



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일

(11) 등록번호 10-1467602

(24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 163/00 (2006.01) C08G 59/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7023461

(22) 출원일자(국제) 2008년04월09일

심사청구일자 2013년04월03일

(85) 번역문제출일자 2009년11월10일

(65) 공개번호 10-2010-0016407

(43) 공개일자 2010년02월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/059696

(87) 국제공개번호 WO 2008/127923

국제공개일자 2008년10월23일

(30) 우선권주장

60/922,877 2007년04월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP1457509 A

EP1574537 A

JP소화59196377 A

JP2005522553 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 신현일

(54) 발명의 명칭 내열 구조 에폭시 수지

(57) 요약

본 발명은 고무-개질된 에폭시 수지를 함유하고, 비스페놀을 함유하는 에폭시 접착제 조성물에 관한 것이다. 상기 비스페놀은 상기 고무-개질된 에폭시 수지와 예비반응하여 수지를 고급화시킬 수 있다. 상기 접착제는 소위 "오버베이킹" 조건에서 발생할 수 있는 열적 열화에 대한 내성이 있고, 이때 상기 접착제는 연장된 기간의 시간 동안 고온까지 가열된다. 또한, 팽창된 마이크로볼룬이 목적 과괴 방식을 촉진하기 위하여 에폭시 구조 접착제에 포함된다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 고무의 적어도 일부분이 -40°C 이하의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지;
- (B) 상기 성분 (A)의 전부 또는 일부분과 예비반응하여 고급 고무-개질된 에폭시 수지를 형성할 수 있는 하나 이상의 비스페놀 화합물;
- (C) 캡핑되거나 차단된 이소사이안에이트, 아미노, 하이드록실 또는 티올 기를 갖는 액체 또는 저-용융 탄성중합체 물질인 반응성 강인화제; 및
- (D) 하나 이상의 에폭시 경화제
- 를 포함하되, 80°C 이상의 온도에서 경화되는 일-성분 구조 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 (B)가 성분 (A)의 전부 또는 일부분과 예비반응하여 고급 고무-개질된 에폭시 수지를 형성할 수 있고, 구조 접착제가 5 내지 30중량%의 성분 (A)를 함유하는, 구조 접착제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

고무-개질된 에폭시 수지내의 고무 100중량부 당 5 내지 25중량부의 비스페놀 화합물이 고무-개질된 에폭시 수지와 예비반응하고, 구조 접착제가 8중량% 이상의 성분 (C)를 함유하는, 구조 접착제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 따른 구조 접착제를 2개의 금속의 표면 사이에 적용하는 단계, 및 구조 접착제를 경화시켜 2개의 금속 사이에 접착제 결합을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지-기체 접착제에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2007년 4월 11일자로 출원된 미국특허가출원 제60/922,877호를 우선권 주장한다.

배경기술

[0003] 에폭시 수지-기체 접착제는 다양한 상이한 기판을 함께 결합시키기 위해 사용된다. 자동차 산업에서, 에폭시 수지 접착제는 특정 부품을 함께 결합시키기 위해 사용된다. 프레임 및 자동차의 다른 구조물 간의 금속-금속 결합을 위해 구조 접착제의 사용이 증가하고 있다. 접착제 결합은 프레임을 구성하는데 필요한 용접점의 수를 감소시킬 수 있고, 이러한 이유로 상기 접착제의 사용이 조립 비용을 감소시킬 수 있다.

[0004] 이러한 적용 분야를 위한 구조 접착제는 매우 엄격한 성능 조건을 가진다. 이들은 자동차 프레임 구조에 통상적으로 사용되는 금속, 가장 통상적으로 냉간 압연 스틸(CRS), 다양한 유형의 아연 도금 금속, 및 일부 경우에서는 알루미늄에 잘 접착하여야 한다. 임의의 상기 기판 물질은 하나 이상의 코팅 물질, 예컨대 통상적으로 "E-코트"로 공지된 양이온으로 침착된 프라이머 물질로 코팅될 수 있다. 상기 접착제는 충돌 시 발생할 수 있는 충격력에 대한 내성이 있어야 한다. 이러한 유형의 접착제는 종종 "충돌 내구성 접착제" 또는 "CDA"로서 지칭된다. 또한, 상기 접착제는 기판에 대한 양호한 결합, 및 -40 정도의 낮은 온도 내지 80°C의 온도 범위에 걸쳐 양호한 충격 내성을 유지하여야 한다.

[0005] 충격 특성은 다양한 고무 및 강인화제의 사용을 통해 접착제 조성물에 부여된다. 상기 고무는 전형적으로 액체 중합체 또는 다이엔 단량체의 공중합체, 예컨대 미국특허 제6,586,089호 및 미국특허출원 제2005/0070634호에 기술된 유형의 부타다이엔-아크릴로나이트릴 공중합체이다. 통상적으로 사용되는 강인화제는 미국특허 제5,278,257호에 기술된 캡핑된 폴리우레탄 및/또는 폴리우레아이다.

[0006] 자동차 조립 공정에서, 프레임은 서로 전형적으로 결합되고 용접된 후, 하나 이상의 코팅 단계를 거친다. 자동차 코팅은 종종 이들을 경화시켜 경질 피니시를 생성하기 위하여 베이킹된다. 베이킹 온도는 140°C에서부터 200°C 초과까지의 범위일 수 있다. 이러한 온도에 대한 노출이, 특히 이러한 온도에 대한 노출 시간이 긴 경우에 충격 특성 및 접착성의 악화를 야기할 수 있음이 밝혀졌다. 이것은 저온에서 더욱 명확하게 되는 경향이 있다. 광범위한 온도 범위에 걸쳐 다양한 금속(예컨대, 냉간 압연 스틸 및 다양한 아연 도금 금속 기판)에 잘 결합하고, 고온에의 노출에 대해 보다 내성이 있는 구조 접착제를 제공하는 것이 바람직하다.

[0007] 이러한 구조 접착제의 다른 바람직한 특성은 파괴 방식(failure mode)이다. 응집 파괴(cohesive failure; 즉, 접착성-기판 계면에서 보다 접착성 충내의 파괴, 또는 기판의 박리 현상에 의한 파괴)가 바람직한 파괴 방식이다. 많은 경우에, 바람직한 파괴 방식을 부여하는 수단은 충격 내성을 감소시키는 경향이 있다. 금속, 예컨

대 CRS, 아연 도금 금속 및 알루미늄에 결합되는 경우에 주로 응집적으로 파괴되고, 특히 저온에서 양호한 충격 특성을 갖는 접착제를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0008]

본 발명은 (A) 고무의 적어도 일부분이 -40°C 이하의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지; (B) 상기 성분 (A)의 전부 또는 일부분과 예비반응하여 고급 고무-개질된 에폭시 수지를 형성할 수 있는 하나 이상의 비스페놀 화합물; (C) 반응성 강인화제; 및 (D) 하나 이상의 에폭시 경화제를 포함하되, 80°C 이상의 온도에서 경화되는 일-성분 구조 접착제이다.

[0009]

본 발명의 구조 접착제는 경화되는 경우에 놀랍게도 고온에 대한 내성이 있다. 상기 비스페놀 화합물은 구조 접착제 조성물에 용해되거나, 미세 입자의 형태로 분산될 수 있다. 선택적으로, 상기 비스페놀 화합물은 고무-개질된 에폭시 수지의 전부 또는 일부분과 예비반응하여, 구조 접착제 조성물의 성분으로서 사용될 수 있는 고급 물질을 형성할 수 있다. 어떤 경우이든, 경화된 구조 접착제는 승온에 노출 시 이의 결합 특성의 열화에 대해 보다 큰 내성을 가진다. 이러한 이점은, 특히 구조 접착제가 승온 조건에 노출된 후에 잘 보존되는, 접착제의 저온 특성에서 보여진다.

[0010]

본 발명은 또한 (A) 고무의 적어도 일부분이 -40°C 이하의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지; (B) 하나 이상의 반응성 강인화제; (C) 200μm 이하의 평균 입자 크기 및 0.2g/cc 이하의 밀도를 갖고, 구조 접착제의 1 내지 5중량%인 팽창된 마이크로볼룬; 및 (D) 하나 이상의 에폭시 경화제를 포함하되, 80°C 이상의 온도에서 경화되는 일-성분 구조 접착제이다.

[0011]

팽창된 마이크로볼룬의 존재는 경화된 접착제가 다양한 기판, 예컨대 CRS 및 아연 도금 금속에 결합되는 경우 응집 파괴를 달성하는데 도움을 준다. 팽창된 마이크로볼룬은 다른 미립자 충전제보다 접착성 및 충격 특성에 대한 보다 적은 역효과를 갖는 경향이 있다.

[0012]

본 발명의 구조 접착제는 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지를 포함한다. 바람직하게는, 고무-개질된 에폭시 수지는 에폭시 수지, 및 에폭사이드-반응성 기, 예컨대 아미노 또는 바람직하게는 카복실 기를 갖는 하나 이상의 액체 고무의 에폭시-종결된 부가제이다. 고무의 적어도 일부분은 -40°C 이하, 바람직하게는 -50°C 이하의 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 바람직하게는, 각각의 고무(하나 초과로 사용되는 경우)는 -25°C 이하의 유리 전이 온도를 갖는다. 고무의 T_g 는 심지어 -100°C 이하일 수 있다.

[0013]

고무는 바람직하게는 공액된 다이엔의 단독중합체, 또는 공액된 다이엔의 공중합체, 특히 다이엔/나이트릴 공중합체이다. 공액된 다이엔 고무는 바람직하게는 부타다이엔 또는 이소프렌이고, 부타다이엔이 특히 바람직하다. 바람직한 나이트릴 단량체는 아크릴로나이트릴이다. 바람직한 공중합체는 부타다이엔-아크릴로나이트릴 공중합체이다. 고무는 바람직하게는 응집체내에 30중량% 이하의 중합체화된 불포화 나이트릴 단량체, 바람직하게는 26중량% 이하의 중합체화된 나이트릴 단량체를 함유한다.

[0014]

고무는 바람직하게는 평균적으로 분자 당 약 1.5개부터, 더욱 바람직하게는 약 1.8개부터, 약 2.5개까지, 더욱 바람직하게는 약 2.2개까지의 에폭사이드-반응성 말단 기를 함유한다. 카복실-종결된 고무가 바람직하다. 고무의 분자량(M_n)은 약 2,000 내지 약 6,000, 더욱 바람직하게는 약 3,000 내지 약 5,000이 적합하다.

[0015]

적합한 카복실-작용성 부타다이엔 및 부타다이엔/아크릴로나이트릴 고무는 하이카(Hycar, 등록상표) 2000X162 카복실-종결된 부타다이엔 단독중합체 및 하이카(등록상표) 1300X31, 하이카(등록상표) 1300X8, 하이카(등록상표) 1300X13, 하이카(등록상표) 1300X9 및 하이카(등록상표) 1300X18 카복실-종결된 부타다이엔/아크릴로나이트릴 공중합체라는 상표하에 노베온(Noveon)에서 시판중이다. 적합한 아민-종결된 부타다이엔/아크릴로나이트릴 공중합체는 하이카(등록상표) 1300X21이라는 상표하에 시판중이다.

[0016]

고무는 과량의 에폭시 수지와의 반응에 의해 에폭시-종결된 부가제를 형성한다. 충분한 에폭시 수지가 고무상의 모든 에폭사이드-반응성 기와 반응하고, 유의적으로 상기 부가제가 고분자량 종을 형성하도록 진행하지 않으면서 생성된 부가제상에 유리 에폭사이드 기를 제공하도록 제공된다. 고무상의 에폭시-반응성 기 1당량 당 2당량 이상의 에폭시 수지의 비가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 생성된 생성물이 부가제와 일부 유리 에폭시 수지 화합물의 혼합물이기에 충분한 에폭시 수지 화합물이 사용된다. 전형적으로, 고무와 과량의 에폭시 수지는 중합 촉매와 함께 혼합되고, 약 100 내지 250°C의 온도까지 가열되어 부가제를 형성한다. 고무와 에폭시 수

지 사이의 상기 반응을 수행하는데 유용한 촉매는 하기한 것들을 포함한다. 고무-개질된 에폭시 수지를 형성하는데 바람직한 촉매는 폐닐 다이메틸 우레아 및 트라이페닐 포스핀을 포함한다.

[0017] 하기한 것중 임의의 것을 포함하는 광범위하게 다양한 에폭시 수지가 고무-개질된 에폭시 수지를 제조하는데 사용될 수 있다. 바람직한 에폭시 수지는 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 액체 또는 고체 글리시딜 에터이다. 할로겐화된, 특히 브롬화된 수지가 필요한 경우 내연 특성을 부여하는데 사용될 수 있다. 액체 에폭시 수지(예컨대, 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)에서 시판중인 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터인 DER 330 및 DER 331 수지)가 취급의 용이성에 기인하여 특히 바람직하다.

[0018] 고무-개질된 에폭시 수지는 바람직하게는 구조 접착제의 약 4중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 이상을 구성한다. 고무-개질된 에폭시 수지는 구조 접착제의 약 30중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 15중량% 이하를 구성한다.

[0019] 비스페놀 성분은 문자 당 2개 이상, 바람직하게는 2개의 폐놀계 하이드록실 기를 갖는 임의의 화합물이다. 비스페놀 성분은 바람직하게는 500 이하, 바람직하게는 300 이하의 문자량을 갖는다. 적합한 비스페놀 화합물의 예는, 예를 들어 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 테트라메틸바이페놀 등을 포함한다.

[0020] 비스페놀 성분은 구조 접착제 조성물에 용해될 수 있거나, 미분 입자의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 비스페놀 성분은 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지와 예비반응하여 수지를 다소 고급화시킨다. 본 발명의 일부 양태에서, 고무-개질된 에폭시 수지의 혼합물이 사용된다. 이러한 경우에, 비록 임의의 수의 고무-개질된 에폭시 수지(또는 이를 전부)가 이러한 방식으로 고급화될 수 있지만, 단지 하나의 고무-개질된 에폭시 수지를 고급화시키는 것이 통상적으로 필요하다. 일부 양태에서, 고무-개질된 에폭시 수지의 혼합물은 -40°C 초파의 T_g 를 갖는 고무 및 -40°C 이하의 T_g 를 갖는 다른 고무로부터 제조되는 하나 이상의 성분을 포함한다. 이러한 경우에, 상기 고무-개질된 에폭시 수지중 하나 또는 둘다가 고급화될 수 있다.

[0021] 비스페놀 성분은 바람직하게는 고무-개질된 에폭시 수지내의 고무 성분 100중량부 당 약 3 내지 약 35중량부의 양으로 사용된다. 바람직한 양은 고무-개질된 에폭시 수지내의 고무 성분 100중량부 당 약 5 내지 약 25중량부이다. 비스페놀 성분이 구조 접착제에 직접 첨가되는 경우, 통상적으로 접착제의 0.25 내지 2중량%, 특히 0.4 내지 1.5중량%를 구성한다.

[0022] 반응성 장인화제는 캡핑되거나 차단된 이소사이안에이트, 아미노, 하이드록실 또는 티올 기를 갖는 액체 또는 저-용융 탄성중합체 물질이다. 이는 구조 접착제의 반응성 성분의 잔류물에 용해되거나 분산되어야 한다. 이소사이안에이트 기는, 예를 들어 폐놀계 화합물, 아미노페놀계 화합물, 1차 또는 2차 지방족 또는 지환족 아민, 벤질 알콜, 방향족 아민, 벤질 아민 또는 티올 화합물로 캡핑되거나 차단될 수 있다. 하이드록실 및 티올 기는, 예컨대 이소사이안에이트 화합물, 환형 카본에이트 또는 우레탄, 방향족 하이드록시카복실산 또는 방향족 아미노카복실산으로 캡핑되거나 차단될 수 있다. 아미노 기는, 예를 들어 이소사이안에이트 화합물 또는 무수물, 예컨대 이사토산 무수물로 캡핑될 수 있다. 모든 경우에, 캡핑 또는 차단 기는 대신에 상기 기가 없을 수 있다. 이러한 유형의 장인화제 및 이의 제조 방법은, 예를 들어 미국특허 제5,202,390호, 제5,278,257호, 국제특허공개 제2005/118734호, 미국특허공개 제2005/0070634호, 제2005/0209401호 및 제2006/0276601호에 기술되어 있다. 반응성 장인화제의 탄성중합체 부분은 유리하게는 폴리에터, 폴리아민 또는 폴리에스터 분절을 포함한다. 폴리에터, 폴리아민 또는 폴리에스터 분절은 폴리우레탄 및/또는 폴리우레아 골격의 부분을 형성할 수 있다.

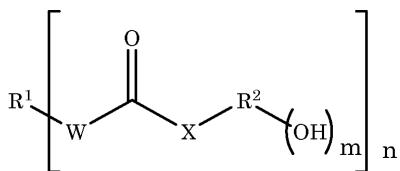
[0023] 반응성 장인화제는 바람직하게는 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하, 더욱 바람직하게는 약 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하의 45°C 에서의 점도를 갖는다. 바람직하게는, 장인화제의 중량 평균 문자량은 약 8,000 이상, 더욱 바람직하게는 약 10,000 이상이다. 바람직하게는, 장인화제의 중량 평균 문자량은 약 70,000 이하, 더욱 바람직하게는 약 40,000 이하이다. 본원에 사용된 문자량은 GPC 분석에 따라 측정된다.

[0024] 반응성 장인화제는 바람직하게는 문자 당 평균 6개 이하의 차단되거나 캡핑된 말단 기를 함유한다. 바람직하게는, 이러한 기의 평균 개수는 문자 당 1개 이상, 더욱 바람직하게는 2개 이상, 약 4개 이하이다.

[0025] 장인화제는 가교결합되지 않거나, 바람직하게는 약 2 이하, 바람직하게는 약 1 이하의 가교결합 밀도로 약하게 가교결합된다. 가교결합 밀도는 중합체의 쇄 사이의 부착의 개수이다.

[0026] 바람직한 부류의 강인화제는 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:

화학식 I



[0027]

상기 식에서,

[0029]

m 은 1 또는 2이고;

[0030]

n 은 2 내지 6이고;

[0031]

R^1 은 말단 이소사이안에이트, 아미노 또는 하이드록실 기의 제거 후의 탄성중합체계 예비중합체로서, 예폭시 수지에 가용성거나 분산가능한 탄성중합체계 예비중합체의 n -가 라디칼이고;

[0032]

W 및 X 는 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR^3-$ 이 되, W 및 X 중 하나 이상은 $-NR^3-$ 이고;

[0033]

R^2 는 X 가 $-O-$ 인 경우 폐놀계 하이드록실 기, X 가 $-NR^3-$ 인 경우 아미노 기의 제거 후의 폴리페놀 또는 아미노페놀의 $m+1$ -가 라디칼이고;

[0034]

R^3 은 수소, C_1-C_6 알킬 또는 폐닐이다.

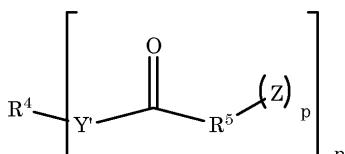
[0035]

이러한 강인화제는 이의 내용이 본원에 참고로서 혼입되어 있는 유럽특허출원 제0308664호(제5면 제14행 내지 제13면 제24행) 및 미국특허 제5,278,257호(제2단, 제14행 내지 제33행, 제4단 제19행 및 제16단 제18행)에 보다 상세히 기술되어 있다.

[0036]

다른 적합한 강인화제는 하기 화학식 II의 화합물이다:

화학식 II



[0037]

상기 식에서,

[0039]

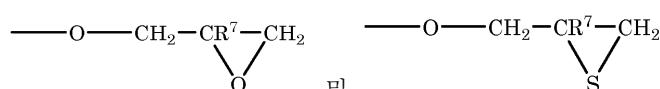
p 는 1 또는 2이고;

[0040]

n 은 2 내지 6이고;

[0041]

Y' 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR^6-$ 이고;



[0042]

Z 는 $-OH$, $-NHR^6$, $-OCN$, 및 $\text{---O---CH}_2\text{---CR}^7\text{---CH}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이고;

[0043]

R^4 는 하이드록실-, 머캡토- 또는 아미노-종결된 폴리에터 예비중합체의 잔기, 또는 하이드록실-, 머캡토- 또는 아미노-종결된 예비중합체계 분절 폴리에스터, 폴리티오에스터 또는 폴리아마이드의 잔기이고;

[0044]

R^5 는 방향족 고리에 직접 결합된 기 Z 를 갖는, 탄소환형 방향족 또는 방향지방족 $p+1$ -가 라디칼이고;

[0045]

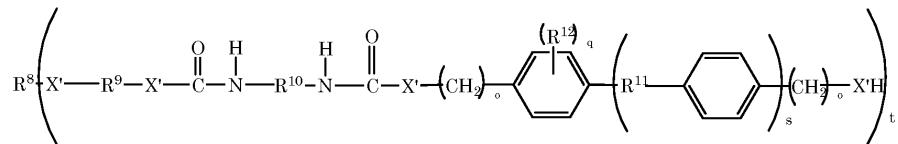
R^6 은 수소, C_1-C_6 알킬 또는 폐닐이고;

R^7 은 메틸 또는 수소이다.

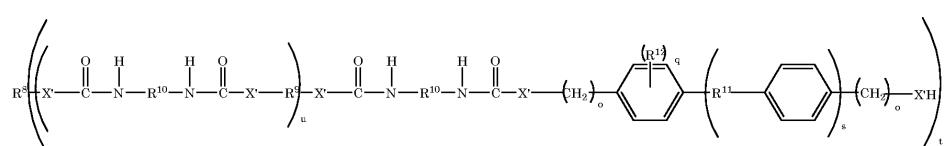
화학식 II의 장인화제는 이의 내용이 본원에 참고로서 혼입되어 있는 유럽특허출원 제0353190호(제3면 제51행 내지 제6면 제62행) 및 미국특허 제5,202,390호(제1단 제59행 내지 제2단 제16행 및 제3단 제60행 내지 제9단 제21행)에 보다 상세히 기술되어 있다.

또 다른 적합한 반응성 장인화제는 하기 화학식 III 및/또는 화학식 IV의 화합물이다:

화학식 III



하학식 IV



상기 식에서

R^8 을 각각의 경우에 돌립정으로 $C_0-C_{20}, m-$ 가 약 6% 작기이고:

R^9 는 각각의 경우에 돌립적으로 풀리에 텐 쇄이고:

R^{10} 은 각각의 경우에 독립적으로 알킬렌, 사이클로알킬렌 또는 혼합된 알킬렌 및 사이클로알킬렌 잔기이되, 선택적으로 하나 이상의 삼수 또는 화 원자를 함유하고:

R^{11} 을 직전 결합 또는 암 키트 카본의 샷수 카불식을 시 또는 아미도 장기이고;

R^{12} 는 각각의 경우에 독립적으로 알킬, 알켄일, 알콕시, 아릴옥시 또는 아릴옥시 잔기이되, s 가 1인 경우 q 는 0이고:

X' 는 0 또는 $-\sqrt{R}$ ¹³이되. s 가 1의 경우 X' 는 0이고, s 가 0의 경우 X' 는 하나 이상의 경우에 0이고;

R^{13} 은 간간히 결우에 독립적으로 숨소 또는 암치이고:

t는 각각의 경우에 돌립적으로 약 1 내지 약 6의 숫자고:

1)는 각각의 경우에 돌립적으로 1 이상의 수이고;

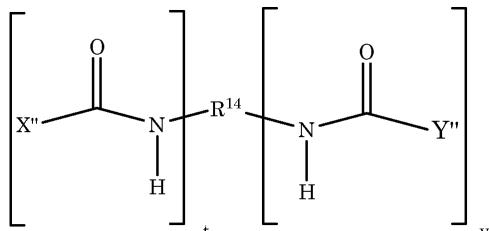
0은 각각의 경우에 독립적으로 s 가 0인 경우 0 또는 1이고, s 가 1인 경우 0이고;

s는 각각의 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

q 는 각각의 경우에 독립적으로 0 내지 1의 수이다.

또 다른 유용한 부류의 반응성 강인화제는 하기 화학식 V의 화합물이다:

화학식 V



[0065]

상기 식에서,

[0067]

R^{14} 는 $t+v$ 가 2 내지 6이고, t 가 1 내지 6이고, v 가 0 내지 5인 원자가를 갖는, 탄성중합체계 예비중합체 잔기이고;

[0068]

X'' 는 1차 지방족, 지환족, 이종방향족 및/또는 방향지방족 아민 및/또는 2차 지방족, 지환족, 방향족, 이종방향족 및/또는 방향지방족 아민, 티올 및/또는 알킬 아마이드의 잔기이고;

[0069]

Y'' 는 폐놀 및/또는 폴리페놀의 잔기이다.

[0070]

바람직한 반응성 강인화제는 폴리에터 폴리올 및 지방족 폴리이소사이안에이트로부터 형성되고, 말단 이소사이안에이트 기가 폐놀, 아미노폐놀, 폴리폐놀 또는 알릴폐놀, 예컨대 o,o-다이알릴 비스폐놀 A로 차단된 이소사이안에이트-종결된 예비중합체이다.

[0071]

반응성 강인화제는 동적 하중(dynamic load)하에 이를 함유하는 접착제 조성물의 성능을 개선시키기 위한 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 반응성 강인화제는 구조 접착제의 약 5중량% 이상, 바람직하게는 약 8중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 12중량% 이상을 구성한다. 바람직하게는, 반응성 강인화제는 구조 접착제의 약 40중량% 이하, 바람직하게는 약 30중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 25중량% 이하를 구성한다.

[0072]

구조 접착제는 경화제를 추가로 함유한다. 경화제는 80°C, 바람직하게는 100°C 이상의 온도까지 가열되는 경우 접착제가 경화하지만, 모든 실온(약 22°C) 및 적어도 50°C까지의 온도에서는 매우 늦게 경화하도록 하는 임의의 촉매와 함께 선택된다. 적합한 상기 경화제는 보론 트라이클로라이드/아민 및 보론 트라이플루오라이드/아민 착물, 다이사이안다이아마이드, 벨라민, 다이알릴벨라민, 구아나민, 예컨대 아세토구아나민 및 벤조구아나민, 아미노트라이아졸, 예컨대 3-아미노-1,2,4-트라이아졸, 하이드라자이드, 예컨대 아디프산 다이하이드라자이드, 스테아르산 다이하이드라자이드, 이소프탈산 다이하이드라자이드, 세미카바자이드, 사이아노아세트아마이드, 및 방향족 폴리아민, 예컨대 다이아미노다이페닐설폰을 포함한다. 다이사이안다이아마이드, 이소프탈산 다이하이드라자이드, 아디프산 다이하이드라자이드 및 4,4'-다이아미노다이페닐설폰의 사용이 특히 바람직하다.

[0073]

경화제는 조성물을 경화하기에 충분한 양으로 사용된다. 경화제는 적합하게는 구조 접착제의 약 1.5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 2.5중량% 이상을 구성한다. 경화제는 바람직하게는 접착 조성물의 약 15중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 6중량% 이하를 구성한다.

[0074]

구조 접착제는 대부분의 경우에 접착제의 경화를 위한 촉매를 함유한다. 우레아, 예컨대 p-클로로페닐-N,N-다이메틸우레아(모누론(Monuron)), 3-페닐-1,1-다이메틸우레아(페누론(Phenuron)), 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸우레아(다이우론(Diuron)), N-(3-클로로-4-메틸페닐)-N',N'-다이메틸우레아(클로로톨루론(Chlortoluron)), tert-아크릴- 또는 알킬렌 아민, 예컨대 벤질다이메틸아민, 2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸)페놀, 피페리딘 또는 이들의 유도체, 이미다졸 유도체, 일반적으로 C_1-C_{12} 알킬렌 이미다졸 또는 N-아릴이미다졸, 예컨대 2-에틸-2-메틸이미다졸 또는 N-부틸이미다졸, 6-카프로락탐이 바람직한 에폭시 촉매이고, 바람직한 촉매는 폴리(p-비닐페놀) 매트릭스에 통합된 2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸)페놀이다(유럽특허 제0197892호에 기술됨). 촉매는 캡슐화되거나, 아니면 승온에 노출되는 경우에만 활성이 되는 잠복 유형일 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 접착제 조성물에 구조 접착제의 약 0.1중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 에폭시 경화 촉매는 구조 접착제의 약 2중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 1.0중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 0.7중량%의 양으로 존재한다.

[0075]

본 발명의 구조 접착제는 다양한 선택적인 성분을 함유할 수 있다. 이들중에서, 충전제, 유동성 개질제 또는 안료, 하나 이상의 부가적인 에폭시 수지 및 코어-셀 고무가 특히 바람직하다.

[0076]

충전제, 유동성 개질제 및/또는 안료가 바람직하게는 구조 접착제에 존재한다. 이들은 여러 가지 기능, 예컨대 (1) 접착제의 유동성의 바람직한 방식으로의 개질, (2) 전체 비용의 감소, (3) 접착제, 또는 접착제가 적용되는 기판으로부터의 습기 또는 오일의 흡수, 및/또는 (4) 접착 파괴보다는 응집 파괴의 촉진을 수행할 수 있다. 이러한 물질의 예는 칼슘 카본에이트, 칼슘 산화물, 활석, 콜 타르, 카본 블랙, 역청, 직물 섬유, 유리 입자 또는 섬유, 석면 섬유, 보론 섬유, 탄소 섬유, 무기 실리케이트, 운모, 분말화된 석영, 수화된 알루미늄 산화물, 벤토나이트, 규화석, 고령토, 훈증 실리카, 실리카 에어로겔 또는 금속 분말, 예컨대 알루미늄 분말 또는 철 분말을 포함한다. 이들 중에서, 단독 또는 일부 조합된 형태의 칼슘 카본에이트, 활석, 칼슘 산화물, 훈증 실리카 및 규화석이 바람직하고, 이들은 종종 목적 응집 파괴 방식을 촉진한다.

[0077]

특히 관심이 있는 충전제는 200 μm 이하의 평균 입자 크기 및 0.2g/cc의 밀도를 갖는 마이크로볼룬이다. 입자 크기는 바람직하게는 약 25 내지 150 μm 이고, 밀도는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.15g/cc이다. 적합한 팽창된 마이크로볼룬은 듀얼라이트(Dualite, 상표)라는 상표하에 듀얼라이트 코포레이션(Dualite Corporation)에서 시판중인 것, 및 또한 독일 함부르크 소재 레만 앤드 포스(Lehmann & Voss)에서 시판중인 것을 포함한다. 적합한 중합체성 마이크로볼룬의 특정 예는 듀얼라이트(상표) E065-135 및 듀얼라이트 E130-40D 마이크로볼룬이다. 상기 유형의 마이크로볼룬은 구조 접착제의 약 1 내지 약 5중량%, 바람직하게는 1.5 내지 3중량%의 수준으로 사용되는 경우 목적 응집 파괴를 강하게 촉진하는 것으로 밝혀졌다. 마이크로볼룬은 바람직하게는 하나 이상의 부가적인 충전제, 예컨대 활석, 칼슘 산화물, 규화석, 칼슘 카본에이트, 훈증 실리카 또는 이들의 혼합물과 결합하여 사용된다.

[0078]

충전제, 유동성 개질제 및 안료는 바람직하게는 접착제 조성물 백만부 당 약 5부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 백만부 당 약 10부 이상의 응집체 양으로 사용된다. 이들은 바람직하게는 구조 접착제의 약 25중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 15중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0079]

구조 접착제는 바람직하게는 상기 고무-개질된 에폭시 수지 외에, 고무-개질되지 않은 하나 이상의 에폭시 수지를 함유한다. 기록된 바와 같이, 일부 경우에서, 고무-개질된 에폭시 수지는 고무와 반응하지 않은 약간의 양의 에폭시 수지를 함유할 수 있고, 약간의 양의 부가적인 에폭시 수지는 상기 방식으로 구조 접착제에 도입될 수 있다. 선택적으로 또는 부가적으로, 부가적인 에폭시 수지는 구조 접착제에 분할식으로 첨가될 수 있다.

[0080]

부가적인 에폭시 수지는 고무-개질된 에폭시 수지를 제조하는데 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있다. 광범위한 에폭시 수지가 부가적인 에폭시 수지에 사용될 수 있고, 이의 예는 본원에 참고로서 혼입된 미국특허 제4,734,332호의 제2단 제66행 내지 제4단 제24행에 기술되어 있다.

[0081]

적합한 에폭시 수지는 다가 폐놀 화합물, 예컨대 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 비스페놀 M, 테트라메틸바이페놀의 다이글리시딜 에터; 지방족 글리콜 및 폴리에터 글리콜의 다이글리시딜 에터, 예컨대 C₂-C₂₄ 알킬렌 글리콜 및 폴리(에틸렌 산화물) 또는 폴리(프로필렌 산화물) 글리콜의 다이글리시딜 에터; 폐놀-폼알데하이드 노볼락 수지, 알킬 치환된 폐놀-폼알데하이드 수지(에폭시 노발락 수지), 폐놀-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 크레솔-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 다이사이클로펜타다이엔-폐놀 수지 및 다이사이클로펜타다이엔-치환된 폐놀 수지의 폴리글리시딜 에터; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0082]

적합한 다이글리시딜 에터는 비스페놀 A 수지의 다이글리시딜 에터, 예컨대 다우 케미칼에 의해 D.E.R.(등록상표) 330, D.E.R.(등록상표) 331, D.E.R.(등록상표) 332, D.E.R.(등록상표) 383, D.E.R. 661 및 D.E.R.(등록상표) 662 수지라는 상표하에 시판중인 것을 포함한다.

[0083]

시판중인 폴리글리콜의 다이글리시딜 에터는 다우 케미칼에 의한 D.E.R.(등록상표) 732 및 D.E.R.(등록상표) 736을 포함한다.

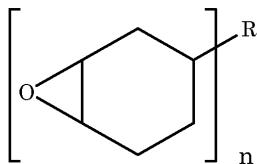
[0084]

에폭시 노볼락 수지가 사용될 수 있다. 이러한 수지는 다우 케미칼로부터 D.E.N.(등록상표) 354, D.E.N.(등록상표) 431, D.E.N.(등록상표) 438 및 D.E.N.(등록상표) 439로서 시판중이다.

[0085]

다른 적합한 부가적인 에폭시 수지는 치환족 에폭사이드이다. 치환족 에폭사이드는 하기 화학식 VI에 의해 도시된 바와 같이 탄소환의 2개의 인접 원자에 결합된 에폭시 산소를 갖는 포화 탄소환을 포함한다:

화학식 VI



[0086]

상기 식에서,

[0087]

R은 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기이고;

[0088]

n은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4의 수이다.

[0089]

n이 1인 경우, 지환족 에폭사이드는 모노에폭사이드이다. 다이- 또는 에폭시 수지는 n이 2 이상인 경우에 형성된다. 모노-, 다이- 및/또는 에폭시 수지의 혼합물이 사용될 수 있다. 본원에 참고로서 혼입된 미국특허 제3,686,359호에 기술된 지환족 에폭시 수지가 본 발명에 사용될 수 있다. 특히 관심이 있는 지환족 에폭시 수지는 (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-사이클로헥산 카복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트, 비닐사이클로헥센 일산화물 및 이들의 혼합물이다.

[0090]

다른 적합한 에폭시 수지는 미국특허 제5,112,932호에 기술된 옥사졸리돈-함유 화합물을 포함한다. 또한, 고급 에폭시-이소사이안에이트 공중합체, 예컨대 D.E.R. 592 및 D.E.R. 6508(다우 케미칼)로서 시판중인 것이 사용될 수 있다.

[0091]

부가적인 에폭시 수지는 바람직하게는 다른 유형의 에폭시 수지의 10중량% 이하인 비스페놀-유형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 비스페놀-유형 에폭시 수지는 액체 에폭시 수지, 또는 액체 에폭시 수지에 분산된 고체 에폭시 수지의 혼합물이다. 가장 바람직한 에폭시 수지는 비스페놀 A-기제 에폭시 수지 및 비스페놀 F-기제 에폭시 수지이다.

[0092]

부가적인 에폭시 수지 또는 에폭사이드 수지가 목적 접착성 및 강도를 부여하기에 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게는, 부가적인 에폭시 수지는 구조 접착제의 약 10중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 15중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 20중량% 이상을 구성한다. 부가적인 에폭시 수지는 바람직하게는 구조 접착제의 약 60중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 50중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 40중량% 이하를 구성한다.

[0093]

다른 고도로 바람직하지만 선택적인 성분은 코어-셀 고무이다. 코어-셀 고무는 널리 공지되어 있다. 이들은 바람직하게는 -10°C 미만, 더욱 바람직하게는 -40°C 미만, 더욱 더 바람직하게는 -50°C 미만, 더 더욱 바람직하게는 -70°C 미만의 T_g 를 갖는 고무질 물질인 하나 이상의 코어 부분, 및 바람직하게는 50°C 이상의 T_g 를 갖는 하나 이상의 셀 부분을 함유한다. 고무질 코어의 T_g 는 -100°C보다 훨씬 낮을 수 있다. "코어"는 코어-셀 고무의 내부 부분을 의미한다. 코어는 코어-셀 입자의 중심, 또는 코어-셀 고무의 내부 셀 또는 도메인을 형성할 수 있다. 셀은 고무질 코어의 외부에 있는 코어-셀 고무의 부분이다. 셀 부분은 전형적으로 코어-셀 고무 입자의 최외각 부분을 형성한다. 셀 물질은 바람직하게는 코어상에 접목되거나 가교결합된다. 고무질 코어는 코어-셀 고무 입자의 중량의 50 내지 95%, 특히 60 내지 90%를 구성할 수 있다.

[0094]

코어-셀 고무의 코어는 공액된 다이엔, 예컨대 부타다이엔, 또는 저급 알킬 아크릴레이트, 예컨대 n-부틸-, 에틸-, 이소부틸- 또는 2-에틸헥실아크릴레이트의 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 코어 중합체는 또한 20중량% 이하의 다른 공중합된 모노불포화 단량체, 예컨대 스타이렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 메틸 메트아크릴레이트 등을 함유할 수 있다. 코어 중합체는 선택적으로 가교결합된다. 코어 중합체는 또한 선택적으로 균등하지 않은 반응성을 갖는 2개 이상의 불포화 부위를 갖고, 반응성 부위의 하나 이상이 공액되지 않은 5% 이하의 공중합된 접목-결합 단량체, 예컨대 다이알릴 밀리에이트, 모노알릴 푸마레이트, 알릴 메트아크릴레이트 등을 함유한다.

[0095]

코어 중합체는 또한 실리콘 고무일 수 있다. 이러한 물질은 종종 -100°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 실리콘 고무 코어를 갖는 코어-셀 고무는 게니오펠(Genioperl, 상표)이라는 상표하에 독일 뮌헨 소재의 바커 케미(Wacker Chemie)에서 시판중인 것을 포함한다.

[0096]

선택적으로 고무질 코어에 화학적으로 접목되거나 가교결합되는 셀 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 저급 알킬 메트아크릴레이트, 예컨대 메틸-, 에틸- 또는 t-부틸 메트아크릴레이트로부터 중합된다. 상기 메트아크릴레

이트 단량체의 단독중합체가 사용될 수 있다. 또한, 40중량% 이하의 셀 중합체가 다른 모노비닐리텐 단량체, 예컨대 스타이렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등으로부터 형성될 수 있다. 접목된 셀 중합체의 분자량은 일반적으로 20,000 내지 500,000이다.

- [0098] 코어-쉘 고무의 바람직한 유형은 에폭시 수지 또는 에폭시 수지 경화제와 반응할 수 있는 셀 중합체의 반응성 기이다. 예컨대, 글리시딜 메트아크릴레이트와 같은 단량체에 의해 제공된 글리시딜 기가 적합하다.
- [0099] 코어-쉘 고무의 특히 바람직한 유형은 유럽특허출원 제1632533 A1호에 기술된 유형이다. 유럽특허출원 제1632533 A1호에 기술된 코어-쉘 고무 입자는 대부분의 경우 부타다이엔의 가교결합된 공중합체인 가교결합된 고무 코어, 및 바람직하게는 스타이렌, 메틸 메트아크릴레이트, 글리시딜 메트아크릴레이트 및 선택적으로 아크릴로나이트릴의 공중합체인 셀을 포함한다. 코어-쉘 고무는 또한 유럽특허출원 제1632533 A1호에 기술된 바와 같이 바람직하게는 중합체 또는 에폭시 수지에 분산된다.
- [0100] 바람직한 코어-쉘 고무는 카네카 케인 에이스(Kaneka Kane Ace)라는 상표하에 카네카 코포레이션(Kaneka Corporation)에서 시판중인 것, 예컨대 카네카 케인 에이스 MX 156 및 카네카 케인 에이스 MX 120을 포함한다. 이러한 물질은 에폭시 수지에 예비분산되어 상기 부가적인 에폭시 수지가 된다.
- [0101] 코어-쉘 고무 입자는 구조 접착제의 0 내지 30중량%를 구성할 수 있다. 입자는 바람직하게는 구조 접착제의 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.25중량% 이상을 구성한다. 코어-쉘 고무 입자는 바람직하게는 구조 접착제의 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5중량% 이하를 구성한다.
- [0102] 코어-쉘 고무 입자의 양(존재하는 경우) 및 고무-개질된 에폭시 수지의 양은 구조 접착제의 총 고무 함량이 4중량% 이상이도록 함께 선택된다. 총 고무 함량은 구조 접착제의 30중량%, 바람직하게는 6 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 15중량%일 수 있다.
- [0103] 총 고무 함량은 코어-쉘 고무 입자의 중량(존재하는 경우)과 고무-개질된 에폭시 수지의 액체 고무 부분에 의해 배분된 중량의 합을 측정함으로써 본 발명의 목적을 위해 계산된다. 각각의 경우에, 코어-쉘 고무 생성물 또는 고무-개질된 에폭시 수지에 함유될 수 있는 반응되지 않은(고무-개질되지 않은) 에폭시 수지 및/또는 다른 담체, 희석제, 분산제 또는 다른 성분의 중량은 포함되지 않는다. 코어-쉘 고무의 셀 부분의 중량은 본 발명의 목적을 위한 총 고무 함량의 부분으로서 계수된다.
- [0104] 본 발명의 특히 바람직한 구조 접착제는 6중량% 이상, 특히 8 내지 20중량%의 총 고무 함량을 갖고, 또한 10% 이상, 특히 12% 이상의 반응성 강인화제를 함유한다.
- [0105] 구조 접착제는 다른 첨가제, 예컨대 희석제, 가소제, 중량제, 안료 및 염료, 난연제, 요변성제, 유동제어제, 예컨대 실리콘, 왁스 및 스테아레이트(부분적으로 이형제로서도 사용될 수 있음), 접착 촉진제, 산화방지제 및 광안정화제를 추가로 함유할 수 있다.

[0106]

특히 바람직한 구조 접착제는 하기 조성을 가진다:

성분	중량%
코어-헬 고무 입자, 고무 부분의 $T_g < -70^{\circ}\text{C}$	0-10, 바람직하게는 1.25-5
고무-개질된 에폭시 수지	4-25, 바람직하게는 5-20
비스페놀 성분	0.25-2.0, 바람직하게는 0.4-1.5
반응성 장인화제	5-25, 바람직하게는 10-20
반응성 희석제	0-8
경화제	2.5-8, 바람직하게는 3-6
촉매	0.2-2, 바람직하게는 0.4-0.8
활석	0-5, 바람직하게는 0.4-2
칼슘 산화물	0-10, 바람직하게는 1-8
팽창된 마이크로볼룬	0-4, 바람직하게는 1-2
규화석	0-15, 바람직하게는 2-15
칼슘 카본에이트	2-20, 바람직하게는 8-15
훈증 실리카	1-12, 바람직하게는 2-8
부가적인 에폭시 수지	0-60, 바람직하게는 15-40
총 중전체	5-25
총 고무(%)	8-15

[0107]

접착 조성물은 임의의 편리한 기술에 의해 적용될 수 있다. 필요에 따라 차갑게 적용되거나, 따뜻하게 적용될 수 있다. 로봇에 의한 압출에 의해 적용되어 기판상에 비드 형태를 형성할 수 있고, 기계적인 적용 방법, 예컨대 코킹 건, 또는 다른 수동 적용 수단을 사용하여 적용될 수 있고, 또한 스월(swirl) 기술을 사용하여 적용될 수 있다. 스월 기술은 당업자에게 널리 공지된 장치, 예컨대 펌프, 제어 시스템, 투여 건 어셈블리, 원격 투여 장치 및 적용 건을 사용하여 적용될 수 있다. 접착제는 스트리밍 공정을 사용하여 기판에 적용될 수 있다. 일반적으로, 접착제는 기판중 하나 또는 둘다에 적용된다. 기판은 접착제가 함께 결합되는 기판 사이에 위치하도록 접촉된다.

[0108]

적용 후, 구조 접착제는 경화제가 에폭시 수지 조성물의 경화를 개시하는 온도까지 가열함으로써 경화된다. 일반적으로, 이러한 온도는 약 80°C 이상, 바람직하게는 100°C 이상이다. 바람직하게는, 온도는 약 220°C 이하, 더욱 바람직하게는 약 180°C 이하이다.

[0109]

본 발명의 접착제는 목재, 금속, 코팅된 금속, 알루미늄, 다양한 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기판, 섬유 유리 등을 비롯한 다양한 기판을 함께 결합하는데 사용될 수 있다. 하나의 바람직한 양태에서, 접착제는 자동차의 부품을 함께 또는 부품을 자동차에 결합하는데 사용된다. 이러한 부품은 스틸, 코팅된 스틸, 아연 도금 스틸, 알루미늄, 코팅된 알루미늄, 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기판일 수 있다.

[0110]

특히 관심이 있는 적용은 서로에 대한 또는 다른 성분에 대한 자동차 프레임 성분의 결합이다. 프레임 성분은 종종 금속, 예컨대 냉간 아연 스틸, 아연 도금 금속 또는 알루미늄이다. 프레임 성분에 결합되어야 하는 성분은 또한 직전에 기술한 금속일 수 있거나, 또는 다른 금속, 플라스틱, 복합 물질 등일 수 있다.

[0111]

취성 금속, 예컨대 갈바닐에 대한 접착이 자동차 산업에서 특히 관심을 끈다. 갈바닐은 다소 철 함량이 풍부하고, 이러한 이유로 취성인 아연-철 표면을 갖는 경향이 있다. 본 발명의 구체적인 이점은 경화된 접착제가 취성 금속, 예컨대 갈바닐에 잘 결합되는 것이다. 이는 특히 코어-헬 고무 입자가 구조 접착제의 2.5중량% 이상을 구성하고, 구조 접착제의 총 고무 함량이 10중량% 이상이고, 구조 접착제가 10중량% 이상의 반응성 장인화제를 함유하는 경우이다.

[0112]

조립된 자동차 프레임 부재는 통상적으로 베이킹 경화를 필요로 하는 코팅 물질로 코팅된다. 코팅은 전형적으로 140°C 부터 200°C 초과까지의 범위일 수 있는 온도에서 베이킹된다. 이러한 경우에, 구조 접착제를 프레임 성분에 적용한 후, 코팅을 적용하고, 코팅을 베이킹하고 경화하는 동시에 접착제를 경화하는 것이 종종 편리하다.

[0114] 자동차 적용에서, 구조 접착제의 열적 열화는 2개의 주요한 원인으로부터 유래하는 경향이 있다. 첫 번째 원인은 구조 접착제의 경화(코팅을 베이킹하고 경화하는 동시에 수해될 수 있음) 동안의 과도한 시간 및/또는 온도 조건이다. 또한, 베이킹 공정이 자동차 제조 공정 동안 부가적으로 1회 이상 반복될 수 있고, 상이한 코팅이 제조의 상이한 단계중에 적용되고 경화됨으로써 승온에의 노출이 발생할 수 있다. 따라서, 이러한 적용을 위한 양호한 구조 접착제는 이러한 온도를 견디어 내고, 양호한 접착 특성을 여전히 보유할 수 있어야 한다. 차가운 온도(예컨대, -30 또는 -40°C)에서의 접착 특성이 상기 베이킹 단계중에 발생하는 열적 열화에 의해 통상적으로 가장 영향을 받는다.

[0115] 수지가 -40°C 이하의 T_g 를 갖는 하나 이상의 고무-개질된 에폭시 수지와 결합하여 사용되는 경우, 비스페놀 화합물의 포함이 경화된 구조 접착제를 고온에 더욱 내성이 있게 하여 고온에 노출된 후에 경화된 접착제가 특히 저온에서의 이의 접착 강도를 더욱 유지하도록 한다는 것이 밝혀졌다. 이의 평가에 유용한 방법은 실시예에 더욱 충분히 기술된 ISO 11343 충격 박리 시험 방법이다. 본 발명의 바람직한 구조 접착제는 190°C에서 60분 이상 베이킹된 후에 실온에서 측정된, 25N/mm 이상, 바람직하게는 30N/mm 이상의 충격 박리 강도를 나타낸다. 본 발명의 바람직한 구조 접착제는 또한 190°C에서 60분 이상 베이킹된 후에 -40°C에서 측정된, 15N/mm 이상, 바람직하게는 18N/mm 이상의 충격 박리 강도를 나타낸다.

[0116] 본 발명의 특히 바람직한 구조 접착제는 또한 (경화되는 경우) 하기 실시예에 기술된 T-박리 시험 방법으로 평가된 대개의 응집 파괴를 나타낸다. 높은 충격 박리 강도에 의해 응집 파괴를 벨런싱하는 것은, 응집 파괴를 촉진하는 제형 변화, 예컨대 보다 높은 수준의 충전제의 포함이 종종 충격 박리를 감소시키므로, 통상적으로 어렵다.

[0117] 일단 경화된 접착제 조성물은 바람직하게는 DIN EN ISO 527-1에 따라 측정된 약 1,200MPa의 영률(Young's modulus)을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 영률은 약 1,400MPa 이상이다. 바람직하게는, 경화된 접착제는 약 30MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 35MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 40MPa 이상의 인장 강도를 나타낸다. 바람직하게는, 접착제는 DIN EN ISO 527-1에 따라 측정된 약 3% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5% 이상, 가장 바람직하게는 약 9% 이상의 신장률을 나타낸다. 바람직하게는, 1.5mm 두께의 경화된 접착제 층의 랩 전단 강도는 DIN EN 1465에 따라 측정된 약 15MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 20MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 25MPa 이상이다.

[0118] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되지만, 이들의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 모든 부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 중량 단위이다.

실시예

[0119] 하기 실시예에 사용된 제품은 다음과 같다:

[0120] DER(상표) 330은 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판중인 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터이다. 이는 약 180의 에폭시 당량을 갖는다.

[0121] DER(상표) 331은 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판중인 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터이다. 이는 약 187의 에폭시 당량을 갖는다.

[0122] 스트룩톨(Struktol) 3611은 약 50%의 비스페놀 F의 액체 다이글리시딜 에터, 40%의 하이카 1300X13 고무(노베온에서 시판중이고, -40°C 초과의 T_g 를 갖는 카복시-종결된 부타다이엔-아크로나이트릴 공중합체) 및 2 내지 5% 비스페놀 A의 반응 생성물이다. 이는 쇼 앤드 사일라커(Schill & Seilacher)에서 시판중이다.

[0123] 스트룩톨(상표) 3604는 약 60%의 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터 및 40%의 하이카 1300X8 고무(노베온에서 시판중이고, 약 -52°C의 T_g 를 갖는 카복시-종결된 부타다이엔-아크로나이트릴 공중합체)의 반응 생성물이다. 이는 쇼 앤드 사일라커에서 시판중이다.

[0124] 고급 스트룩톨(상표) 3604는 약 10:0.6의 중량비를 갖는 스트룩톨(상표) 3604와 비스페놀 A의 반응 생성물이다.

[0125] RAM 965 반응성 장인화제는 이소사이안에이트 기가 0,0-다이알릴 비스페놀 A로 캡핑된, 폴리에터 폴리올 및 지방족 다이이소사이안에이트로부터 제조된 이소사이안에이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체이고, 유럽특허 제308664호의 실시예 13에 기술된 바와 같이 제조된다.

- [0126] RAM B 반응성 강인화제는 이소사이안에이트 기가 비스페놀 A로 캡핑된, 폴리에터 폴리올 및 지방족 다이이소사이안에이트로부터 제조된 이소사이안에이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체이다. 이는 미국특허공개 제2005/0070634호에 강인화제 B로서 기술되어 있다.
- [0127] 카두라(Cardura, 상표) E10은 쉘 케미칼스(Shell Chemicals)에서 시판중인 베트사트산 모노에폭시 에스터이다.
- [0128] 신퀘스트 실란(Synquest Silane) A187은 지이 실리콘스(GE Silicones)에서 시판중인 에폭시 실란이다.
- [0129] 아미큐어(Amicure, 상표) CG-1200은 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)에서 시판중인 사이아노구아닌 에폭시 경화제이다.
- [0130] EP796은 헌츠맨 케미칼스(Huntsman Chemicals)에서 시판중인, 중합체 매트릭스중 트리스(2,4,6-다이메틸아미노메틸)페놀이다.
- [0131] 듀얼라이트(상표) E065-135는 0.065g/cc의 벌크 밀도 및 135 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 팽창된 마이크로볼룬이다.
- [0132] 듀얼라이트(상표) E136-040D는 0.13g/cc의 벌크 밀도 및 40 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 팽창된 마이크로볼룬이다.
- [0133] 나이아드(Nyad, 상표) M400은 나이코(Nyco)로부터의 미립자 규화석이다.
- [0134] 마이크로텐(Microthene, 상표) FE53200은 에퀴스타 케미칼스(Equistar Chemicals)로부터의 20 μm , 8 용융 지수, 0.926 밀도의 분말화된 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체이다.
- [0135] 에어로실(Aerosil, 상표) R202 및 에어로실 R805는 데구싸(Degussa)로부터의 미립자 훈증 실리카 제품이다.
- [0136] 카네카 케인 에이스 MX 156은 에폭시 수지중 약 25%의 코어-쉘 고무의 분산액이다. 코어-쉘 고무는 가교결합된 폴리부타다이엔 코어를 갖는다. 이는 카네카 코포레이션에서 시판중이다.
- [0137] **실시예 1 및 2**
- [0138] 구조 접착제 실시예 1 및 2는 하기 표 1에 제시된 성분으로부터 제조된다.

표 1

성분	중량부 실시예 번호	
	1	2
DER 330 에폭시 수지	34.2	34.2
스트록톨 3611	17.1	17.1
스트록톨 3604	11.5	11.5
RAM 965	18.9	18.9
카두라 E10	1.2	1.2
착색제	0.4	0.4
신퀘스트 실란 A187	0.7	0.7
아미큐어 CG-1200	3.8	3.8
EP796	0.9	0.9
듀얼라이트 E065-135	1.0	1.0
나이아드 M400	0	15.0
칼슘 카본에이트	15.0	0
마이크로텐 FE53200	2.0	2.0
에어로실 R202	4.0	4.0

- [0139]
- [0140] 에폭시 수지, 고무-개질된 에폭시 수지, 강인화제 및 착색제, RAM 1086, 아미큐어 CG-1200 및 EP 796을 약 5분 동안 행성형 혼합기에서 혼합한다. 폐열은 혼합물의 온도를 약 50°C까지 상승시킨다. 이어서, 잔류 성분 각각의 절반을 첨가하고, 혼합물을 약 50°C에서 약 10분 동안 교반한다. 이어서, 성분의 잔류물을 첨가하고, 생성된 혼합물을 약 50°C에서 추가로 10분 동안 교반한다. 스크레이프-다운(scrape-down)을 수행하고, 성분을 진공 하에 추가로 30분 동안 혼합한다.
- [0141] ISO 11343 웨지 충격 방법에 따라 실시예 1 및 2 각각을 사용하여 충격 박리 시험을 수행한다. 2mm/초로 작동하는 인스트론 다이나튜프(Instron Dynatup) 8250 장치를 사용하여 시험을 수행한다. 기판은 고온 침지된 아연

도금 스틸로서, 어드밴스트 코팅스 테크놀로지 ACT HDG G70 70U 컷 온리 언풀리시드(Advanced Coatings Technology ACT HDG G70 70U Cut Only Unpolished) 등급이다.

[0142] 실시예 1 및 실시예 2 각각을 사용하여 다중 시험 샘플을 제조한다. 시험 쿠폰은 20 x 30mm 결합 영역을 갖는 100 x 20mm이다. 아세톤으로 와이핑(wiping)함으로써 샘플을 제조한다. 0.15 x 10mm 너비 텐플론(Teflon) 테이프를 쿠폰에 적용하여 20 x 30mm 결합 영역을 한정한다. 오일(퀘이커 페로코테(Quaker Ferrocoate) 61 AU S)을 하나의 쿠폰에 적용한다. 보다 저급 수준의 오일을 다른 쿠폰에 적용한다. 이어서, 구조 접착제를 제 2 쿠폰의 결합 영역에 적용하고, 제 1 쿠폰상으로 스퀴징(squeezing)하여 각각의 시험 견본을 제조한다.

[0143] 실시예 1 및 2 각각에 대한 한 쌍의 시험 견본을 170°C에서 30분 동안 베이킹한다. 실시예 1 및 2 각각에 대한 다른 한 쌍의 시험 견본을 190°C에서 100분 동안 베이킹한다. 170°C 및 190°C 베이킹 각각으로부터의 시험 견본 중 하나를 실온까지 냉각하고, 이의 충격 박리 강도를 측정한다. 각각의 베이킹 온도로부터의 다른 시험 견본을 1시간 동안 약 -40°C까지 냉각한 후, 즉시 시험한다.

[0144] 실시예 1 및 2를 제너럴 모터스(General Motors) 시험 명세 GMW15200에 따라 50mm/분의 속도로 파괴 방식에 대해 개별적으로 평가한다. 25 x 100mm 쿠폰은 90°로 구부려져 75mm 길이로 시험된 말단을 갖는 "T"-형태를 형성한다. 접착제를 쿠폰 사이에 적용하고, 박리 충격 시험에 대해 기술된 바와 같이 경화한다. 시험을 샘플이 파괴될 때까지 계속한다. 파괴 방식을 시각적으로 평가하고, 응집 파괴는 결합 영역에서의 가시적인 금속의 결핍에 의해 지시된다.

[0145] 충격 박리 및 T-박리 시험의 결과는 하기 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2

	실시예 1	실시예 2
충격 박리		
170 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	25	30
170 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	19	30
190 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	19	21
190 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	12	19
T-박리 파괴 방식, 170°C 베이킹	ND	응집성
T-박리 파괴 방식, 190°C 베이킹	응집성	응집성

ND=측정되지 않음

실시예 3 내지 6

[0146] 구조 접착제 실시예 3 내지 6을, 충격 박리 시험을 190°C에서 100분 동안 베이킹된 샘플에서만 수행하고, T-박리 평가를 160°C에서 15분 동안, 170°C에서 30분 동안, 및 190°C에서 100분 동안 베이킹된 샘플에서 수행하는 점을 제외하고는, 실시예 1 및 2에 기술된 바와 동일한 일반적인 방식으로 제조하고 시험한다. 실시예 3 내지 6을 제조하는데 사용된 성분을 하기 표 3에 나타낸 바와 같다. 결과는 하기 표 4에 나타낸 바와 같다.

표 3

성분	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
카네카 케인 에이스 MX 156	15.0	15.0	0	15.0
DER 330 애폴시 수지	21.2	21.2	21.2	21.2
스트록톨 3611	10.6	10.6	10.6	0
스트록톨 3604	10.0	10.0	19.4	10
고급 스트록톨 3604	0	0	0	10.6
RAM 965	16.7	0	16.7	16.7
RAM B	0	16.7	0	0
카두라 E10	1.1	1.1	1.1	1.1
착색제	0.3	0.3	0.3	0.3
습윤제	0.3	0.3	0.3	0.3
신케스트 실란 A187	0.7	0.7	0.7	0.7
아미큐어CG-1200	4.4	4.4	4.4	4.4
EP796	0.7	0.7	0.7	0.7
칼슘 산화물	0.5	0.5	0.5	0.5
듀얼라이트 E065-135	0	0	0	0
나이아드 M400	2.2	2.2	2.2	2.2
칼슘 카본에이트	12.0	12.0	12.0	12.0
10ml 유리 비드	0.5	0.5	0.5	0.5
에어로실 R805	3.3	3.3	3.3	3.3
에어로실 R202	1.7	1.7	1.7	1.7

[0149]

표 4

	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
충격 박리				
170 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	ND	33	34	ND
170 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	ND	25	27	ND
190 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	ND	34	32	ND
190 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	28	24	21	31
T-박리 파괴 방식, 160°C 베이킹	응집성	응집성	응집성	ND
T-박리 파괴 방식, 170°C 베이킹	응집성	응집성	응집성	접착성
T-박리 파괴 방식, 190°C 베이킹	응집성	응집성	응집성	박막

ND=측정되지 않음. 박막 파괴는 접착제 및 기판 사이의 결합 선에 가까운 대개의 응집 파괴이다.

[0150]

실시예 7 내지 9

[0152]

구조 접착제 실시예 7 내지 9를, 충격 박리 시험 및 T-박리 시험을 170°C에서 30분 동안 베이킹된 샘플에서만 수행하는 점을 제외하고는, 실시예 1 및 2에 기술된 바와 동일한 일반적인 방식으로 제조하고 시험한다. 실시예 7 내지 9를 제조하는데 사용된 성분을 하기 표 5에 나타낸 바와 같다. 결과는 하기 표 6에 나타낸 바와 같다.

표 5

성분	실시예 7	실시예 8	실시예 9
카네카 케인 에이스 MX156	15.0	15.0	15.0
DER 330 에폭시 수지	21.2	21.2	21.2
스트록톨 3611	10.6	10.6	10.6
스트록톨 3604	10.0	10.0	10.0
RAM 965	16.7	16.7	16.7
카두라 E10	1.1	1.1	1.1
착색제	0.3	0.3	0.3
습윤제	0.3	0.3	0.3
신퀘스트 실란 A187	0.7	0.7	0.7
아미큐어 CG-1200	4.4	4.4	4.4
EP796	0.7	0.7	0.7
칼슘 산화물	0.5	0.5	0.5
듀얼라이트 E065-135	0	2	0
듀얼라이트 E136-040D	0	0	2
나이아드 M400	2.2	2.2	2.2
칼슘 카본에이트	12.0	12.0	12.0
에어로실 R805	3.3	3.3	3.3
에어로실 R202	1.7	1.7	1.7

[0153]

표 6

충격 박리	실시예 7	실시예 8	실시예 9
170 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	36	33	30
170 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	27	26	18
T-박리 파괴 방식, 170°C 베이킹	접착성	응집성	37% 응집성

[0154]

실시예 10 및 11

[0155] 구조 접착제 실시예 10 및 11을, 충격 박리 및 T-박리 시험을 160°C에서 25분 동안, 170°C에서 40분 동안, 및 190°C에서 60분 동안 베이킹된 샘플에서 수행하는 점을 제외하고는, 실시예 1 및 2에 기술된 바와 동일한 일반적인 방식으로 제조하고 시험한다. 실시예 10 및 11을 제조하는데 사용된 성분을 하기 표 7에 나타낸 바와 같다. 결과는 하기 표 8에 나타낸 바와 같다.

표 7

성분	중량부	
	실시예 번호	
	10	11
카네카 케인 에이스 156	12	14.7
DER 330 에폭시 수지	23.0	0
DER 331 에폭시 수지	0	19.2
스트록톨 3611	11.5	0
스트록톨 3604	10.9	20.3
RAM B	14.0	16.6
카두라 E10	1.1	1.1
착색제	0.3	0.3
습윤제	0.3	0.3
신퀘스트 실란 A187	0.7	0.6
아미큐어 CG-1200	3.1	4.3
EP796	0.8	0.7
듀얼라이트 E065-135	0	1.5
활석	0.8	0
나이아드 M400	2.4	2.2
칼슘 카본에이트	8.0	7.9
에어로실 R805	3.6	3.3
에어로실 R202	1.8	1.6

[0157]

표 8

	실시예 10	실시예 11
총결 박리		
160 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	30	31
160 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	27	29
190 ° 베이킹, 실온 시험, N/mm	39	35
190 ° 베이킹, -40°C 시험, N/mm	36	29
T-박리 파괴 방식, 170°C 베이킹	응집성	응집성
T-박리 파괴 방식, 190°C 베이킹	접착성	응집성

[0158]