도 2,8 g/min 또는 심지어 적어도 2,9 g/min의 압출 속도를 제공한다.
- [0190] 이와 같이, 본 명세서에 기재된 경화성 접착제 전구체 조성물은 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에서의 제조 작업에 특히 적합하다. 이들은 또한, 심지어 주위 온도에서도 짧은 경화 시간 및 심지어 승온에서도 얻어진 접합의 높은 기계적 강도가 필요한 경우에 특히 유용하다.
- [0191] 본 발명의 경화성 접착제 전구체 조성물은 탁월한 박리 강도 및 전단 저항을 포함하는 탁월한 기계적 특성 및 접착 특성을 추가로 제공한다.
- [0192] 유리한 태양에 따르면, 본 발명의 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정시 120분 미만, 110분 미만, 100분 미만, 90분 미만 또는 심지어 80분 미만 이내에 10 MPa의 중첩 전단 강도를 제공한다.
- [0193] 또 다른 유리한 태양에서, 경화성 전구체 조성물의 박리 강도는 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정시 적어도 100 N/25 mm, 적어도 110 N/25 mm 또는 심지어 적어도 150 N/25 mm이다.
- [0194] 다른 태양에서, 본 발명은 기재에 물품을 접합하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은
- [0195] a) 전술된 바와 같은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물을 제공하는 단계;
- [0196] b) 파트 (A)와 파트 (B)를 배합하여 경화성 접착제 조성물을 형성하도록 하는 단계;
- [0197] c) 경화성 접착제 조성물을 물품의 표면의 적어도 일부에 그리고/또는 기재에 적용하는 단계;
- [0198] d) 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계; 및
- [0199] e) 경화성 접착제 조성물을 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0200] 본 발명의 방법은 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에서 전형적으로 사용되는 소형 부품을 접합하는 데 특히 적합하다. 이러한 작업에 전형적으로 사용되는 예시적인 물품은 브래킷, 스톱, 핀, 케이블 홀더, 체결구, 후크, 케이블 덕트, 힌지 및 이들의 임의의 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0201] 전술된 바와 같은 기재에 물품을 접합하는 방법의 유리한 태양에서, 물품은 브래킷, 케이블 홀더, 후크, 케이블 덕트 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유리하게는, 본 발명에 사용하기 위한 물품은 브래킷이다.
- [0202] 다양한 유형의 물품이 본 발명에 따른 방법의 실시와 관련하여 사용될 수 있다. 유리한 실시 형태에서, 본 발명에 사용하기 위한 물품은 열가소성 중합체, 금속, 복합재, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함한다. 바람직한 실시 형태에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 물품은 열가소성 재료, 특히 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물을 포함한다.
- [0203] 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에서 전형적으로 발견되는 다양한 기재 유형이 본 발명에 따른 방법의 실시와 관련하여 사용될 수 있다. 유리한 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 표면은 열가소성 중합체, 금속, 복합재, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함한다.
- [0204] 특히 이들의 탁월한 요변성 특징으로 인해, 본 발명의 경화성 접착제 전구체 조성물은 구조용 접합 응용, 특히 브래킷과 같은 소형 부품이 경사면, 수직면 또는 오버헤드 표면에 접착식으로 접합되는 것에 의해, 부품을 접착식으로 접합하는 데 사용하기에 매우 적합하다.
- [0205] 따라서, 본 명세서에 전술된 바와 같은 기재에 물품을 접합하는 방법의 특정 태양에서, 상기 표면은 경사면, 수직면 또는 오버헤드 표면이다. 바람직하게는, 상기 표면은 수직면 또는 오버헤드 표면이다.

- [0206] 본 발명의 전형적인 태양에서, 기재에 물품을 접합하는 방법은 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접착시키는 단계 동안 브래킷을 유지하기 위해 지지 고정구를 사용하는 단계를 포함하지 않는다.
- [0207] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 산업 응용, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업을 위한 전술된 바와 같은 전구체 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0208] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 기재에 브래킷, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에서 사용하기 위한 브래킷을 접합하기 위한 전술된 바와 같은 경화성 전구체 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0209] 항목 1은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물로서, 상기 전구체는
- [0210] a) 하기를 포함하는 파트 (A):
- [0211] i. 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- [0212] ii. 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- [0213] iii. 금속 질산염 촉매;
- [0214] iv. 선택적으로, 금속 트라이플레이트 촉매;
- [0215] v. 선택적으로, 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0216] vi. 선택적으로, 충전제 재료; 및
- [0217] b) 하기를 포함하는 파트 (B):
- [0218] i. 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지;
- [0219] ii. 제1 에폭시 수지와 구별되는 제2 에폭시 수지;
- [0220] iii. 충전제 재료;
- [0221] iv. 코어-셀 중합체 강인화제; 및
- [0222] v. 에폭시계 반응성 희석제를 포함한다.
- [0223] 항목 2는, 적어도 3개의 작용기를 갖는 다작용성 제1 에폭시 수지가 방향족 아민계 에폭시 수지인, 항목 1에 따른 전구체 조성물이다.
- [0224] 항목 3은, 제2 에폭시 수지가 페놀계 에폭시 수지인, 항목 1 또는 항목 2에 따른 전구체 조성물이다.
- [0225] 항목 4는, 제2 에폭시 수지가 노블락인, 항목 3에 따른 전구체 조성물이다.
- [0226] 항목 5는, 파트 (B) 내의 충전제 재료의 양이, 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 7 중량%로 포함되는, 항목 1 내지 항목 4 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0227] 항목 6은, 충전제 재료가 미립자 충전제, 특히 실리카 입자의 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0228] 항목 7은, 충전제 재료가 건식 실리카, 특히 소수성 건식 실리카, 건식 실리카, 비결정성 (비중공) 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 실리카-겔, 규산칼슘, 중공 유리 미소구체, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 6 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0229] 항목 8은, 충전제 재료가 건식 실리카, 특히 소수성 건식 실리카의 군으로부터 선택되는, 항목 7에 따른 전구체 조성물이다.
- [0230] 항목 9는, 에폭시계 반응성 희석제의 양이, 파트 (B)의 중량을 기준으로 적어도 10 중량%, 적어도 12 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 17 중량%, 또는 심지어 적어도 20 중량%인, 항목 1 내지 항목 8 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0231] 항목 10은, 에폭시계 반응성 희석제의 양이, 파트 (B)의 중량을 기준으로 40 중량% 미만, 35 중량% 미만, 30 중량% 미만 또는 심지어 25 중량% 미만인, 항목 1 내지 항목 9 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.

- [0232] 항목 11은, 에폭시계 반응성 희석제의 양이, 파트 (B)의 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 15 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%, 또는 심지어 15 내지 25 중량%로 포함되는, 항목 1 내지 항목 10 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0233] 항목 13은, 에폭시계 반응성 희석제가 포화 또는 불포화 환형 골격을 가지며, 바람직하게는 반응성 말단 부분으로 글리시딜 에테르를 포함하는, 항목 1 내지 항목 12 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0234] 항목 14는, 에폭시계 반응성 희석제가 레소르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 13에 따른 전구체 조성물이다.
- [0235] 항목 15는, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하는 제1 에폭시 경화제는 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 50 g 또는 심지어 적어도 55 g인, 항목 1 내지 항목 14 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0236] 항목 16은, 제1 에폭시 경화제가 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 유도되는 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하는, 항목 1 내지 항목 15 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0237] 항목 17은, 제2 에폭시 경화제가 지방족, 방향족, 선형 또는 분지형, 1차 또는 2차의 군으로부터 선택되고, 2차 경화제가 3차 아민으로부터, 특히 방향족 3차 아민의 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 16 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0238] 항목 18은, 제2 에폭시 경화제는 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 50 g, 적어도 100 g, 적어도 150 g, 적어도 200 g 또는 심지어 적어도 250 g인, 항목 1 내지 항목 17 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0239] 항목 19는, 금속 질산염 촉매의 양이, 파트 (A)의 중량을 기준으로 적어도 0.5 중량%, 적어도 1 중량%, 또는 심지어 적어도 1.5 중량%인, 항목 1 내지 항목 18 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0240] 항목 20은, 금속 질산염 촉매의 양이, 파트 (A)의 중량을 기준으로 15 중량% 미만, 14 중량% 미만, 또는 심지어 13 중량% 미만인, 항목 1 내지 항목 19 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0241] 항목 21은, 금속 질산염 촉매의 양이, 파트 (A)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 13 중량%로 포함되는, 항목 1 내지 항목 20 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0242] 항목 22는, 금속 질산염 촉매의 금속 염이 I족 금속 양이온, II족 금속 양이온 및 란타넘 족 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 21 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0243] 항목 23은, 금속 질산염 촉매가 질산칼슘, 질산알루미늄, 질산마그네슘, 질산리튬, 질산란탄, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 22 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0244] 항목 24는, 금속 질산염 촉매가 질산칼슘, 질산마그네슘, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 23 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0245] 항목 25는, 바람직하게는 파트 (A)의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 9 중량%, 또는 심지어 4 내지 8 중량%로 포함되는 양의 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하는, 항목 1 내지 항목 24 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0246] 항목 26은, 금속 트라이플레이트 촉매가 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 리튬 트라이플레이트, 란타넘 트라이플레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 25 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0247] 항목 27은, 금속 트라이플레이트 촉매가 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 1 내지 항목 26 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0248] 항목 28은, 파트 (B) 내의 코어-셸 중합체 강인화제를, 바람직하게는 파트 (B)의 중량을 기준으로 2 내지 50 중량%, 5 내지 45 중량%, 7 내지 40 중량%, 또는 심지어 9 내지 35 중량%로 포함되는 양으로 포함하는, 항목 1 내지 항목 27 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0249] 항목 29는, 부타디엔계 코어-셸 입자로부터 선택되는 코어-셸 중합체 강인화제를 포함하는, 항목 1 내지 항목

28 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.

- [0250] 항목 30은
- [0251] a) 하기를 포함하는 파트 (A):
- [0252] i. 파트 (A)의 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 55 내지 85 중량%의, 적어도 하나의 폴리에테르 아민을 포함하고, 아민 당량이 아민 등가물의 몰당 적어도 45 g인 제1 에폭시 경화제;
- [0253] ii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 1 내지 35 중량%, 5 내지 30 중량%, 7 내지 25 중량%, 또는 심지어 8 내지 20 중량%의, 제1 에폭시 경화제와 구별되는 제2 에폭시 경화제 또는 2차 경화제;
- [0254] iii. 파트 (A)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 심지어 1.5 내지 13 중량%의 금속 질산염 촉매;
- [0255] iv. 선택적으로, 파트 (A)의 중량을 기준으로 2 내지 12 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 9 중량%, 또는 심지어 4 내지 8 중량%의 금속 트라이플레이트 촉매;
- [0256] v. 선택적으로, 1 내지 30 중량%, 2.5 내지 25 중량%, 또는 심지어 5 내지 20 중량%의 코어-셀 중합체 강인화제;
- [0257] vi. 선택적으로, 1 내지 15 중량%, 2 내지 12 중량%, 또는 심지어 3 내지 10 중량%의 충전제 재료; 및
- [0258] b) 하기를 포함하는 파트 (B):
- [0259] i. 파트 (B)의 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%, 25 내지 55 중량%, 25 내지 50 중량%의, 적어도 3개의 작용기를 갖는 방향족 다작용성 제1 에폭시 수지;
- [0260] ii. 파트 (B)의 중량을 기준으로 2.5 내지 55 중량%, 5 내지 50 중량%, 또는 심지어 7.5 내지 45 중량%의 제2 에폭시 수지;
- [0261] iii. 파트 (B)의 중량을 기준으로 0.5 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 1.5 내지 7 중량%의 충전제 재료;
- [0262] iv. 파트 (B)의 중량을 기준으로 2 내지 50 중량%, 5 내지 45 중량%, 7 내지 40 중량%, 또는 심지어 9 내지 35 중량%의 코어-셀 중합체 강인화제; 및
- [0263] v. 선택적으로, 파트 (B)의 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 15 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%, 또는 심지어 15 내지 25 중량%의 에폭시계 반응성 희석제를 포함하는, 항목 1 내지 항목 29 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0264] 항목 31은, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 DMA에 의해 측정시 140분 미만, 130분 미만, 120분 미만, 115분 미만 또는 심지어 110분 미만 이내에 겔화점에 도달하는, 항목 1 내지 항목 30 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0265] 항목 32는, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정시 120분 미만, 110분 미만, 100분 미만, 90분 미만 또는 심지어 80분 미만 이내에 10 MPa의 중첩 전단 강도를 제공하는, 항목 1 내지 항목 31 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0266] 항목 33은, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃의 온도에서 압출시 적어도 1,8 g/min, 적어도 2 g/min, 적어도 2,2 g/min, 적어도 2,4, 적어도 2,6 g/min, 적어도 2,8 g/min 또는 심지어 적어도 2,9 g/min의 압출 속도를 제공하는, 항목 1 내지 항목 32 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0267] 항목 34는, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정시 박리 강도가 적어도 100 N/25 mm, 적어도 110 N/25 mm 또는 심지어 적어도 150 N/25 mm인, 항목 1 내지 항목 33 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물이다.
- [0268] 항목 35는 기재에 물품을 접합하는 방법으로서, 상기 방법은
- [0269] a) 전술된 바와 같은 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물을 제공하는 단계;
- [0270] b) 파트 (A)와 파트 (B)를 배합하여 경화성 접착제 조성물을 형성하도록 하는 단계;
- [0271] c) 경화성 접착제 조성물을 물품의 표면의 적어도 일부에 그리고/또는 기재에 적용하는 단계;
- [0272] d) 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계; 및

- [0273] e) 경화성 접착제 조성물을 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0274] 항목 36은, 물품이 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 사용하기 위한 것들로부터 선택되는, 항목 35에 따른 방법이다.
- [0275] 항목 37은, 물품이 브래킷, 스테드, 핀, 케이블 홀더, 체결구, 후크, 케이블 덕트, 힌지 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 35 또는 항목 36에 따른 방법이다.
- [0276] 항목 38은, 물품이, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 사용하기 위한 브래킷인, 항목 35 내지 항목 37 중 어느 하나에 따른 방법이다.
- [0277] 항목 39는, 물품 및/또는 표면이 열가소성 중합체, 금속, 복합재, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는, 항목 37 또는 항목 38에 따른 방법이다.
- [0278] 항목 40은, 물품 및/또는 표면이 열가소성 재료, 특히 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물을 포함하는, 항목 37 내지 항목 39 중 어느 하나에 따른 방법이다.
- [0279] 항목 41은, 상기 표면이 수직면인, 항목 35 내지 항목 40 중 어느 하나에 따른 방법이다.
- [0280] 항목 42는, 경화성 접착제 조성물을 통해 기재에 물품을 접착식으로 접촉시키는 단계 동안 브래킷을 유지하기 위해 지지 고정구를 사용하는 단계를 포함하지 않는, 항목 35 내지 항목 41 중 어느 하나에 따른 방법이다.
- [0281] 항목 43은, 산업 응용, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업을 위한, 항목 1 내지 항목 34 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물의 용도이다.
- [0282] 항목 44는, 기재에 물품을, 특히 건설, 자동차, 항공 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 사용하기 위한 브래킷을 접합시키기 위한, 항목 1 내지 항목 34 중 어느 하나에 따른 전구체 조성물의 용도이다.
- [0283] **실시예**
- [0284] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다. 이러한 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0285] **적용된 시험 방법:**
- [0286] 중첩 전단 강도 (OLS)
- [0287] DIN EN ISO 2243-1 (항공우주 시리즈-비금속 재료-구조용 접착제-시험 방법-파트 1: 단일 중첩 전단)에 따라, 2024-T3 에칭된 CLAD BR 127 프라이머 처리된 알루미늄 기재 상에서 OLS를 측정한다. 이러한 기재 사이의 접합 면적은 125×25 mm이며, 접합면(bondline) 두께는 90 내지 125 μm 이다. 실온 (23°C) 및 50% 습도에서 7일간 경화시킨 후, 기재를 인장 하중 하에서 2.5 내지 10 mm/min의 속도로 시험한다. OLS 값을 MPa 단위로 기록한다.
- [0288] 박리 강도
- [0289] DIN EN ISO 2243-2 (항공우주 시리즈-비금속 재료-구조용 접착제-시험 방법-파트 2: 금속-금속 박리)에 따라, CLAD BR 127 프라이머 처리된 알루미늄 기재 상에서 박리 강도를 측정한다. 접합 면적은 150×25 mm이며, 접합면 두께는 90 내지 125 μm 이다. 실온 (23°C) 및 50% 습도에서 7일간 경화시킨 후, 기재를 인장 하중 하에서 50 내지 150 mm/min의 속도로 시험한다.
- [0290] **사용 재료:**
- [0291] 에피코트 232: 비스페놀 A와 비스페놀 F 수지의 블렌드로 구성된 에폭시 수지 (모멘티브 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드).
- [0292] 텍틱스 742: 삼작용성 에폭시 수지, 150 내지 170 g/mol의 AEW (현즈만).
- [0293] 에폰 828: 에폭시 수지 (독일 로즈바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하).
- [0294] 에피코트 828: 에폭시 수지.
- [0295] D.E.N. 431: 노볼락 에폭시 수지.

[0296] 아랄다이트 MY 721: 다작용성 에폭시 수지.

[0297] 에포딜 757: 반응성 희석제.

[0298] 파라로이드 2650: 코어-셀 고무.

[0299] 하이카 ATBN: 액체 고무.

[0300] 카네 에이스 MX-257 (벨기에 소재의 카네카): 에폭시 수지 (비스페놀 A의 다이글리시딜에테르) 중에 분산된 부타디엔계 코어/셀 중합체 (37 중량%).

[0301] TTD: 트라이옥사트라이데칸 다이아민 (바스프).

[0302] 안카민 K54: 트리스-2,4,6-다이메틸 아미노 메틸페놀 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코포레이티드).

[0303] 질산칼슘: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수가가능함.

[0304] 2-파트 에폭시 조성물의 제조:

[0305] 파트 A의 제조

[0306] 모든 성분들의 완전한 분산을 보장하기 위하여 3000 rpm으로 적어도 2분 동안 교반하면서 고속 혼합기 (하우스차일드 엔지니어링(Hauschild Engineering)으로부터의 DAC 150 FVZ 스피드믹서(Speedmixer))를 사용하여, 표 1에 열거된 성분을 배합하여 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물의 파트 A를 제조하였다. 모든 원료를 첨가한 후, 혼합물을 (선택적으로) 탈기시키고, 균질한 페이스트를 이중 팩 카트리지 (스위스 하그 소재의 술저 믹스팩 아게(Sulzer Mixpac AG))의 제1 유닛에 충전하였다.

[0307] [표 1]

파트 A의 조성 (중량%).

파트 A	비교예 2	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
TTD / H221	60	60	43,85	43,85
안카민 K54	10,5	10,5	15,62	15,62
에피코트 828	18,5	18,45	13,43	13,43
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	11	11	2,08	2,08
하이카 ATBN	0	0	10,41	10,41
파라로이드 2650	0	0	5,21	5,21
건식 실리카			3,12	3,12
유로셀	0	0	6,25	6,25
크로모프탈 블루(Chromophthal Blue)		0,05	0,02	0,02

[0308]

[0309] *트라이옥시데칸 다이아민과 비스페놀 A 에폭시 수지는 부가물, 즉 제1 에폭시 경화제로서 함께 사용된다.

[0310] 파트 B의 제조

[0311] 3000 rpm으로 교반하면서 고속 혼합기 (하우스차일드 엔지니어링으로부터의 DAC 150 FVZ 스피드믹서)를 사용하여, 표 2에 열거된 성분을 배합하여 경화성 접착제를 위한 전구체 조성물의 파트 B를 제조하였다. 제1 단계에서는, 파트 B를 위한 액체 성분들을 1분 동안 함께 혼합하였다. 에어로실을 3000 rpm으로 1분 동안 혼합하면서 2개의 단계로 첨가하였다. 모든 원료를 첨가한 후, 혼합물을 (선택적으로) 탈기시키고, 균질한 페이스트를 이중 팩 카트리지 (스위스 하그 소재의 술저 믹스팩 아게)의 제2 유닛에 충전하였다.

[0312] [표 2]

파트 B의 조성 (중량%).

파트 B	비교예 2	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
에피코트 828	72	0	0	0
에피코트 232	12	7	0	0
파라로이드 EXL 2600	12	0	0	0
카네 에이스 MX257	0	45	45	45
택틱스 742	0	33	0	33
아랄다이트 MY 721	0	0	45	0
D.E.N 431	0	10	0	10
에폭시 실란	2	2	0	2
에포딜 757	0	0	5	7
건식 실리카	2	2,95	5	3
크로모프탈 엘로우	0	0,05		

[0313]

[0314] 실시예 및 비교예

[0315] 이중 팩 카트리지에 파트 B와 파트 A를 2:1의 부피비로 충전하였다. MBH 05-16 T 유형 (스위스 하그 소재의 슬저 믹스팩 아게)의 혼합 노즐을 카트리지에 장착하였다. 12 내지 24시간의 체류 시간 후, 수동 분배 건을 사용하여 접착제를 카트리지로부터 압출하였다. 실온 (23°C에서 3시간)에서 경화를 수행하였다. 상기에 주어진 일반 절차에 따라 경화된 접착제를 시험하였다. 비교예 1로서, 구매가능한 접착제 (헨켈(Henkel) 9394)를 사용하여 기재된 바와 같이 시험하였다.

[0316] 시험 결과가 표 3에 나타나 있다.

[0317] [표 3]

경화된 에폭시 접착제의 특성

	비교예 1	비교예 2	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
23 °C에서 3 시간 후의 OLS (MPa)	0	20	25	10	13
-55 °C에서의 OLS (MPa)	23	26	31	31	28
23 °C에서의 OLS (MPa)	26	32	31,5	27	28
80 °C에서의 OLS (MPa)	20	8	17	25	17
120 °C에서의 OLS (MPa)	13	0,5	11	14	11
135 °C에서의 OLS (MPa)	6	0	4	6	4
실온에서의 박리 시험 (MPa)	20	200	280	100	100

[0318]