



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월19일
(11) 등록번호 10-2768436
(24) 등록일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/06 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 285/00 (2006.01)
C08F 287/00 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 153/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 4/06 (2013.01)
C08F 220/1806 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2021-7003765

(22) 출원일자(국제) 2019년07월23일
심사청구일자 2022년07월12일

(85) 번역문제출일자 2021년02월05일

(65) 공개번호 10-2021-0036932

(43) 공개일자 2021년04월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/069781

(87) 국제공개번호 WO 2020/020877
국제공개일자 2020년01월30일

(30) 우선권주장
1856878 2018년07월24일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌
DE3323733 A1
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 구조용 접착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 적어도 20%가 1,3-디옥산-5-일 메타크릴레이트와 1,3-디옥솔란-4-일메틸 메타크릴레이트의 혼합물인 (메트)아크릴레이트 모노머와, 블록 코폴리머, 엘라스토머 및 열가소성 셀과 탄성 코어로 형성되는 입자를 포함하는 아크릴 구조용 접착제에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/282 (2022.08)
C08F 285/00 (2013.01)
C08F 287/00 (2013.01)
C08K 5/18 (2013.01)
C08K 5/23 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 153/025 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100015635 A
KR1020100125403 A
KR1020120073277 A
WO2017134002 A1
KR1020140047678 A

명세서

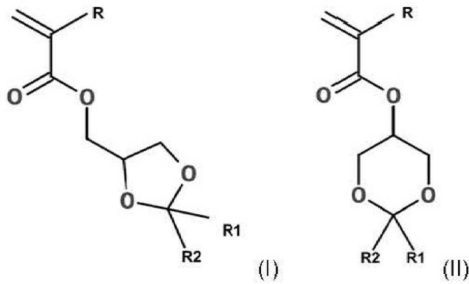
청구범위

청구항 1

구조용 접착제에서 사용될 수 있는 조성물로, 상기 조성물은 하기를 포함하는, 조성물:

(a) 하기를 포함하는, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머 35 중량% 내지 60 중량%:

i. 일반식 (I)의 분자, 일반식 (II)의 분자, 또는 일반식 (I) 및 (II)의 분자들의 혼합물 적어도 20 중량%:



여기에서, R, R1 및 R2는 각각 그리고 독립적으로 H 또는 CH₃임,

ii. 하나 이상의 다른 (메트)아크릴레이트 모노머(들) 적어도 5 중량%;

(b) 열가소성 셀과 탄성 코어로부터 형성된 입자 8 내지 30 중량%

(c) 스티렌과 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 탄성 블록 코폴리머 또는 이러한 블록 코폴리머들의 혼합물 9 내지 15 중량%

(d) 비-관능화된 폴리부타디엔, 카르복실 말단으로 관능화된 폴리부타디엔, 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔, 메타크릴화된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌 및 이들 성분들의 혼합물로부터 선택된 엘라스토머 5 내지 25 중량%;

상기 화합물 (b), (c) 및 (d)의 백분율의 합은 적어도 35 중량%임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 (I) 및/또는 (II)의 모노머가 1,3-디옥산-5-일 메타크릴레이트와 1,3-디옥솔란-4-일메틸 메타크릴레이트의 혼합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)의 모노머 25 내지 35 중량%, 및 다른 모노머 적어도 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 다른 모노머가 이소보르닐 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록프로필 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜-기반 에스테르 및 이들 에스테르들의 혼합물들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 다른 모노머로서 2-에틸헥실 아크릴레이트를 적어도 5 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자(b), 탄성 블록 코폴리머(c) 및 엘라스토머(d)가 부타디엔을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 셀과 탄성 코어로 구성되는 입자(b)를 15 내지 25 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 블록 코폴리머(c)를 9 내지 12 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 엘라스토머(d)를 10 내지 25 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자(b)가 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-아크릴로니트릴 입자 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 셀과 탄성 코어로 형성된 입자들(b)의 양이 26 중량% 이하임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 블록 코폴리머(c)의 제2 모노머가 이소프렌 및 부타디엔으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 블록 코폴리머(c)가 SIS, SBS, SIBS, SEBS 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 엘라스토머(d)가 비-관능화(non-functionalized) 폴리부타디엔, 카르복실 말단으로 관능화된 폴리부타디엔, 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌 및 이들 성분들의 혼합물로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 툴루이딘, 아닐린 및 치환되거나 미치환된 페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 크리스탈-바이올렛 락톤 또는 4,4',4'' 메틸리딘트리스 (N,N-디메틸아닐린)을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스페이트 에스테르-기반 접착 촉진제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 포스페이트 에스테르-기반 접착 촉진제가 메타크릴화된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 포스페이트 에스테르-기반 접착 촉진제가 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트 에스테르 또는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 모노-포스페이트 에스테르와 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 디-포스페이트 에스테르의 혼합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 아크릴레이트 모노머를 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 유동화제, 산성 모노머로부터 선택되는 적어도 하나의 추가의 화합물을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22

하기를 포함하는, 2-성분 구조용 접착제:

- a. 제1항에 따른 조성물, 및
- b. (메트)아크릴레이트 모노머들의 중합을 개시하도록 상기 조성물에

첨가하기 위한 중합 촉매제, 상기 촉매제는 자유 라디칼 중합 개시제임.

청구항 23

제22항에 있어서, 중합 촉매제 중에 존재하는 자유 라디칼 중합 개시제가 퍼옥사이드이고, 5 내지 40 중량%의 중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 24

제23항에 있어서, 중합 촉매제 중에 존재하는 자유 라디칼 중합 개시제가 벤조일 퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 10 내지 20중량%의 중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 26

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 중합 촉매제가 또한 에폭시화 실란을 포함하고, 상기 에폭시화 실란이 1 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 27

제22항 또는 제23항에 있어서, 중합 촉매제가 추가로 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 28

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 중합 촉매제가 추가로 무기 필러를 포함하는 것을 특징으로 하는 2-성분 구조용 접착제.

청구항 29

하기를 포함하는, 제22항에 따른 2-성분 구조용 접착제를 적용하기 위한 카트리지:

- i. 제1항 또는 제2항에 따른 메타크릴레이트 모노머 또는 아크릴레이트를 포함하는 (메트)아크릴 수지

를 포함하는 격실(compartment),

- ii. 중합 촉매제를 포함하는 다른 격실.

청구항 30

하나의 재료의 다른 재료에의 접착을 위한 공정에서 제1항 또는 제2항에 따른 조성물과 피옥사이드 형태의 라디칼 중합 개시제를 포함하는 촉매제의 조합된 사용방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 적어도 하나의 재료가 금속임을 특징으로 하는 사용방법.

청구항 32

하기의 단계를 포함하는, 제1 재료를 제2 재료에 접합하는 방법:

- i. 자유 라디칼 중합 개시제를 포함하는 중합 촉매제와 혼합된, 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 제1 재료에 적용시키는 단계, 및

- ii. 제2 재료를 제1 재료 위에 적용시키는 단계,

상기에서, 두 재료들은 수지의 중합 이후 서로 접합됨.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아크릴 구조용 접착제(아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에 기반함)의 분야 및 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 구조용 접착제는 금속 또는 플라스틱과 같은 2개의 재료들을 접합하기 위한 다른 기계적인 기술들에 대한 좋은 대안이다. 실제로, 힘 분배(force distribution)가 리벳결합(riveting) 또는 용접과 같은 대안의 기술이 사용되는 경우에 비하여 접합하는 것이 더 낫다. 게다가, 접합을 사용하면 작업이 보다 신속하게 되고, 또한 기계적인 기술들에 비하여 외부 인자들(먼지, 수분)에 대한 더 나은 절연을 제공하는 이점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서, 일부 단점들이 있는 경우조차도 구조용 접착제들이 많은 산업 분야들에서 사용되고 있다. 실제로, 양호한 기계적인 저항(mechanical resistance)이 요구되는 경우 접착제의 중합(경화) 동안 생성된 결합은 종종 뻣뻣해진다. 따라서, 접착제의 탄성이 불충분한 경우, 서로 접합된 두 부품들을 서로 떼어내는 힘을 받는 경우 파손이 발생할 수 있다. 양호한 탄성을 갖는 접착제들이 존재하기는 하나, 이들은 종종 낮은 기계적인 저항을 갖는다. 본 출원인은 (메트)아크릴레이트 모노머, 블록 코폴리머, 엘라스토머 및 코어-셸(열가소성 셸과 탄성 코어로부터 형성된 입자)의 조합된 사용에 의하여 이러한 문제를 해결하는 접착제를 개발 및 기술하였다(WO2008080913 및 WO2008125521).

[0004] 구조용 접착제는 하기 두 가지 성분들로부터 형성된다:

- [0005] - (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 즉 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 모노머에 기반하는 조성물(수지) 및

- [0006] - 접착제를 중합 및 경화하는 촉매제.

[0007] 이들 두 가지 구성요소들은 2개의 서로 다른 격실들 내에 저장되고 접착제의 적용 동안에 혼합된다. 촉매제는 특히 피옥사이드에 기반하는 자유 라디칼 중합 개시제이고, 당해 기술 분야에서 충분히 공지되어 있다.

- [0008] (메트)아크릴레이트 모노머(아크릴레이트 모노머 또는 메타크릴레이트 모노머)는 특히 알코올과 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르화에 의하여 수득될 수 있다.
- [0009] 이러한 모노머는 당해 기술분야에서 공지되어 있고 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 글리시딜 에테르 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0010] 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트는 아크릴 구조용 접착제에서 흔히 사용되는 모노머들이다.
- [0011] 이러한 구조용 접착제에서 일반적으로 사용되는 이들 모노머들의 문제는 중합 이후의 강한 냄새이고, 이는 자동차 분야와 같은 산업적 응용들에서 사용하기 어렵게 한다.
- [0012] 일반적으로 여러 산업들에서 사용할 수 있는 하기 성능들이 추구된다:
- [0013] - 전단 강도(알루미늄(A1) 상에서 최소 14 MPa, 바람직하게는 적어도 17 MPa)
- [0014] - 박리 강도(알루미늄 상에서 최소 10 N/mm, 바람직하게는 적어도 12 N/mm)
- [0015] - 파단 연신(적어도 80%, 바람직하게는 적어도 100%)
- [0016] - 일부 농후 조인트 제형들(thick joint formulations)에 적절한 유동성
- [0017] - 접착제의 온도 저항성: 1 Hz에서 측정된 유리 전이 온도(Tg), 80°C 초과.
- [0018] 보다 구체적으로, 그리고 특정한 응용들을 위하여, 통상의 접착제들 보다 저취(약한 냄새)를 갖고 근본적으로 하기와 같은 선행 기술 접착제들의 기계적인 특성들을 유지하는 2-성분 아크릴 구조용 접착제를 개발하는 것이 바람직하다:
- [0019] - 알루미늄 상에서 10 N/mm 이상, 바람직하게는 13 N/mm 이상, 그리고 심지어 15 N/mm 이상의 박리 강도 및
- [0020] - 바람직하게는 알루미늄 상에서 15 MPa 이상, 바람직하게는 18 MPa 이상의 전단 강도 및/또는
- [0021] - 바람직하게는 80% 이상, 바람직하게는 100% 이상의 파단 연신.
- [0022] 따라서, 본 출원인은 양호한 박리 강도 및 적어도 양호한 전단 강도 및/또는 양호한 파단 연신을 수득하기를 희망한다.
- [0023] 본 출원인은 만족할만한 결과를 얻기 위하여 단순히 전통적으로 사용되는 메타크릴레이트 모노머들을 시장에 존재하는 신규 모노머들로 대체하는 것만으로는 충분치는 않으나, 기계적인 성능을 수득하기 위해서는 새로운 개발 및 수지의 다른 성분들의 비율들에서의 극적인 변화가 필요하다고 결정했다.
- [0024] 그 점에 있어서, WO2008080913은 10 내지 30중량%의 양으로의 블록 코폴리머들의 사용을 언급하고 있으나, 바람직한 양들은 15 내지 25중량% 또는 심지어 18 내지 25중량%라는 것을 명시하고 있다. 실시예들은 이러한 성분들 21 내지 30중량%의 첨가를 기술하고 있다.
- [0025] WO2008125521은 조성물의 2 내지 20중량%, 바람직하게는 5 내지 15중량%의 양으로 코어-셸들(탄성 코어를 감싸는 열가소성 셸로 형성된 입자들)의 사용을 기술하고 있다.
- [0026] US20170306191은 포스페이트 에스테르-기반 접착 촉진제(adhesion promoter) 및 중합 촉진제(polymerization accelerator)로서의 고분자량 폴리아민을 포함하는 조성물들을 기술하고 있다.
- [0027] DE 33 23 733은 언급된 바와 같이 서로 다른 모노머들을 사용하나, 특히 기계적인 특성들과 관련하여 예상되는 것들 이외의 응용들에 연관되는 광-경화 에스테르-에테르 기반 광 접착제를 기술하고 있다.
- [0028] VISIOMER Methacrylates: 복합 및 겔 코팅 응용들(Composite and Gel Coat Applications)에서 스티렌을 대체하기 위한 반응성 회석제들은 글리포마(Glyfoma)를 언급하고 있으나, 무엇이 이 모노머에 대응하는 지(화학식 없음) 또는 블록 코폴리머들의 분해 문제에 대해 알 수 있는 어떠한 정보도 제공하지 않는다.
- [0029] US2006155045A1은 특히 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트를 사용하는 저취의 (메트)아크릴 접착제를 기술하고 있다. 이들 접착제들은 또한 스티렌과 부타디엔 및/또는 이소프렌 및/또는 에틸렌 프로필렌-디엔의 블록 코폴리머를 포함한다.

[0030] 특히, 본 출원인은 메틸 메타크릴레이트에 대한 대체물로서 단독으로 사용되는 경우 시장에 존재하는 신규한 저취 모노머들(특히 Glyfoma)의 사용이 수용불가능한 유동성(rheology)을 갖고 산업적인 관점에서 사용될 수 없는 조성물들을 초래한다는 것을 입증하였다. 실제로, 너무도 중요한 점도의 그리고/또는 블록 코폴리머들의 응집물들의 존재와 연결된, 특정한 혼합물들에서의 이질성과 마찬가지로 겔 형성의 문제가 있다. 게다가, 여러 응용들에 대해 혼합물의 Tg가 너무 낮다. 이러한 기술적인 문제를 해결하기 위하여, 본 출원인은 하기의 것들이 바람직하다고 판단했다:

[0031] - 블렌드에서 사용되는 블록 코폴리머들의 양을 상기 언급된 문헌들에서 예시화된 것들보다 더 적은 양으로 제한하는 것,

[0032] - 코어-셸 및/또는 엘라스토머의 양을 증가시키는 것,

[0033] - 바람직하게는 조성물이 적어도 35% 또는 심지어 적어도 40%의 폴리머들(액체 폴리머, 블록 코폴리머, 코어 셸)을 포함하는 것을 확실하게 하는 것, 이는 소정의 기계적인 성능을 수득하는 데 선호된다.

[0034] - 사용되는 저취 모노머에 상보적인 모노머들(complementary monomers)을 첨가하는 것. 특히, 105°C 이상의 Tg를 갖는 모노머들, 특히 이소보르닐 메타크릴레이트(Tg 150°C)가 선택되어야 한다. 또한 접착 촉진 특성을 갖는 메타크릴산(Tg 185°C)이 마찬가지로 사용될 수 있다. 본 출원인은 이들 모노머들이 유동성을 조정하는 역할을 하고 그에 따라 대형 접착제 조인트들(adhesive joints)을 사용하는 것이 요구되는 산업 응용들(자동차, 해양 또는 항공 산업)에서 사용될 수 있는 조성물들을 수득하는 것을 가능하게 한다는 것을 입증하였다.

[0035] - 바람직하게는 가소제를 거의 포함하지 않고, 그리고 감소된 물 함량을 갖는 경화제(중합을 유도하기 위하여 모노머들을 포함하는 수지에 첨가되어야 하는 제2 성분)를 사용하는 것; 특히, W02011033002 및 US20120252978에서 기술된 바와 같은 에폭시화 실란이 사용될 수 있고, 이는 형성된 폴리머 네트워크의 결합 밀도를 증가시킬 수 있고 그의 Tg를 증가시킨다.

[0036] 놀랍게도, 본 출원인은, 일부 경우들에서, 이들 문헌들에서 기술된 것들과 유사한 기계적인 성능들을 얻기 위하여 이들 선행 기술 출원들에서 교시되거나 예시화된 것에 비하여 코어-셸의 비율이 증가되어야 하고 블록 코폴리머들의 비율이 감소되어야 한다는 것을 입증하였다.

[0037] 본 출원인은 또한 조성물 및 접착제의 여러 특성들(박리 강도, 노화 및 수분 저항성과 같은)을 개선하기 위하여 조성물 중의 폴리머들(코어-셸, 블록 코폴리머, 엘라스토머)의 비율을 유의미하게 증가시키는 것이 가능하다는 것을 입증하였다.

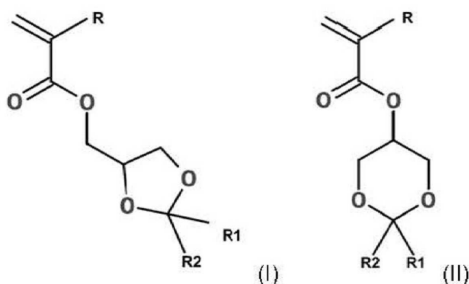
[0038] 따라서, 엘라스토머 - 코어-셸 혼합물의 양을 증가시키는 것이 이질성 문제들을 해결하고, 블록 코폴리머들을 통합하고 수용가능한 유동성(너무 유동적이지 않은)을 갖는 균질한 조성물을 수득하는데 도움이 된다.

과제의 해결 수단

[0039] 따라서, 제1 실현 모드에서, 본 발명은 구조용 접착제에서 사용될 수 있는 조성물에 관한 것이고, 상기 조성물은 하기를 포함한다(중량 기준):

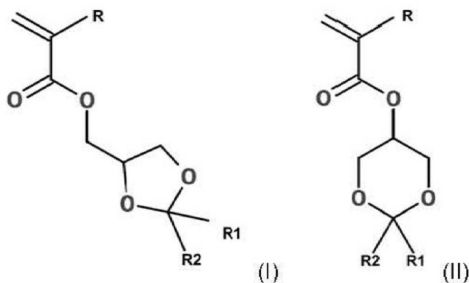
[0040] (a) 하기를 포함하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머 35% 내지 60%,

[0041] i. 적어도 20%의, 일반식 (I)의 분자, 일반식 (II)의 분자 또는 일반식 (I) 및 (II)의 분자들의 혼합물:



[0042] [0043] 여기에서, R, R1 및 R2는 각각 그리고 독립적으로 H 또는 CH₃임,

- [0044] ii. 적어도 5%의 하나 이상의 다른 (메트)아크릴레이트 모노머(들),
- [0045] (b) 열가소성 셀과 탄성 코어로부터 형성된 입자 15 내지 30%
- [0046] (c) 스티렌과 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 탄성 블록 코폴리머 또는 이러한 블록 코폴리머들의 혼합물 9 내지 15%
- [0047] (d) 엘라스토머 5 내지 25%;
- [0048] 화합물 (b), (c) 및 (d)들의 백분율들의 합은 적어도 35%임.
- [0049] 다른 구현예에서, 조성물은 화합물 (a)가 35 내지 55중량%로 존재하고, 그리고 화합물 (b), (c) 및 (d)들의 백분율들의 합은 적어도 40%와 같도록 한다.
- [0050] 비록 혼합물이 15 내지 20% 정도일 수는 있으나, 다른 (메트)아크릴레이트 모노머가 15% 이상, 바람직하게는 10% 이상 첨가되지 않는 것이 바람직하다.
- [0051] 조성물은 또한 다른 구성요소들을 포함할 수 있다. 조성물 중에 존재하는 성분들의 비율들의 합은 100%와 같다.
- [0052] 조성물이 일반식 (I) 또는 (II)의 모노머 25% 내지 35%를 포함하는 경우가 바람직하다.
- [0053] 조성물이 적어도 하나의 다른 모노머 10% 내지 20%를 포함하는 경우가 또한 바람직하다.
- [0054] 임의의 (메트)아크릴레이트 모노머가 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 다른 (메트)아크릴레이트 모노머 또는 (메트)아크릴 에스테르는 알코올 부분이 적어도 6개의 탄소 원자들(장쇄)의 선형 쇠(탄화수소 측쇄)를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0055] 그러나, 이러한 모노머가 이소보르닐 메타크릴레이트(MAISOBOR), 2-에틸헥실 메타크릴레이트(MA2EH), 2-에틸헥실 아크릴레이트(A2EH), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA), 라우릴 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 기반 에스테르 및 이들 모노머들의 혼합물들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0056] 특히, 조성물이 이소보르닐 메타크릴레이트(MAISOBOR) 1 내지 10%, 바람직하게는 5 내지 10% 포함한다.
- [0057] 특히, 조성물은 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 메타크릴레이트 적어도 5%를 포함한다. 특히, 조성물은 2-에틸헥실 아크릴레이트를 적어도 5% 포함하고, 이 화합물을 10% 이상 포함하지 않는다.
- [0058] 바람직한 구성 모드는 입자(a), 탄성 블록 코폴리머(b) 및 엘라스토머(c)가 부타디엔을 포함하는 경우이다(또한, 하기 참조).
- [0059] 제2 구현예에서, 본 발명은 그에 따라 구조용 접착제에서 사용가능한 조성물에 관한 것이며, 상기 조성물은 하기를 포함한다(중량 기준):
- [0060] (a) 일반식 (I)의 분자, 일반식 (II)의 분자 또는 일반식 (I) 및 (II)의 분자들의 혼합물 적어도 20%를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 모노머 40 내지 60%:



- [0061]
- [0062] 여기에서, R, R1 및 R2는 각각 그리고 독립적으로 H 또는 CH₃임,
- [0063] (b) 열가소성 셀과 탄성 코어로부터 형성된 입자(코어 셀) 적어도 20%
- [0064] (c) 스티렌과 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 탄성 블록 코폴리머 8 내지 13%
- [0065] (d) 엘라스토머 5 내지 10%.

- [0083] 이 구현예에서, 다른 (메트)아크릴레이트 모노머를 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 다른 모노머들의 혼합물들이 또한 첨가될 수 있다. 비록 일부 목적들을 위하여 보다 더 많이 사용될 수 있다는 것이 배제될 수 없기는 하나, 바람직하게는 적어도 5%, 그러나 20% 이하로 첨가되어야 한다. 비록 이소보르닐 메타크릴레이트의 경우 최대 15%까지 첨가될 수 있기는 하나, 이러한 다른 모노머들의 혼합물들이 조성물 중에 개별적으로 10중량%를 초과하지 않는 방식으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0084] 이러한 다른 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴 에스테르 모노머는 알코올 부분이 적어도 6개의 탄소 원자들(장쇄)의 선형 쇠(탄화수소 측쇄)를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 특정한 구현예에서, 조성물은 화학식 (I) 또는 (II)의 분자들(혼합물들 포함) 20% 내지 30%, 그리고 장쇄를 갖는 다른 (메트)아크릴 에스테르 모노머 적어도 15%, 바람직하게는 적어도 20%를 포함한다.
- [0086] 다른 구현예에서, 조성물은 화학식 (I) 또는 (II)의 분자들(혼합물들 포함) 30% 이상 포함할 수 있다. 이러한 실현 모드에서, 바람직하게는 다른 장쇄 (메트)아크릴 에스테르 모노머 적어도 약 10%, 바람직하게는 적어도 12% 첨가한다.
- [0087] 화학식 (I) 또는 (II)의 모노머들 이외의 (메트)아크릴 에스테르 모노머들 중에서도, 이소보르닐 메타크릴레이트(MAISOBOR), 2-에틸헥실 메타크릴레이트(MA2EH) 및 2-에틸헥실 아크릴레이트(A2EH), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA), 라우릴 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 에스테르 또는 이들 모노머들의 혼합물들이 첨가될 수 있다.
- [0088] 따라서, 특정한 구현예에서, 하기들을 사용한다:
- [0089] - GLYFOMA 및 A2EH의 혼합물
- [0090] - GLYFOMA, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0091] - GLYFOMA, MAISOBOR, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0092] - IPGMA 및 A2EH의 혼합물
- [0093] - IPGMA, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0094] - IPGMA, MAISOBOR, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0095] - GLYFOMA, IPGMA 및 A2EH의 혼합물
- [0096] - GLYFOMA, IPGMA, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0097] - GLYFOMA, IPGMA, MAISOBOR, A2EH 및 HEMA의 혼합물
- [0098] 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 에테르 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머가 또한 소량(10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만)으로 사용될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 이러한 모노머가 첨가되지 않거나, 또는 2중량% 미만 또는 심지어 1중량% 미만이 사용된다.
- [0099] 특정한 구현예에서, 수지는 중량으로 상기 언급된 모노머, 특히 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트를 상기 표시된 바와 같이 2% 내지 5% 또는 심지어 최대 10%까지 포함한다. 이들 비율들로 이들 화합물들을 사용하여 기계적인 성능을 개선하는 한편으로 원치 않는 냄새들의 발현을 제한한다.
- [0100] 다른 구현예에서, 조성물(수지)은 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트를 포함하지 않는다. 실제로, 이들 모노머들은 중합 동안 강한 냄새를 방출하나, 또한 가연성이고 European REACH 지침과 관련하여 사용 한계들과 제약들을 나타낸다.
- [0101] 제1 구현예에서, 조성물은 열가소성 셸과 탄성 코어로 만들어진 입자들 8 내지 30%를 포함한다. 특정한 구현예에서, 이러한 입자들 15 내지 25%를 사용할 수 있다. 이러한 구현예에서, 그에 따라 엘라스토머의 양은 이들 화합물 (b) 및 (d)들의 합이 27% 이상, 바람직하게는 29% 이상, 그리고 심지어 30% 이상이 되도록 증가된다.
- [0102] 제2 구현예에서, 조성물은 탄성 폴리머 입자(b) 적어도 20%(중량 기준)를 포함한다.
- [0103] 이들 입자(b)는 영어로 "코어-셸"이라 불리우고, 통상의 기술자에게 충분히 공지되어 있고, 바람직하게는 폴리

메틸 메타크릴레이트(PMMA)에 기반하는 "경질"의 열가소성 셀 및 대체로 종종 스티렌과 공중합되는 부타디엔에 기반하거나 또는 아크릴에 기반하는 탄성 코어로 형성된다. 부타디엔-기반 코어-셀들(부타디엔 함유 코어)이 특히 적절하고 본 명세서에서 기술되는 조성물들의 실행을 위하여 바람직하다. 본 발명의 실행을 위하여는, 폴리머들 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(MABS) 및 이들의 혼합물들이 언급될 수 있다.

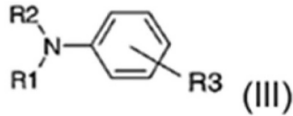
- [0104] 이들 입자들은 열가소성 셀, 주로 메틸 메타크릴레이트의 폴리머(PMMA)로 둘러싸인 가교결합 탄성 코어를 포함한다. US 3,985,703, US 4,304,709, US 6,433,091, EP 1256615, US20140364541 또는 US 6,869,497이 이러한 입자들을 기술하고, 이들은 통상의 기술자에게 충분히 공지되어 있다.
- [0105] 특히, 충격-개질 입자들(impact-modifying particles), 특히 MBS 충격 개질제가 바람직하다. 바람직한 실행의 모드에서, 이들 MBS는 코어를 형성하는 폴리머의 낮은 가교-결합을 갖는다. 더욱이, 이들 MBS는, 내충격성에 더하여, 바람직하게는 충격-유발 균열에 대한 내성을 또한 제공한다.
- [0106] 코어-셀 폴리머들은 여러 회사들로부터 획득가능하다. GE Plastics 또는 Arkema(Paris, France)가 포함된다. 바람직한 입자들로는 Arkema의 Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920, C859 또는 XT100과 함께 MBS C301, C303H가 포함되고 XT100이 바람직하다. 대안으로, PMMA 셀로 둘러싸인 아크릴 코어를 수반하는 Arkema의 Durastrength D300 또는 D340이 사용될 수 있다. XT100은 MMA-부타디엔-스티렌 기반 코어-셀이다. 유사하게, Rohm and Haas (Philadelphia, PA, USA)에서 개발된 MBS, 특히 Paraloid™ BTA 753이 사용될 수 있다.
- [0107] 이들 입자들은 단독으로 또는 혼합물들로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 특정한 실행의 모드에서, MBS 입자들(특히 C303H, C301, XT100) 및 PMMA 외피와 아크릴로니트릴 코어를 갖는 입자들(특히 D340 입자들)의 혼합물이 사용된다.
- [0108] 전형적으로, 이러한 입자(b)가 27% 이내 또는 26% 이내로 첨가된다. 따라서, 바람직한 구현예에서, 열가소성 셀과 탄성 코어로 형성된 입자(b)의 양은 26% 이하이다.
- [0109] 바람직한 구현예에서, 입자(b)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 메타크릴레이트-아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 부타디엔을 포함하는 입자들, 특히 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 입자들이 특히 선호된다.
- [0110] 제1 구현예에서, 조성물은 또한 스티렌 및 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 탄성 블록 코폴리머 또는 이러한 블록 코폴리머들의 혼합물 8 내지 15%를 포함한다.
- [0111] 바람직하게는, 조성물은 탄성 블록 코폴리머(들)(c) 8 내지 14%, 바람직하게는 9 내지 12%를 포함한다.
- [0112] 제2 구현예에서, 조성물은 또한 스티렌과 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 탄성 블록 코폴리머 또는 이러한 블록 코폴리머들의 혼합물 8 내지 13%를 포함한다.
- [0113] 바람직하게는, 조성물은 탄성 블록 코폴리머(들)(c) 9 내지 12%를 포함한다.
- [0114] 두 구현예들에서, 제2 모노머는 바람직하게는 이소프렌 및 부타디엔으로부터 선택된다. 따라서, 스티렌과 적어도 하나의 제2 모노머를 포함하는 블록 코폴리머(c)는 바람직하게는 SIS, SBS, SIBS, SEBS 및 이들의 혼합물들로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0115] 조성물이 스티렌과 이소프렌을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하는 경우, 이는 스티렌-이소프렌-스티렌 코폴리머(SIS) 또는 스티렌-이소프렌-부타디엔-스티렌 코폴리머(SIBS)일 수 있다. 특히, 폴리스티렌 약 19%를 포함하는 SIS D1114(Kraton Polymers)가 사용될 수 있다.
- [0116] 따라서, 조성물이 스티렌과 부타디엔을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하는 경우, 이는 Adhesives & Sealants Council Meeting, Louisville, KY, October 9-12, 2005에서 Dr. Donn DuBois와 그의 동료들에 의해 기술된 Kraton D1102 또는 D1152와 같은 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 코폴리머 또는 Kraton D1171 또는 Kraton MD6455(Kraton Polymers company)와 같은 스티렌-이소프렌-부타디엔-스티렌(SIBS) 코폴리머가 될 수 있다.
- [0117] 조성물이 스티렌과 에틸렌을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하는 경우, 이는 SEBS(스티렌-에틸렌/부타디엔-스티렌 코폴리머) 또는 SEPS(스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌 코폴리머)가 될 수 있다. 이들 화합물들은 Kraton G 계열(Kraton Polymers)에서 획득가능하다.
- [0118] 바람직하게는, 스티렌은 SBS 코폴리머의 15 내지 50%, 보다 바람직하게는 22 내지 40중량%, 보다 더 바람직하게

는 약 28 내지 33중량%에 포함된 비율로 존재한다. 스티렌은 SIS 또는 SIBS 코폴리머들 중에 12 내지 24중량%, 보다 바람직하게는 약 18 내지 19중량%에 포함된 범위로 존재한다.

- [0119] 조성물이 2가지 블록 코폴리머들(예를 들어 하나의 SIS와 하나의 SIBS)의 혼합물을 포함하는 경우, SIS/SIBS의 상대적인 비율은 바람직하게는 4:1(조성물 중에 중량 기준) 내지 1.5:1의 비율로 변한다. 제2 블록 코폴리머에 대한 SIS의 바람직한 비율은 약 3:1 또는 3.3:1이다. 그러나, SIS/SIBS 혼합물과 동일한 상대적인 비율의 SIS와 SIBS의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. SIS, SIBS 및 SBS의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 다른 블록 코폴리머가 또한 이들 혼합물들 중의 하나에 첨가될 수 있다.
- [0120] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 SIS, SBS 또는 SIBS 블록 코폴리머들은 통상의 기술자에게 충분히 공지되어 있다. 이들은 Kraton Polymers(Houston, Texas, USA)가 생산한다. 예를 들어, US 20050238603에서 기술된 SIS Kraton D1160 또는 Kraton D1161, US 5,106,917에서 기술된 SBS Kraton D1102 및 SIBS Kraton MD6455 또는 Kraton MD 6460이 사용될 수 있다.
- [0121] 당해 기술분야의 통상의 기술자는 특히 사용되는 모노머들에서의 용해 용이성 또는 견인에서의 기계적인 저항성에 따라, 현존하는 것들 중에서 본 발명에 따른 구성에서 사용될 수 있는 다른 SIS, SIBS, SBS 블록 코폴리머들을 어떻게 선택해야 하는 지를 알고 있다.
- [0122] 특정한 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 스티렌과 이소프렌을 포함하는 탄성 블록 코폴리머 및 적어도 하나의 스티렌과 부타디엔을 포함하는 탄성 블록 코폴리머, SIS/SIBS 혼합물, SIS/SBS 혼합물 또는 SIS/SIBS/SBS 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 조성물은 SIS/SIBS 혼합물을 포함한다. 달리, 조성물은 단지 SBS 만을 포함하고, 그리고 스티렌과 이소프렌을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하지 않는다.
- [0123] 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 단지 스티렌과 이소프렌을 포함하는 탄성 블록 코폴리머, 즉 SIS 만을 포함한다.
- [0124] 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 단지 탄성 블록 코폴리머 SIBS 만을 포함한다.
- [0125] 제1 구현예에서, 조성물은 또한 엘라스토머(d) 5 내지 25%, 바람직하게는 10 내지 25%를 포함한다. 상기에서 살펴본 바와 같이, 엘라스토머 농도를 입자(b) 농도에 따라 조정하는 것이 바람직하다.
- [0126] 제2 구현예에서, 조성물은 또한 엘라스토머(d) 5 내지 10중량%를 포함한다.
- [0127] 두 구현예들에서, 이러한 엘라스토머는 바람직하게는 관능화된다(모노머들과의 결합들을 개선하도록 그의 말단들에 이중 결합, 특히 메타크릴레이트 관능기들을 가짐). 일부 경우들에서, 액체 엘라스토머가 선택된다. 바람직하게는 적어도 하나의 관능화된 엘라스토머가 단독으로 또는 적어도 하나의 비-관능화 엘라스토머와의 혼합물로 사용된다. 엘라스토머가 가교 결합 이후 "탄성" 특성들(즉 변형된 후 원래의 형태로 되돌아가는 능력)을 갖는 폴리머라는 것이 상기된다. 그에 따라 과손되기 전에 매우 큰 변형들을 견딜 수 있다.
- [0128] 따라서, 호모폴리머 형태의 폴리부타디엔(따라서 바람직하게는 액체이고 관능화된 것이 우선적으로 선택됨) 또는 폴리이소프렌의 엘라스토머들이 사용된다. 또한 폴리클로로프렌(Neoprene AD10, DuPont, USA)을 사용할 수 있다. 특히 관능화된 경우에 부타디엔-아크릴로니트릴 코폴리머 엘라스토머들이 또한 사용될 수 있다. 관능성들은 말단 쇠들에 의해 실행되며 사용될 수 있는 관능기들은 카르복실(COOH), 아민(NH 또는 NH₂), 비닐 메타크릴레이트 또는 에폭시기들이다. 따라서, 비닐 종결들(vinyl terminations)로 관능화된 폴리부타디엔(호모폴리머)이 특히 유리하다.
- [0129] HYPRO™ VTB 2000x168(비닐 종결들)과 같은 관능화 폴리부타디엔이 단독으로 또는 폴리클로로프렌이나 HYPRO™ CTB 2000x162(카르복실 종결들)(Emerald Performance Materials(EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, USA)와 같은 비-관능화 폴리부타디엔과의 혼합물로 사용될 수 있다. 각각 카르복실 및 비닐 관능성들을 수반하는 HYPRO™ VTBNX 또는 CTBNX(부타디엔-아크릴로니트릴 코폴리머들), 보다 구체적으로 HYPRO™ VTBNX 1300x43 또는 1300x33을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0130] Sartomer의 Ricacryl 3801(메타크릴화 폴리부타디엔)이 또한 사용될 수 있다. 폴리클로로프렌(Neoprene AD10, DuPont, USA)이 또한 사용될 수 있다. 이들 엘라스토머들은 단독으로 또는 혼합물들(예를 들어 관능화 폴리부타디엔과 폴리클로로프렌의 혼합물 또는 Hycar CTB 2000x162(EPM)와 같은 관능화 폴리부타디엔과 비-관능화 폴리부타디엔의 혼합물)로 사용될 수 있다.

[0131] 이러한 엘라스토머(d)는 본 발명에 따라 조성물 중에 5 내지 10중량%, 바람직하게는 6 내지 8%, 보다 더 바람직하게는 6.5 내지 7.6%의 양으로 존재하는 것이 선호된다.

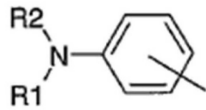
[0132] 조성물은 또한 화학식 III의 3차 아민을 포함할 수 있다:



[0133]

[0134] 여기에서:

[0135] - R3 기는 적어도 하나의 방향족 기를 포함하는 공명 전자-공여 기(resonance electron-donor group)이고, 이러한 공명 전자-공여 기는 상기 모노머의 중합 반응 동안 상기 폴리머 또는 시멘트를 착색시키기 위하여, 하기의 라디칼:



[0136]

[0137] 과 함께, 그리고 상기 라디칼 중합 개시제와의 조합으로, 전자기 스펙트럼의 가시영역(visible field)에서 흡수를 나타내는 콘주게이트 시스템을 형성할 수 있음,

[0138] - R1 및 R2 기들은 각각 그리고 독립적으로 하기들임:

[0139] * C₁ 내지 C₁₆, 바람직하게는 C₁ 내지 C₅, 선형 또는 분지형 알킬

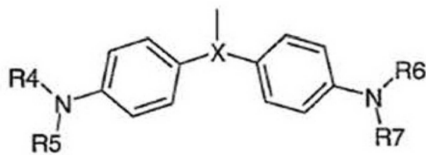
[0140] 기들,

[0141] * C₅ 내지 C₃₀, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀ 아릴 또는 아릴알킬 기들,

[0142] * C₂ 내지 C₁₅, 바람직하게는 C₂ 내지 C₅ 알킬리덴 기들.

[0143] 바람직한 구현예에서, 상기 R3 기는 특히 활성을 개선시킬 수 있도록 방향족 기에 연결된 적어도 하나의 3차 아민을 포함한다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 3차 아민 기들이 방향족 기들에서 파생되는 3급 폴리아민들을 포함한다. 이러한 특정한 구성은 중합 단계 동안 접착제를 착색할 수 있도록 한다.

[0144] 바람직한 제조 방법에서, R3 기는 2개의 별개의 방향족 기들이 연결된 적어도 2개의 3차 아민들을 포함하며, 특히 하기의 형태이다:



[0145]

[0146] 여기에서:

[0147] - X는: CH, N으로부터 선택되고, 그리고

[0148] - R4, R5, R6 및 R7은 하기로부터 선택됨:

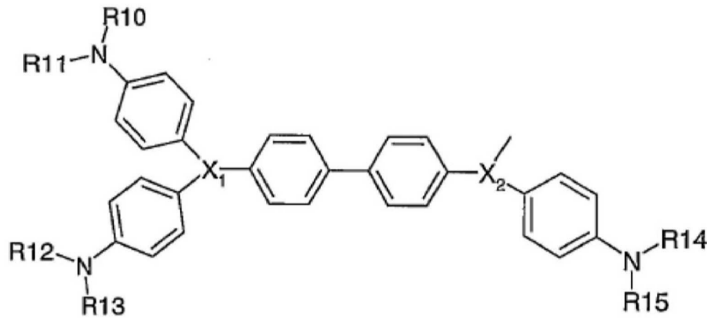
[0149] * 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₆, 바람직하게는 C₁ 내지 C₅ 알킬 기들,

[0150] * C₅ 내지 C₃₀, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀ 아릴 또는 아릴알킬 기들

[0151] * C₂ 내지 C₁₅, 바람직하게는 C₂ 내지 C₅ 알킬리덴 기들.

[0152] 본 발명의 정황에서 중합 촉진제로서, 하기 화학식에 해당하는 폴리아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다:

[0167] 화학식 (I)의 아민은 또한 R3이 하기의 형태가 되도록 선택될 수 있다:



[0168]

[0169]

- X₁ 및 X₂ 는: N 및 CH로부터 선택되고,

[0170]

- R10 내지 R15는 독립적으로 하기들임:

[0171]

* C₁ 내지 C₁₆, 바람직하게는 C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알킬 기들,

[0172]

* C₅ 내지 C₃₀, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀ 아릴 또는 아릴알킬 기들,

[0173]

* C₂ 내지 C₁₅, 바람직하게는 C₂ 내지 C₅ 알킬리덴 기들.

[0174]

중합 촉진제로서 작용하는 이러한 3차 아민은 조성물 중에 0.1 내지 2중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.5중량%의 양으로 첨가된다.

[0175]

이러한 3차 아민은 W02009115610에 기술되어 있다.

[0176]

조성물(수지)은 또한 포스페이트 에스테르 접착 촉진제(phosphate ester adhesion promoter)를 포함할 수 있다. 이는 조성물이 상기 기술된 화학식 (III)의 고분자량 3차 아민을 포함하는 경우에 실제로 매우 선호된다.

[0177]

포스페이트 에스테르 접착 촉진제가 메타크릴레이트화되는 경우가 바람직하다. 특히, 포스페이트-에스테르-기반 접착 촉진제가 사용되고, 이 포스페이트-에스테르-기반 접착 촉진제는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트 에스테르이다. 이는 Genorad 40(Rahn AG, Zurich, Switzerland)이라는 명칭으로 수득될 수 있다. 이러한 접착 촉진제들은 당해 기술분야에서 충분히 공지되어 있고, 특히 US 4,223,115에 기술되어 있다. 2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트, 비스-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트), 비스-(2-아크릴로일옥시에틸 포스페이트), 메틸-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트), 에틸-(2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 모노-포스페이트 에스테르와 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 디-포스페이트 에스테르들의 혼합물(T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)로도 알려진 것을 포함) 및 연관된 화합물들 또는 파생된 화합물들을 예로 들 수 있다. 이러한 접착 촉진제 1 내지 6중량%, 바람직하게는 2 내지 4중량%가 첨가된다.

[0178]

조성물은 또한 사카린(saccharin) 및 금속 아크릴레이트 모노머로부터 선택되는 다른 화합물을 포함할 수 있다. 이는 조성물이 상기 기술된 화학식 (III)의 고분자량 3차 아민 및 포스페이트 에스테르에 기반하는 접착 촉진제를 포함하는 경우에 실제로 매우 선호된다.

[0179]

사카린은 또한 1,1-디옥소-1,2-벤조티아졸-3-온으로도 불리우는, 번호 E-954로 유럽의 수준(European level)에서 인가된 감미료이고, 그 자체로 또는 그의 유도체들 중의 하나를 경유하여 사용될 수 있다(WO 87/000536 참조).

[0180]

조성물은 또한 금속 아크릴레이트 또는 금속 메타크릴레이트 모노머(아크릴산 또는 메타크릴산의 금속 염(또는 유사한 것), 특히 아연-기반 모노머를 포함할 수 있다. 조성물 중의 이러한 화합물의 존재는 특히 접착제의 기계적인 성능들을 개선하고 마찰가지로 겔화 시간 및/또는 발열 시간을 조정할 수 있다. 화합물(e)로서, 아연 디아크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 아연 모노메타크릴레이트, 철 디아크릴레이트, 철 디메타크릴레이트, 철 모노메타크릴레이트, 칼슘 디아크릴레이트, 칼슘 디메타크릴레이트, 칼슘 모노메타크릴레이트, 마그네슘 디아크릴레이트, 마그네슘 디메타크릴레이트, 마그네슘 모노메타크릴레이트와 같은 모노머들이 사용될 수 있다. 조성물 중의 이러한 염의 양은 0.5 내지 3중량%이다.

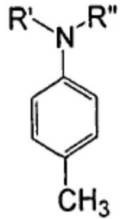
[0181]

이들 화합물들(고분자량 3차 아민, 접착 촉진제, 사카린 또는 금속 아크릴레이트 모노머 또는 금속 메타크릴레

이트 모노머)은 함께 또는 독립적으로 사용될 수 있다(즉 이들은 수지 중에 모두 존재하여야만 하는 것은 아니다). 특히, 접착 촉진제들, 사카린 및/또는 금속 아크릴레이트 모노머 또는 금속 메타크릴레이트 모노머는 고분자량 3차 아민을 포함하지 않는 수지 중에 존재할 수 있다.

[0182] 상기 기술된 바와 같이, 고분자량 아민들은 본 명세서에서 기술되는 조성물 중에서 중합 촉진제의 기능을 가지며, 이는 이러한 조성물들을 사용하여 접착제들의 겔 상승(gel rise)을 촉진하고 발열 피크를 변화시킬 수 있다. W02009115610에 기술된 바와 같이, 다른 화합물들의 존재가 또한 흥미로운 기술적인 효과들을 얻을 수 있게 한다.

[0183] 그러나, 겔 상승을 제어하고, 겔 상승을 지연시키는 것이 흥미로울 수 있다. 이는 본 발명에 따른 조성물에 치환되거나 치환되지 않은 아닐린, 톨루이딘과 페놀의 군으로부터 선택되는 아민을 첨가하는 것에 의하여 달성될 수 있다. 특히, 하기 화학식의 파라-톨루이딘들이 바람직하다:



[0184] 사용될 수 있는 R' 및 R'' 기들은 특히 서로 개별적으로 그리고 독립적으로 C₁ 내지 C₆ 알킬 기들, OH 기들, n이 4 이하인 C_nH_{2n+1}OH 기들, OC_nH_{2n+1} 기들, OOCCH₃ 기들 또는 이와 유사한 것들, R이 C₁ 내지 C₆ 알킬인 OR 기들이다. N-(2-하이드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-파라-톨루이딘, N-메틸-N-하이드록시에틸-파라-톨루이딘 또는 N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-3-메틸아닐린 또는 2,4,6-트리(디메틸아미노)페놀이 특히 적절한 아민(d)이다. 조성물 중의 이들 아민들의 양은 0.5 내지 3중량%이다.

[0186] 치환되고 미치환된 아닐린, 톨루이딘 및 페놀들의 군으로부터 선택되는 이러한 아민은 또한 고분자량의 3차 아민의 부계 중에서 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0187] 조성물은 또한 하기 기술되는 것들을 포함하여 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0188] 예를 들어, 촉매가 첨가되는 경우, 중합 촉진제가 중합을 촉진하고 접착제를 경화시키는 데 사용될 수 있다. 3차 아민들, 바람직하게는 디메틸 파라-톨루이딘(DMPT) 및/또는 2,2'-(파라-톨릴이미노)디에탄올 또는 디메틸아닐린(DMA)과 같은 방향족 아민들의 사용이 당해 기술분야에서 공지되어 있다. 이들 성분들은 1% 미만으로 첨가된다.

[0189] 조성물은 또한 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 스티렌과 같은 다른 모노머들을 포함할 수 있다. 다관능 모노머들, 바람직하게는 SR350(트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트) 또는 SR368(트리스(2-하이드록시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트)와 같은 3관능 모노머들이 또한 사용될 수 있다.

[0190] 조성물은 또한 불포화 카르복실산, 말레산, 크로톤산, 이소프탈산, 푸마르산 타입의 당해 기술분야에서 공지된 자유 라디칼 중합가능 산성 모노머와 같은 산성 모노머를 포함할 수 있다. 메타크릴산 또는 아크릴산을 사용하는 것이 좋다. 이 화합물 2 내지 10%, 바람직하게는 3 내지 7%가 첨가된다.

[0191] 조성물은 또한 이소보르닐 아크릴레이트(IBXA), 2-하이드록시-에틸 메타크릴레이트(HEMA), 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA), 2-(퍼플루오로옥틸) 에틸 아크릴레이트(POA), 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트(THFA), 이소부톡시메틸아크릴아미드(IBMA)를 포함할 수 있다. HEMA와 HPMA의 혼합물을 포함하여 이들 화합물들의 혼합물이 첨가될 수 있다. 이 화합물 2 내지 10%, 바람직하게는 3 내지 7%가 첨가된다.

[0192] 조성물은 또한, 그의 바람직한 구현예들에서, 유동화제(rheology agent)와 같은 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함할 수 있다. 유동화제는 본 발명에 따른 조성물이 확실하게 양호한 점도가 되도록 기능하여 접합할 표면들에 용이하게 적용될 수 있도록 할 수 있다. Disparlon 6500(Kusumoto Chemicals Ltd, Japan)와 같은 폴리아미드 또는 분말화된 실리카-기반 성분들 또는 등가물들(흡드 실리카(fumed silica) 또는 미처리 흡드 실리카)이 사용될 수 있다.

[0193] 조성물은 또한 금속 이온들 및/또는 1-아세틸-2-페닐히드라진을 포함할 수 있다(0.1중량% 내지 5중량%).

- [0194] 무기 필러들(TiO_2 , $CaCO_3$, Al_2O_3 , 아연 포스페이트), 자외선 안정제)(2-하이드록시페닐트리아진, Ciba-Geigy의 Tinuvin 400과 같은), 파라핀과 같은 다른 성분들이 또한 본 발명에 따른 조성물에 첨가될 수 있다. BHT와 같은 자유 라디칼 중합 억제제 또는 나프토퀴논, 하이드로퀴논 또는 에틸하이드로퀴논과 같은 벤조퀴논이 또한 조성물의 유통 기한(shelf life)을 연장시키기 위해서 첨가될 수 있다.
- [0195] 바람직한 조성물들의 예들은 하기와 같다(중량 백분율):
- [0196] - 총 (메트)아크릴레이트 에스테르; 45 내지 50%, 그 중
- [0197] * GLYFOMA 24 내지 36%
- [0198] * 다른 모노머들(단독 또는 혼합물로): 19 내지 25%
- [0199] - 블록 코폴리머(바람직하게는 SBS, SIS, SIBS 단독 또는 블렌드): 9
- [0200] 내지 14%, 그 중
- [0201] * SBS: 11 내지 14%
- [0202] * SIS, SIBS 또는 혼합물: 9 내지 12.5%
- [0203] - 엘라스토머(바람직하게는 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔): 6 내지 7.6%
- [0204] - 코어-셸: 20 내지 27%
- [0205] - 다른 성분들(메타크릴산, 접착 촉진제, 아민, 필러): 7.5 내지 9.5%
- [0206] 특히, 하기와 같다:
- [0207] - 총 (메트)아크릴레이트 에스테르; 45 내지 50%, 그 중
- [0208] * GLYFOMA 35 내지 42%
- [0209] * 다른 모노머들(단독 또는 혼합물로): 9 내지 14%
- [0210] - SBS: 11 내지 14%,
- [0211] - 엘라스토머(바람직하게는 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔): 7 내지 7.5%
- [0212] - 코어-셸: 20 내지 26%
- [0213] - 다른 성분들(메타크릴산, 접착 촉진제, 아민, 필러): 7.5 내지 8%
- [0214] - 총 (메트)아크릴레이트 에스테르; 45 내지 50%, 그 중
- [0215] * GLYFOMA 24 내지 36%
- [0216] * 다른 모노머들(단독 또는 혼합물): 13 내지 22%
- [0217] - SIS, SIBS 또는 혼합물: 9 내지 13%,
- [0218] - 엘라스토머(바람직하게는 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔): 6 내지 7.6%
- [0219] - 코어-셸: 24 내지 27%
- [0220] - 다른 성분들(메타크릴산, 접착 촉진제, 아민, 필러): 7.5 내지 9.5%
- [0221] - 총 (메트)아크릴레이트 에스테르; 45 내지 50%, 그 중
- [0222] * GLYFOMA 24 내지 36%
- [0223] * 다른 모노머들(단독 또는 혼합물): 12 내지 20%, 그 중
- [0224] * MAISOBOR 5 내지 8%
- [0225] * A2EH: 6 내지 7%
- [0226] * HEMA: 0 내지 5%

- [0227] - SIS, SIBS 또는 혼합물: 9 내지 14%,
- [0228] - 엘라스토머(바람직하게는 비닐 말단으로 관능화된 폴리부타디엔): 13 내지 18%
- [0229] - 코어-셸: 17.5 내지 20%
- [0230] - 다른 성분들(메타크릴산, 접착 촉진제, 아민, 필러): 100%까지 잔부량(qsp 100%)
- [0231] 본 발명은 또한 하기를 포함하는 2-성분 구조용 접착제에 관한 것이다:
- [0232] a. 중합가능한 수지인, 상기 기술된 바와 같은 조성물, 및
- [0233] b. (메트)아크릴레이트 모노머들의 중합을 개시하도록 상기 조성물에
- [0234] 첨가하기 위한 중합 촉매제, 상기 촉매제는 자유 라디칼 중합 개시제 및
- [0235] 임의선택적으로 에폭시화 실란을 포함함.
- [0236] 에폭시화 실란은 당해 기술분야에서 충분히 공지되어 있다. 출원 WO 02/051899는 촉매제 중에서 사용될 수 있는 에폭시화 실란의 목록을 나열하고 있다. 본 발명에 따른 조성물 중에서, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸-트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란에서 선택된 에폭시화 실란이 사용될 수 있고, 따라서 γ -글리시독시-프로필메틸-디메톡시실란, γ -글리시독시프로필-메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필-메틸트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-트리에톡시실란(GLYEO) 및 3-글리시딜옥시프로필-트리메톡시실란(GLYMO)으로부터 선택되는 에폭시화 실란이 사용될 수 있다.
- [0237] 명칭 Coatosil 1770(Momentive Performance Materials, Wilton, CT, United States)으로 시판되는 β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸-트리에톡시실란이 상기 기술된 바와 같은 조성물에 사용하기에 특히 적절하다. CoatOsil MP 200 가교제(Momentive Performance Materials)와 같은 관능성 에폭시 실란 올리고머가 또한 사용될 수 있다. 에폭시화 실란은 대개는 촉매제의 1 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 20%(중량 기준)이다.
- [0238] 에폭시화 실란의 사용으로, 촉매제 중의 20% 미만의 가소제(plasticizing)를 포함하는 조성물을 수득할 수 있다. 특정한 제조 방법에 있어서, 본 발명에 따른 조성물은 가소제 15% 미만 또는 심지어 12% 미만 또는 10% 미만(중량 기준)을 포함한다. 용어 "xxx% 미만"은 상한(upper bound)을 포함하는 것으로 이해되고, "xxx% 이하"를 포함하는 것을 의미한다. 특정한 방법에서, 가소제가 촉매제에 첨가되지 않는다.
- [0239] 자유-라디칼 중합 개시제는 통상의 기술자에게 충분히 공지되어 있다. 따라서, 이는 수지 중에 존재하는 환원 화합물(아민)과 반응하는 산화제이다. 따라서 이 제제는 벤조일 퍼옥사이드(바람직한 제제) 및 임의의 다른 디아실 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드, 파라-부틸퍼옥시벤조에이트 또는 3차-부틸퍼옥시벤조에이트와 같은 퍼에스테르, 메틸 에틸 케톤 하이드로퍼옥사이드와 같은 케톤 하이드로퍼옥사이드일 수 있다. 이 제제는 또한 코발트 나프탈레이트와 같은 유기 전이금속 염 또는 술포닐 클로라이드와 같은 불안정 염소-함유 화합물일 수 있다.
- [0240] 전형적으로, 촉매제는 이 중합 개시제 0.5 내지 50%(중량 기준), 보다 바람직하게는 5 내지 40% 그리고 가장 바람직하게는 10중량% 내지 20중량%를 포함한다. 바람직한 방법에서, 촉매제는 중합 개시제 약 20중량%를 포함한다. 바람직한 제제는 벤조일 퍼옥사이드이다. 접착제 적용 시간을 증가시키도록 보다 더 느린 중합 속도를 원하는 경우, 대략 10중량%의 중합 개시제가 사용될 수 있다. 촉매는 또한 실리카, 칼슘 카보네이트 또는 티타늄과 같은 무기 필러를 포함하여 필러를 포함할 수 있다. 촉매는 또한 안정제, 농후화제(thickening agents), 소포제(debubbling agents) 또는 착색제를 포함할 수 있다.
- [0241] 특정한 구현예에서, 촉매제는 또한 에폭시 수지(또는 에폭시 수지)를 포함할 수 있다. 이러한 제제는 당 분야, 특히 WO 2003/097756에 기술되어 있다. 이 에폭시 수지는 촉매제 중에 10 내지 60%(중량 기준), 바람직하게는 15 내지 45%, 보다 바람직하게는 20 내지 30%의 양으로 존재한다.
- [0242] 용어 "에폭시 수지"는 옥타데실렌 옥사이드, 글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비닐사이클로헥센 디옥사이드, 4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트, 에폭시-크레졸-노볼락, 에폭시-페놀-노볼락, 비스페놀 A-기반 에폭시 수지들을 포함하여 다수의 화합물들을 포함한다. 본 발명에 따른 조성물에서 사용가능한 다른 화합물들이 WO 2003/097756에 언급되어 있다.
- [0243] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 같은 상대적으로 저렴한 비스페놀 A 기반 액체 에폭시 수지가 바람직하다.

- [0244] 본 발명은 또한 하기를 포함하는, 상기 기술된 바와 같은 2-성분 구조용 접착제의 적용을 위한 기구, 특히 카트리지에 관한 것이다:
- [0245] i. 화학식 (I), 화학식 (II)에 따른 모노머들 또는 화학식 (I) 및 (II)들의 분자들의 혼합물을 포함하는 (메트)아크릴레이트 수지를 포함하는 하나의 격실
- [0246] ii. 중합 촉매제를 포함하는 다른 격실.
- [0247] 두 가지 화합물들이 서로 접촉하게 되고 그의 혼합물이 접합되어야 할 2개의 재료들 중의 하나의 표면에 적용되고, 계속해서 다른 재료가 제1 재료에 적용된다.
- [0248] 두 성분들(수지 및 촉매제)의 혼합을 개선하기 위하여, 노즐의 내부에 두 성분들이 잘 혼합되도록 하여 수지의 중합 및 균질성을 최적화하는 스크류를 포함하는 가동식 노즐 시스템(dynamic nozzle system)이 사용될 수 있다.
- [0249] 대안으로, 기하 구조가 혼합을 개선하는(예를 들어 교호하여 간헐적 흐름 역류기들(intermittent flow reversers)로 배열된 일련의 좌측 요소들 및 우측 요소들로 이루어지는 사각형의 기하 구조) 고정식 혼합 노즐 시스템이 사용될 수 있다.
- [0250] 또한 본 발명은 특히 적어도 하나의 재료가 금속인 경우, 하나의 재료를 제2 재료에 접착하기 위한 과정에서의 상기 기술된 바와 같은 수지와 피옥사이드 형태의 라디칼 중합 개시제를 포함하는 촉매제의 조합된 사용에 관한 것이다.
- [0251] 또한 본 발명은 하기의 단계를 포함하는, 제1 재료를 제2 재료에 접합하는 방법에 관한 것이다:
- [0252] i. 중합 촉매제와 혼합된, 상기 기술된 바와 같은 조성물(수지)을 제1 재료에 적용시키는 단계 및
- [0253] ii. 제2 재료를 제1 재료 위에 적용시키는 단계,
- [0254] 두 재료들은 수지의 중합 이후 서로 접합됨.
- [0255] 그러나, 기술된 바와 같은 수지가 또한 복합재료, 유리와 같은 다른 재료들을 접합하기에, 특히 서로 다른 재료들을 접합하기에 적절하다는 것에 주의하여야 한다.
- [0256] 따라서 본 발명에 따른 조성물과 촉매제를 사용하여 복합재료 상에 금속, 플라스틱, 복합재료를 접합할 수 있으며, 따라서 특히 사일로(silo), 보트, 자동차 또는 트럭 트레일러 조립 분야에 적용할 수 있다. 또한 자동차 조립의 분야 또는 철도 분야에서 사용될 수 있다.
- [0257] 따라서, 조성물은 하나의 재료를 다른 재료에 접착할 수 있으며, 하나의 재료 또는 다른 재료는 특히 금속, 플라스틱, 목재 또는 복합재료다. 따라서, 조성물은 하기 응용들 중의 임의의 하나에서 사용될 수 있다: 금속/금속, 금속/복합재료, 금속/플라스틱, 금속/목재, 목재/플라스틱, 목재/복합재료, 목재/목재, 플라스틱/복합재료, 플라스틱/플라스틱, 유리/폴리카보네이트, 유리/폴리아미드 또는 복합재료/복합재료 접착.
- [0258] 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나의 재료를 복합재료 또는 금속 재료에 접착시켜야 하는 경우에 특히 흥미롭다.
- [0259] 본 발명에 따른 조성물로 수득되는 높은 기계적인 성능을 갖는 가요성 메타크릴레이트 구조용 접착제는 탄력이 있고(resilient) 충격과 진동 저항성이 있다. 이들은 예를 들어 하기와 같은 동일하거나 서로 다른 화학적 속성의 재료들 간을 접착시켜 조립할 수 있다: 콘크리트, 목재, 세라믹, 유리, 페라이트, 알루미늄, 양극처리 알루미늄(anodized aluminum), 강철, 아연도금 강(galvanized steel), 스테인레스 강, 도색 금속(painted metals), 강철, 구리, 아연, ABS, PVC, 폴리에스테르, 아크릴, 폴리스티렌, 폴리에스테르 또는 에폭시 젤 코트(Gel Coat), 복합재료, 유리섬유 보강 복합재료, 적층재(laminates), 허니컴(honeycomb) 및 임의의 도색되거나 락커 칠된 재료. 본 발명에 따른 조성물로 수득되는 구조용 접착제는 아연도금 강 또는 전기-아연도금 강을 접착하는데 특히 흥미롭다.
- [0260] 구조용 접착제는 또한 보다 더 나은 스트레스 분배로 상이하거나 가변가능한 두께, 거칠기, 편평도의 기재들 간의 큰 갭을 채울 수 있다.
- [0261] 따라서 이러한 조성물의 가요성으로 인해 기하학적 결함들(각도, 거칠기, 편평도)을 감소 및 제거함으로써 수미터의 상당한 길이에 걸쳐 기재들 간의 상이한 팽창에 의한 힘을 흡수할 수 있다.

[0262] 연관된 응용들 및 활동의 영역들은 특히 하기를 포함한다:

[0263] 강화재(reinforcements), 레일, 프레임, 빔, 보강재(stiffeners), 패널, 칸막이, 고정장치(fasteners), 지지대, 본체 요소(body elements), 보강 브래킷, 삽입물(inserts), 원통형 및 원뿔형 요소들, 경첩, 프레임 등의 접착. 칸막이 상의 라미네이션(lamination)의 재개에 의한 접착, 높은 기계적 강도를 요구하는 충전에 의한 접착.

[0264] 특히 하기들에서 접착된 임의의 구조적인 또는 기계적인 요소의 접착: 조선, 자동차, 철도(및 기반 시설), 항공, 항공우주, 전자기기, 전기기기, 가전 제품, 군사용 구조물, 간판, 교통(및 광고) 사인, 도로 시설물, 외장 창호(exterior joinery: 창문, 내닫이 창(bay windows), 프랜치 윈도우(French windows), 출입문 및 차고문), 풍력 터빈, 컨테이너, 토목 구조물(engineering structures) 및 기반 시설들(현수교, 해양 석유 플랫폼, 항공 터미널 포함), 건축물 표면, 잠금장치 표면 및 건물 표면 및 태양광 패널.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0265] 실시예

[0266] 하기 실시예들은 본 발명의 범주를 제한하지 않으면서 본 발명을 설명한다. 기술된 조성물들 또한 본 발명의 대상이다.

[0267] 실시예 1: 사용된 원료 물질들 및 방법론

[0268] 하기 성분들이 사용되었다:

[0269] 조성물(수지)

[0270] (메트)아크릴레이트 에스테르 모노머: 하기 참조

[0271] 관능화된 액체 엘라스토머: HYPRO™ VTB 2000x168(EPM, USA)

[0272] 산성 모노머: 메타크릴산(MAA)

[0273] 접착 촉진제: 메타크릴레이트 포스페이트 Genorad 40(Rahn AG)

[0274] 중합 촉진제: N-(2-하이드록시에틸)-N-메틸-파라-톨루이딘(MHPT, CAS 2842-44-6)

[0275] 톨루이딘(d): N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-파라-톨루이딘(PTE)

[0276] 아연 디메타크릴레이트: SR 708(Sartomer)

[0277] 필러: 금속 이온, 유동화제, 분말형 제제(powdery agents)

[0278] SBS 코폴리머: Kraton D1102(Kraton Polymers)

[0279] SIS 코폴리머: Kraton D1114(Kraton Polymers)

[0280] SIBS 코폴리머: Kraton D1171(Kraton Polymers)

[0281] 유동화제: Disparlon 6500(Kusumoto Chemicals)

[0282] 탄성 폴리머 입자(코어 셸, MBS): Cleartrength C303H,

[0283] XT100(Arkema), FM50 Sundow Polymers

[0284] 촉매제

[0285] 20% 벤조일 퍼옥사이드, 에폭시화 실란을 수반하거나 수반하지 않음(W02011033002 참조).

[0286] 조성물:촉매 혼합비 = 10:1

[0287] 인장 전단 강도(SS: shear strength)는 ISO 4587 표준에 따라 측정하였다. 요약하면, 100 x 25 x 1.6 mm(L x W x E) 크기의 2024T3 알루미늄 시편을 사용하였다. 2개의 시편들을 25 x 12 mm(300 mm²)의 중첩 면적 및 대략 200 내지 400 μm의 접착제 접합 두께로 서로 접착시켰다. 계속해서 2개의 시편들을 당겨서 접착이 파괴될 때 요구되는 힘을 측정하였다.

[0288] ISO 527 표준을 사용하여 파단 연신율(EB: elongation at break)을 측정하기 위한 시험을 실행하였다. 연신율

(elongation)은 당해 기술분야에서 통상의 기술자에게 충분히 공지된, 특히 ISO 527에 기술된 방법에 따라 일정 한 50 mm/분인 접착제의 인장비(pull rate)로 관찰하였다.

- [0289] 인장 박리 강도(PS: peel strength)를 ISO 14173 표준에 따라 평가하였다. 200 x 25 x 1.6 mm 크기의 알루미늄 시편 2024T3을 사용하였으며, 알루미늄 시편들을 150 x 25 mm의 중첩 면적 및 대략 500 μ m의 접착제 접합 두께로 서로 접착시켰다.
- [0290] 실시예 2. 서로 다른 모노머들 중에서의 블록 코폴리머들의 용해도 시험
- [0291] SBS 및 SIS 블록 코폴리머들에 대한 서로 다른 모노머들의 블렌딩 능력을 평가하였다.
- [0292] 기준은 65/35의 (모노머/(SIS-SIBS 혼합물 또는 SIS-SBS 혼합물) 비율을 갖는 모노머 MMA(메틸메타크릴레이트)이었다.
- [0293] THFMA(테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트), MAISOBOR, BZMA(벤질 메타크릴레이트), MA2EH, cHMA(사이클로헥실 메타크릴레이트), A2EH, LAUMA(라우릴 메타크릴레이트)들이 기준과 거의 동일한 혼합 비율을 갖는 것으로 관찰되었다(62.5/37.5 내지 약 75/25). 반면에, 실제로 사용할 수 없는 혼합물 점도로 인해, IGPMA(거의 혼합 불가능) 또는 GLYFOMA(거우 20%의 블록 코폴리머)와 혼합된 경우 선행 기술 데이터와 비교할 수 있는 블록 코폴리머 비율을 얻는 것은 어려웠다.
- [0294] 실시예 3. 선택된 모노머들로의 선행 기술 조성물들의 복제
- [0295] 실시예 2에서 블록 코폴리머들과의 블렌딩이 가능한 것으로 확인된 모노머들을 사용하여, 선행 기술의(특히 WO2008125521A1에서 기술된) 조성물들과 유사한 조성물들이 시험되었다.
- [0296] 본원에서의 실시예들은 하기를 포함하는 조성물들을 기술한다:
- [0297] - (메트)아크릴레이트 모노머 50 내지 60%.
- [0298] - 블록 코폴리머들(SBS, SIS, SIBS 또는 블렌드들): 15 내지 22%.
- [0299] - 엘라스토머(관능화된 폴리부타디엔): 7 내지 10%
- [0300] - 코어-셸들: 10 내지 15%
- [0301] - 다른 화합물들: 100%까지 잔부량
- [0302] 하기 메타크릴레이트 모노머들을 사용하여 동일한 비율의 성분들을 갖는 조성물들이 제조되었다: THFMA, MAISOBOR, BZMA, MA2EH, cHMA, LAUMA.
- [0303] 전단 강도는 3.2 내지 17.4 MPa이었다.
- [0304] 박리 강도는 1.6 내지 9.6 N/mm의 범위이었다.
- [0305] 9.6 N/mm의 박리 강도를 갖는 조성물은 7.3 MPa의 전단 강도를 가졌다.
- [0306] 17.4 MPa의 전단 강도를 갖는 조성물은 3.3 N/mm의 박리 강도를 가졌다.
- [0307] 또한 모노머들의 혼합물들(여러 비율들의 MAISOBOR와 MA2EH, BZMA와 MA2EH 또는 MAISOBOR, BZMA와 MA2)로 이루어진 조성물들이 제조되었다. 블록 코폴리머들, 코어-셸 또는 엘라스토머의 양들은 선행 기술과 유사하였다(상기 참조).
- [0308] 전단 강도는 11.2 내지 16.3 MPa의 범위 이었다.
- [0309] 박리 강도는 2.1 내지 7.7 N/mm의 범위 이었다.
- [0310] 7.7 N/mm의 박리 강도를 갖는 조성물은 12.6 MPa의 전단 강도를 가졌다.
- [0311] 16.3 MPa의 전단 강도를 갖는 조성물은 2.1 N/mm의 박리 강도를 가졌다.
- [0312] 따라서, MAISOBOR(29%), MA2EH(27.2%), 17.8% SBS, 7.5% VTB, 10% 코어-셸들을 포함하는 조성물들이 제조되었고, 3.2 N/mm 보다 더 낮은 박리 강도가 획득되었다.
- [0313] BZMA(41.1%)와 MA2EH(14.4%), SBS(18.1%), VTB(7.7%), 코어-셸들(11.2%)을 사용하여, 5.9 N/mm의 박리 강도가 획득되었다.

- [0314] 따라서, 선행 기술 조성물들에서 메틸 메타크릴레이트 보다 더 낮은 냄새를 갖는 모노머들(또는 모노머들의 혼합물들)로 메틸 메타크릴레이트를 단순 치환하는 것으로는 이들 선행 기술 조성물들의 기계적인 특성들이 유지되도록 할 수 없다. 일반적으로 말해서, 10 N/mm 이상의 양호한 박리 강도를 획득하는 것은 매우 어렵다.
- [0315] 실시예 4. 저취 및 양호한 기계적인 특성들을 갖는 조성물들
- [0316] 저취 및 선행 기술 조성물들(WO2008125521A1 또는 WO2008080913)의 기계적인 성능과 유사한 기계적인 성능을 갖는 조성물들을 획득하기 위하여, 본 발명자들은 코어-셸의 양을 증가시키고 블록 코폴리머들의 양을 감소시켰다.
- [0317] 놀랍게도, 이들 비율들에서의 변화들 및 실시예 1에서 획득된 결과들 이후에 선택되지 않은 모노머들의 사용은 선행 기술의 결과들과 유사하고 실시예 3 단독에서 획득된 결과들 보다 더 나은 결과를 가져왔다.

표 1

여러 조성물들에 대하여 획득된 결과들. ND: 결정되지 않음

	1	2	3	4	5
GLYFOMA	51,4	42,2	36,2	25,9	35,8
IPGMA					
MAISOBOR				6,3	
MA2EH				12,6	
A2EH		9,6	8,3		8,3
HEMA			5	4,5	5
SBS D1102	9,8	13,6	11,8		
SIS D1114				7	9,2
SIBS D1171				2,2	2,9
VTB2000x168	6,8	7	6,1	9,9	6,1
AMA	4,5	4,6	4	5,3	4
GENORAD 40	2,1	2,1	3	3,1	3
MHPT	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4
PTE	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
XT100 (MBS)	24,6	20,2	25	22,7	25
합계	100	100	100	100	100
SS (Mpa)	22	18,3	ND	20,5	ND
PS (N/mm)	12	14	10,8	10,4	17
EB (%)	12	117	ND	40	192

[0318]

	6	7	8	9	10
GLYFOMA	29,4	24,1	26,1	24,5	
IPGMA					27,6
MAISOBOR	8	10	10,1	15	8
MA2EH					
A2EH	6,7	10	7,4	5	10
HEMA	5	5	4,7	5	4
SBS D1102					
SIS D1114	7,2	8,2	7,1	7,9	7,4
SIBS D1171	2,2	2,6	2,2	2,5	2,3
VTB2000x168	7,6	7,5	7,1	7,5	7,5
AMA	4	4	3,8	4	4
GENORAD 40	3	3	5	3	3,5
MHPT	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4
PTE	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
XT100 (MBS)	26,4	25	26	25	25
합계	100	100	100	100	100
기계적인 결과들					
SS (Mpa)	ND	ND	ND	19	14,4
PS (N/mm)	15,7	14	17	14,7	10,6
EB (%)	146	153	80	56	220

[0319]

[0320]

상기 제공된 결과들은 단독으로 또는 다른 메타크릴레이트 모노머들과 함께, 일반식 (I) 또는 (II)의 화합물들 적어도 20%를 사용하여, 열가소성 셀과 탄성 코어로부터 형성된 입자들(코어-셀들)의 양의 20% 이상의 증가 및 블록 코폴리머들(SBS, SIS, SIBS)의 양의 감소가 10 N/mm 이상의 박리 강도 및 양호한 전단 강도 및/또는 파단 연신을 갖는 조성물들을 수득한다는 것을 명백하게 나타내고 있다.

[0321]

비록 일부 경우들에서 상당한 파단 연신 없이 양호한 박리 강도와 양호한 전단 강도 또는 양호한 박리 강도, 양호한 파단 연신 및 어느 정도 낮은 전단 강도가 관찰될 수 있기는 하나, 대부분의 경우들에서, 양호한 박리 강도, 양호한 전단 강도 및 양호한 파단 연신이 수득되었다.

[0322]

게다가, 수득된 접착제들은 모노머로서 메틸 메타크릴레이트로 수득된 선행 기술의 접착제들에 비하여 저취를 갖는다. 특히, GLYFOMA 또는 IGPMA를 사용하면 냄새를 상당히 감소시킬 수(실질적으로 제거할 수) 있고, 따라서 이들 접착제들을 생산 라인들(자동차, 전자제품 등)에서 사용하기 용이하게 할 수 있다.

[0323]

다른조성물들이 또한 제조되었다.

표 2

여러 조성물들에 대하여 수득된 결과들

	11	12	13	14	15
GLYFOMA	29.7	28.1	28.1	31.8	30.5
MAISOBOR	7.3	5.2	1.0	-	7.6
A2EH	6.8	6.5	6.5	6.5	7.0
HEMA	4.7	4.0	3.1	5.1	4.9
SBS D1102				13.9	
SIS D1114	7.5	7.2	7.2	-	7.8
SIBS D1171	2.3	2.2	2.2	-	2.4
VTB2000x168	13.1	18.0	25.0	18	13.6
AMA	5.2	5.8	5.0	2.9	5.4
GENORAD 40	3.0	3.0	3.0	3	3.5
MHPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PTE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
XT100 (MBS)	19.4	19.0	17.9	17.8	-
C303H (MBS)	-	-	-	-	16.3
합계	100	100	100	100	100
SS (Mpa)	20.1	17.5	17.0	20.4	19.1
PS (N/mm)	14.5	16.3	16.7	11.5	10.2
EB (%)	100.4	155.2	136.9	117.8	110.3

[0324]

[0325]

상기 실시예들은 모노머들 및 다른 화합물들의 양들을 변화시키는 것에 의하여 관찰된 성능이 유지될 수 있다는 것을 나타내고 있다. T_g 또한 수용가능하다(80℃ 이상). 따라서, 본원의 교시(사용되어야 할 성분들의 속성 및 비율들)를 따름으로써 당해 기술분야에서 통상의 기술자는 상기 기술된 바와 같은 성능들을 유지하는 한편으로 다른 비율들을 조정할 수 있다.