



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0083100
(43) 공개일자 2015년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 5/06 (2006.01) C08K 7/22 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 5/06 (2013.01)
C08K 7/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7014522
(22) 출원일자(국제) 2013년11월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년06월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/068368
(87) 국제공개번호 WO 2014/071334
국제공개일자 2014년05월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-243718 2012년11월05일 일본(JP)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
이마무라 겐고
일본 141-8684 도쿄 시나가와-쿠 기타시나가와
6-7-29
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 열경화성 접착제, 열경화성 접착제를 사용하는 자동차 구성요소, 및 그의 제조방법

(57) 요약

상이한 선형 팽창 계수를 갖는 두 재료를, 감소된 뒤틀림으로, 그 사이에 공간을 형성하지 않으면서 결합시키는 열경화성 접착제가 제공된다. 본 발명의 열경화성 접착제는 에폭시 수지, 코어-셸 고무, 열팽창성 미세입자 및 경화제를 포함한다. 열팽창성 미세입자는 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100℃의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135℃의 최대 팽창 온도 중 하나 이상 또는 이의 임의의 조합을 가질 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 2205/11 (2013.01)

C09J 2400/163 (2013.01)

C09J 2421/00 (2013.01)

C09J 2463/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지, 코어-셸 고무, 열팽창성 미세입자, 및 경화제를 포함하는 열경화성 접착제로서, 열팽창성 미세입자는 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100℃의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135℃의 최대 팽창 온도를 갖는 열경화성 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 시차 주사 열량계가 10℃/분의 온도 경사로 수행될 때, 열경화성 접착제는 150℃ 이하의 열 생성 개시 온도, 및 155℃ 이하의 최대 열 생성 온도를 갖는 열경화성 접착제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 0.3 질량% 이상의 열팽창성 미세입자를 포함하는 열경화성 접착제.

청구항 4

자동차 구성요소의 제조방법에 있어서:

제1 판형 부재 및 제2 판형 부재를 제조하는 단계;

에폭시 수지, 코어-셸 고무, 열팽창성 미세입자 및 경화제를 포함하고, 열팽창성 미세입자는 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100℃의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135℃의 최대 팽창 온도를 갖는 열경화성 접착제를 제1 판형 부재, 제2 판형 부재, 또는 이들 표면 모두에 적용하는 단계;

제1 판형 부재, 열경화성 접착제, 및 제2 판형 부재를 이 순서대로 적층하는 단계; 및

열경화성 접착제를 가열 및 경화시켜, 경화된 열경화성 접착제를 사용하여 제1 판형 부재 및 제2 판형 부재를 결합시키는 단계를 포함하는 방법으로; 제1 판형 부재는 제2 판형 부재의 선형 팽창 계수와 상이한 선형 팽창 계수를 갖는 방법.

청구항 5

제1 판형 부재, 제2 판형 부재, 및 제1 판형 부재와 제2 판형 부재 사이에 배치되고, 제1 판형 부재와 제2 판형 부재를 결합시키는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 경화된 열경화성 접착제를 포함하며, 제1 판형 부재는 제2 판형 부재의 선형 팽창 계수와 상이한 선형 팽창 계수를 갖는 자동차 구성요소.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 판형 부재는 알루미늄을 함유하는 자동차 구성요소.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 제2 판형 부재는 철을 함유하는 자동차 구성요소.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명의 개시내용은 열경화성 접착제, 열경화성 접착제를 사용하는 자동차 구성요소, 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 이중성 재료들을 결합시키는데 사용되는 열경화성 접착제, 열경화성 접착제를 사용하여 결합된 이중성 재료들을 포함하는 자동차 구성요소, 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

연료 효율성 개선, 이산화탄소 방출 감소 등을 위하여 자동차 부품들의 중량을 감소시키기 위한, 자동차 구성요소에 대한 알루미늄, 플라스틱, 및 기타 더욱 가벼운 재료들의 사용에 대한 끊임없는 요구가 존재한다. 예를

들어, 자동차 천장 부품(지붕)은 일반적으로 철판으로 제조되며, 알루미늄으로부터 이들 지붕을 제조하기 위한 시도가 이루어져 왔다. 한편, 지붕이 올려지는 본체 부품은 철판으로 만들어지기 때문에, 알루미늄 지붕 및 철판 본체 부품이 직접적으로 접촉되어 리벳(rivet), 너트와 볼트, 또는 기타 기계적 수단을 통해 제자리에 연결되는 경우, 알루미늄은 알루미늄과 철판 사이에 일어나는 전기적 부식에 의하여 부식된다. 따라서, 알루미늄과 철판을 커플링(coupling)할 때, 이들 재료를 전기적으로 절연하기 위하여 알루미늄과 철판 사이에 고무 시트와 같은 스페이스(spacer)를 배치하는 것이 필요하다.

[0003]

원-팩(one-pack) 열경화성 접착제는, 구조성 접착제로도 알려져 있으며, 자동차 구성요소의 제조에 사용된다. 그러한 접착제가 리벳 또는 너트와 볼트에 추가하여 지붕과 본체 부품을 커플링하기 위해 사용된다면, 지붕과 본체 부품은 더욱 강하게 커플링될 수 있다. 접착제는 자연적으로 보통 절연성이기 때문에, 기계적 접합에 추가하여 알루미늄 지붕과 철판 본체 부품을 커플링하기 위한 접착제의 사용은 이들 재료를 서로 절연시켜 전기 부식으로 인한 알루미늄의 부식을 방지한다. 접착제를 지붕 및/또는 본체 부품에 적용하고, 리벳 또는 너트와 볼트를 사용하여 지붕과 본체 부품을 제자리에 고정시키고, 이어서 전착(electrodeposition)의 수행 및 가열/건조함으로써, 가열/건조 공정으로부터의 열이 접착제를 경화시키는데 사용될 수 있다. 그러나, 알루미늄 지붕 및 철판 본체 부품을 커플링시킬 때, 고온(예를 들어 약 170-200°C)에 도달되는 때인 가열/건조 공정 동안, 선행 팽창 계수에서의 차이는 알루미늄과 철판 사이에 간극(gap)의 형성을 일으키고, 이들 재료의 뒤틀림으로 인하여, 이에 따라 경화된 접착제 층 내부에 또는 접착제 층과 알루미늄 또는 철판 사이에 공간(공동)이 형성된다. 알루미늄과 철판 사이의 공동을 통해 침투하는 수분은 알루미늄 및/또는 철판의 부식 위험을 수반한다.

[0004]

미심사된 일본 특허 출원 공보 제2002-284045A호는 "이종성 금속으로 제조된 자동차 구성요소의 접합 방법으로서, 여기에서 표면들 중 한 접합면(mating surface)에 접착성이고 다른 한 접합면에는 약한-접착성 또는 비접착성인 전기 절연 밀봉제(sealant)가 한 부재와 또다른 부재가 접합되는 접합면들에 적용되고, 그리고 두 구성요소가 기계적으로 접합되는 방법"을 개시한다. 미심사된 일본 특허 출원 공보 제2004-323639A호는 "상이한 수준의 열팽창을 나타내는 접합면에 결합된 구조물로서, 여기에서 상이한 수준의 열팽창을 나타내는 접합면은 접착제 층을 통하여 결합되고, 여기에서 상기 접착제 층은 2층 구조를 갖고, 그 중 한 층 이상은 일차 성분으로서 둘 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하고, 경화시 연성인 연성 에폭시 조성물로부터 형성되는 구조물"을 개시한다.

발명의 내용

[0005]

본 개시내용은 알루미늄과 철판과 같이 상이한 선행 팽창 계수를 갖는 두 재료가 감소된 뒤틀림으로, 그 사이에 공간이 형성되지 않으면서 결합되는 것을 가능하게 하는 열경화성 접착제를 제공할 수 있다. 본 개시내용은 또한 상기 열경화성 접착제를 사용하여 결합된 이종성 재료를 포함하는 자동차 구성요소, 및 그의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0006]

본 발명의 한 측면에 따르면, 에폭시 수지, 코어-셸(core-shell) 고무, 열팽창성 미세입자, 및 경화제를 포함하는 열경화성 접착제가 제공된다. 열팽창성 미세입자는, 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100°C의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135°C의 최대 팽창 온도 중 하나 이상 또는 이의 임의의 조합을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0007]

본 발명의 또다른 측면에 따르면, 자동차 구성요소의 제조방법이 제공된다. 이 방법은: 제1 판형 부재 및 제2 판형 부재를 제조하고; 제1 판형 부재, 제2 판형 부재, 또는 이들 표면 모두에 열경화성 접착제를 적용하는 것을 포함한다. 열경화성 접착제는 에폭시 수지, 코어-셸 고무, 열팽창성 미세입자 및 경화제를 포함한다. 열팽창성 미세입자는, 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100°C의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135°C의 최대 팽창 온도 중 하나 이상 또는 이의 임의의 조합을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이 방법은 제1 판형 부재, 열경화성 접착제, 및 제2 판형 부재를 이 순서대로 적층하고; 그리고 상기 열경화성 접착제를 가열 및 경화시켜, 경화된 열경화성 접착제를 사용하여 제1 판형 부재 및 제2 판형 부재를 결합시키는 것을 더 포함한다. 제1 판형 부재의 선행 팽창 계수는 제2 판형 부재의 선행 팽창 계수와 상이한 것이 바람직하다.

[0008]

본 발명의 여전히 또다른 측면에 따라, 자동차 구성요소가 제공되고, 상기 자동차 구성요소는 제1 판형 부재, 제2 판형 부재, 및 제1 판형 부재 및 제2 판형 부재 사이에 배치된 경화된 열경화성 접착제를 포함한다. 제1 판형 부재는 경화된 열경화성 접착제를 사용하여 제2 판형 부재에 결합된다. 제1 판형 부재의 선행 팽창 계수는 제2 판형 부재의 선행 팽창 계수와 상이한 것이 바람직하다.

[0009]

상이한 선행 팽창 계수를 갖는 이종성 재료가 가열되는 경우, 본 발명의 제1 실시 양태에 따라 열경화성 접착제

내에 함유된 열팽창성 미세입자는 선형 팽창 계수에서의 상이함으로 발생하는 재료들간의 간극이 커지기 전의 비교적 낮은 온도에서 접착제를 팽창시킬 수 있다. 팽창된 접착제는 최대 가열 온도에 도달되기 전에 경화를 가능하게 만들 수 있어서 이에 따라 재료를 결합시킨다. 가열 공정 동안 재료들간의 간극 형성은 이에 따라 팽창된 접착제에 의해 충전될 수 있어서, 재료가 적은 뒤틀림으로, 그 사이에 공간이 형성되지 않으면서 결합되는 것을 가능하게 한다.

[0010] 또다른 실시 양태에서, 그러한 열경화성 접착제를 사용하여, 이종성 재료들을 뒤틀림이 적고, 그 사이에 공간이 형성되지 않으면서 결합시키는, 자동차 구성요소가 제조될 수 있다. 본 개시내용의 열경화성 접착제는 특히 바람직하게는, 자동차 구성요소의 제조시, 알루미늄-함유 성분과 철-함유 성분을 커플링시키는데 사용될 수 있다.

[0011] 전술된 상세한 설명은 본 발명의 모든 실시 양태 또는 본 발명에 관련된 모든 잇점의 완전한 개시내용으로 간주되어서는 안된다.

[0012] 본 발명의 실시를 위한 예시적인 실시 양태

[0013] 본 발명의 대표적인 실시 양태를 예시하기 위한 상세한 설명이 하기에 주어지 있지만, 이들 실시 양태는 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0014] 본 개시내용의 한 실시 양태에 따른 열경화성 접착제는 에폭시 수지, 코어-셸 고무, 열팽창성 미세입자, 및 경화제를 포함한다. 열팽창성 미세입자는 9 내지 19 μm 의 평균 입자 크기, 70 내지 100°C의 팽창 개시 온도, 및 110 내지 135°C의 최대 팽창 온도를 갖는다.

[0015] 에폭시 수지는 열경화성 성분으로서 열경화성 접착제 내에 포함된다. 에폭시 수지는 정상 온도(25°C)에서 액체, 반고체, 또는 고체이며, 반응성 희석제 또는 반응성 가소화제로서도 지칭되는 저점도 에폭시 화합물을 포함한다. 일반적으로, 다이- 또는 폴리페놀, 지방족 또는 지환족 하이드록실 화합물의 다이- 또는 폴리글리시딜 에테르, 지방족, 지환족, 또는 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르 등이 에폭시 수지로서 사용될 수 있다. 둘 이상의 유형의 에폭시 수지의 혼합물이 에폭시 수지로서 사용될 수도 있다.

[0016] 허용가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예로는: 비스페놀 A 에폭시 수지, 이량체 산-개질된 비스페놀 A 에폭시 수지, 및 비스페놀 F 에폭시 수지와 같은 비스페놀 에폭시 수지; 헥사다이올 다이글리시딜 에테르와 같은 지방족 골격을 갖는 에폭시 수지; p-아미노페놀 트라이글리시딜 에테르와 같은 글리시딜 아민 에폭시 수지; 페놀 노볼락 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락 에폭시 수지와 같은 노볼락 에폭시 수지; 브롬화 에폭시 수지; 지환족 에폭시 수지; 폴리에틸렌 글리콜 글리시딜 에테르 및 폴리프로필렌 글리콜 글리시딜 에테르와 같은 에폭시화 폴리 에테르; 글리시딜 네오데카노에이트와 같은 글리시딜 에스테르; 및 그 혼합물이 포함된다.

[0017] 에폭시 수지의 에폭시 당량은 일반적으로 대략 100 g/당량 이상, 대략 150 g/당량 이상, 또는 대략 170 g/당량 이상, 및 대략 250 g/당량 이하, 대략 230 g/당량 이하, 또는 대략 220 g/당량 이하일 수 있다. 혼합물 또는 둘 이상의 유형의 에폭시 수지가 사용된 경우, 에폭시 당량은 그 혼합물의 당량이다.

[0018] 에폭시 수지의 수평균 분자량은 일반적으로 표준 폴리스티렌 측면에서 대략 100 이상, 또는 대략 200 이상, 및 대략 2,000 이하, 대략 1,000 이하, 또는 대략 700 이하이다. 반응성 희석제 및 반응성 가소화제 외의 에폭시 수지 중 평균 에폭시 기능성, 즉 분자 당 중합가능한 에폭시기의 평균 수는 2 이상, 및 바람직하게는 2 내지 4 이다. 반응성 희석제 및 반응성 가소화제는 보통 분자 당 하나의 중합가능한 에폭시기를 갖는다.

[0019] 열경화성 접착제의 대략 20 질량% 이상, 대략 25 질량% 이상, 또는 대략 30 질량% 이상, 및 대략 60 질량% 이하, 대략 55 질량% 이하, 또는 대략 50 질량% 이하에 균등한 에폭시 수지 양이 사용될 수 있다.

[0020] 코어-셸 고무는 내측 코어 부분 및 외측 셸 부분에 대해 상이한 재료를 갖는 복합재로, 열경화성 접착제 내에 보강제로서 포함된다. 본 개시내용에서, 셸 부분의 유리 전이 온도(Tg)가 코어 부분의 Tg보다 더 높은 코어-셸 고무가 사용될 수 있으며; 예를 들어, 코어 부분 및 셸 부분의 재료들은, 코어 부분의 Tg가 대략 -110°C 이상 및 대략 -30°C 이하이고, 셸 부분의 Tg가 대략 0°C 이상 및 대략 200°C 이하가 되도록 선택될 수 있다. 본 개시내용에서, 코어 부분용 재료 및 셸 부분용 재료의 Tg는 동적 점탄성에 대해 측정하여 $\tan \delta$ 의 피크값에 대한 온도로서 정의된다. 열경화성 접착제에서의 코어-셸 고무 사용은 낮은 Tg를 갖는 코어 부분이 응력 집중점으로서 작용하도록 하여, 이에 따라 경화된 열경화성 접착제에 연성을 부여하는 한편, 셸 부분에서 코어-셸 고무의 바람직하지 않은 응집이 제어되고, 코어-셸 고무가 접착제 전체에 걸쳐 균일하게 분산되는 것을 가능하게 한다.

[0021] 코어-셸 고무는, 부타다이엔, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 사이클로펜타다이엔 및 다이사이클로펜타다이엔과 같은 공액 다이엔, 및 1,4-헥사다이엔 및 에틸리덴 노르보넨과 같은 비-공액 다이엔을 포함하는 중합체; 이들

공액 또는 비-공액 다이엔과, 스티렌, 비닐 톨루엔 및 알파-메틸스티렌과 같은 방향족 비닐 화합물, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴 화합물, 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 부톡시에틸 메타크릴레이트와 같은 (메트)아크릴레이트와의 공중합체; 폴리부틸 아크릴레이트와 같은 아크릴 고무; 실리콘 고무; 또는 실리콘 및 폴리알킬 아크릴레이트에 의해 구성된 IPN 복합 고무와 같은 고무 성분을 포함하는 코어 부분, 및 (메트)아크릴레이트 에스테르를 공중합함으로써 코어 부분 주변에 형성된 셸 부분을 갖는 코어-셸 그래프트 공중합체일 수 있다. 폴리부타다이엔, 부타다이엔-스티렌 공중합체, 및 아크릴/부타다이엔 고무-스티렌 공중합체는 코어 부분에 유리하게 사용될 수 있고, 메틸 (메트)아크릴레이트의 그래프트 공중합체는 셸 부분으로서 유리하게 사용될 수 있다. 셸 부분은 적층된 구조를 가질 수 있고, 하나 이상 또는 복수의 층들에 의하여 구성될 수 있다. 코어-셸 고무를 둘 이상의 유형의 조합이 코어-셸 고무로서 사용될 수 있다.

[0022] 그러한 코어-셸 고무를 비제한적인 예로는 메틸 메타크릴레이트-부타다이엔 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타다이엔-스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-아크릴 고무 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-아크릴 고무-스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-아크릴/부타다이엔 고무 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-아크릴/부타다이엔 고무-스티렌 공중합체, 및 메틸 메타크릴레이트-(아크릴/실리콘 IPN 고무) 공중합체를 포함한다. 메틸 메타크릴레이트-부타다이엔 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 공중합체, 또는 메틸 메타크릴레이트-아크릴/부타다이엔 고무-스티렌 공중합체가 코어-셸 고무로서 유리하게 사용될 수 있다.

[0023] 코어-셸 고무는 보통 미세입자의 형태를 취하며, 평균 입자 크기 (질량 평균 입자 크기)는 일반적으로 대략 0.05 μm 이상 또는 대략 0.1 μm 이상, 및 대략 5 μm 이하 또는 대략 1 μm 이하를 갖는다. 본 개시내용에서, 코어-셸 고무의 평균 입자 크기는 제타 전위 (zeta potential) 입자 크기 분포를 측정함으로써 취득된 수치에 따라 결정된다.

[0024] 열경화성 접착제의 대략 1 질량% 이상, 대략 2 질량% 이상, 또는 대략 5 질량% 이상, 및 대략 20 질량% 이하, 대략 15 질량% 이하, 또는 대략 10 질량% 이하에 균등한 코어-셸 고무 양이 사용될 수 있다.

[0025] 열팽창성 미세입자는, 아크릴로니트릴계 공중합체와 같은 가스-차단 열가소성 수지의 셸의 미세캡슐 (microcapsule)로, 열팽창제가 상기 셸 내에 캡슐화된다. 열팽창성 미세입자가 가열되면, 셸의 열가소성 수지는 연화되고, 열팽창제의 부피를 증가시켜, 이에 따라 열경화성 접착제의 부피를 증가시킨다. 트라이클로로플루오로메탄, n-펜탄, 아이소펜탄, 네오펜탄, 부탄, 및 아이소부탄과 같은 저비등점을 갖는 물질은 열팽창제로서 셸 내에 밀봉되고, 이 저비등점 물질의 기화는 열팽창성 미세입자를 팽창시키는데 사용된다. 경화를 위해 열경화성 접착제가 가열될 때, 열팽창성 미세입자가 팽창하여 접착제의 부피를 증가시킨다. 팽창된 접착제는, 가열된 재료의 뒤튕림의 결과 일어나는 상이한 선형 팽창 계수를 갖는 두 재료간에 형성되는 간극을 충전시켜서, 이에 따라 재료를 결합시킨다.

[0026] 열팽창성 미세입자의 팽창 개시 온도는 바람직하게는 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도보다 더욱 낮다. 이는 열경화성 접착제가 충분히 팽창되기 전에 경화되는 것을 방지하는 것을 가능하게 한다. 열팽창성 미세입자의 팽창 개시 온도는 열팽창성 미세입자의 부피가 변화되는 온도이다. 열팽창성 미세입자의 팽창 개시 온도는 대략 70 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 대략 75 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 또는 대략 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 및 대략 110 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 대략 105 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 대략 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 열팽창성 미세입자의 팽창 개시 온도는 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도, 열경화성 접착제 경화시 가열 프로파일(profile) 등에 따라 선택된다. 팽창 개시 온도는 예를 들어, 열 생성 개시 온도보다 대략 5 $^{\circ}\text{C}$ 이상 낮은 온도일 수 있다.

[0027] 열팽창성 미세입자의 최대 팽창 온도는 대략 110 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 및 대략 135 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다. 예를 들어, 최대 팽창 온도는 대략 110 $^{\circ}\text{C}$ 내지 대략 120 $^{\circ}\text{C}$, 또는 125 $^{\circ}\text{C}$ 내지 대략 135 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내에 속하도록 선택될 수 있다. 최대 팽창 온도를 초과하여 가열을 지속한다면, 기체상의 열팽창제가 열팽창성 미세입자의 셸을 침투할 것이며, 이는 팽창 결과 더욱 묻어지고 외부로 발산되어, 셸의 장력과 외부 압력으로 인하여 미세입자를 수축시키고; 따라서, 열팽창성 미세입자의 최대 팽창 온도는 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도, 열경화성 접착제 경화시 가열 프로파일 등에 따라 선택된다. 예를 들어, 최대 팽창 온도는 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도의 대략 $\pm 40^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내에 속하도록 선택될 수 있다.

[0028] 열팽창성 미세입자의 평균 입자 크기는 대략 9 μm 이상, 대략 10 μm 이상, 또는 대략 13 μm 이상, 및 대략 19 μm 이하, 대략 16 μm 이하, 또는 대략 15 μm 이하이다. 본 개시내용에서, 열팽창성 미세입자의 평균 입자 크기는 레이저 회절 입자 크기 분포 분석기를 사용한 측정치에 의해 결정된다.

- [0029] 열팽창성 미세입자의 부피 팽창 인자 및 양은, 경화된 접착제에 요구되는 강도 및 결합 강도 및 열경화성 접착제에 요구되는 팽창 인자에 따라 적절하게 결정될 수 있다. 예를 들어, 열팽창성 미세입자의 부피 팽창 인자는 대략 2x 이상, 대략 3x 이상, 또는 대략 5x 이상, 및 대략 20x 이하, 대략 15x 이하, 또는 대략 10x 이하일 수 있다. 열경화성 접착제의 대략 0.3 질량% 이상, 대략 0.5 질량% 이상, 또는 대략 1 질량% 이상, 및 대략 20 질량% 이하, 대략 15 질량% 이하, 또는 대략 12 질량% 이하에 균등한 열팽창성 미세입자의 양이 사용될 수 있다.
- [0030] 에폭시 수지를 경화시키는데 일반적으로 사용되는 알려진 잠재성 경화제가 열경화성 접착제용 경화제로서 사용된다. 잠재성 경화제는 정상 온도에서 에폭시 수지-경화 활성을 나타내지 않지만, 가열시 활성화되어 에폭시 수지를 경화시킬 수 있는 경화제이다. 예를 들어, 통상적으로 알려진 미세입자 잠재성 경화제는 정상 온도에서 에폭시 수지에 불용성이지만, 가열시 가용성이 되어 에폭시 수지를 경화할 수 있게 된다. 이들 경화제는 에폭시 수지의 유형 및 경화된 생성물의 성질에 따라 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 본 개시 내용에서, "경화제"는 경화 촉진제, 가교결합제 등과 같이, 에폭시 수지의 경화에 기여하는 화합물을 포괄한다.
- [0031] 가능한 잠재성 경화제의 예들로는, 다이시안다이아미드(DICY) 및 그의 유도체, 유기산 다이하이드라지드와 같은 폴리아민 화합물, 이들 폴리아민 화합물의 4,4'-메틸렌-비스(페닐다이메틸 우레아)와 같은 우레아 화합물과의 조합물, N-(2-메틸페닐)-이미드다이카본이미드 다이아미드, 하이드라지드 화합물, 보론 트라이플루오라이드-아민 복합체, 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸 이미다졸 및 정상 온도에서 미세입자를 형성하는 기타 이미다졸 화합물, 폴리아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(폴리아민-에폭시 부가물)과 같은 개질된 폴리아민 화합물, 및 2,4-다이아미노-6-[2'-메틸 이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트라이아진 아이소시아누르산 부가물과 같은 아민 화합물 및 아이소시아네이트 화합물 또는 우레아 화합물(우레아 부가물)의 반응 생성물이 포함된다.
- [0032] 열경화성 접착제의 경화성, 경화된 생성물의 내열성 및 내습성 등을 고려하여, 에폭시 수지 질량 100부 당, 대략 1 질량부 이상, 대략 2 질량부 이상, 또는 대략 5 질량부 이상 및 대략 20 질량부 이하, 대략 15 질량부 이하, 또는 12 질량부 이하에 균등한 경화제 양이 사용될 수 있다.
- [0033] 열경화성 접착제는, 선택 성분으로서, 건식 실리카와 같은 유동학 개질제; 실리카, 알루미늄, 질화붕소, 또는 유리 비즈(beads)와 같은 무기 충전제; 페놀계 산화방지제 또는 황계 산화방지제와 같은 산화방지제; 에폭시-개질된 알콕시실란과 같은 실란 커플링제; 난연제; 착색제; 레벨링제(leveling agent); 소포제; 용매; 등을 또한 포함할 수 있다. 이들 첨가제의 첨가량은, 본 발명의 효과가 저해되지 않도록 하는 범위 내에서 적절하게 결정될 수 있다. 예를 들어, 열경화성 접착제의 대략 0.1 질량% 이상, 대략 0.2 질량% 이상, 또는 대략 0.5 질량% 이상, 및 대략 5 질량% 이하, 대략 3 질량% 이하, 또는 대략 2 질량% 이하에 균등한 유동학 개질제 양이 사용될 수 있다. 유사하게, 예를 들어, 열경화성 접착제의 대략 10 질량% 이상, 대략 20 질량% 이상, 또는 대략 30 질량% 이상, 및 대략 70 질량% 이하, 대략 60 질량% 이하, 또는 대략 50 질량% 이하에 균등한 무기 충전제 양이 사용될 수 있다.
- [0034] 열경화성 접착제는 예를 들어, 상기 언급된 성분을, 필요에 따라 이들을 가열 및 필요에 따라 탈기시키며 혼합기에서 혼합함으로써 제조될 수 있다. 25℃에서 열경화성 접착제의 점도는 일반적으로 대략 10 Pa·s 이상 또는 대략 50 Pa·s 이상 및 대략 1,000 Pa·s 이하 또는 대략 800 Pa·s 이하이다. 점도는 25℃에서, 회전 점도계를 사용하여 15.5 s⁻¹의 전단률로 측정된다.
- [0035] 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도는, 상기 논의된 바와 같이, 열팽창성 미세입자의 팽창 개시 온도 및/또는 최대 팽창 온도에 따라 선택될 수 있다. 이러한 맥락에서, "열 생성 개시 온도"는 열 생성 수준이 피크의 1/2인 보다 낮은 온도에서 탄젠트(tangent) 선이, 열경화성 접착제의 온도가 시차 주사 열량계(DSC) 내에서 실온으로부터 10℃/분의 온도 경사로 상승될 때 수득된 DSC 곡선에서의 기저선을 교차하는 온도로서 정의된다. 시차 주사 열량계가 10℃/분의 온도 경사로 수행될 때, 열경화성 접착제의 열 생성 개시 온도는 대략 80℃ 이상, 또는 대략 90℃ 이상, 및 대략 150℃ 이하, 또는 대략 140℃ 이하이다. 시차 주사 열량계가 10℃/분의 온도 경사로 수행될 때, 열경화성 접착제의 최대 열 생성 온도는 대략 110℃ 이상, 또는 대략 120℃ 이상, 및 대략 155℃ 이하, 또는 대략 150℃ 이하일 수 있다. 열 생성 개시 온도 및 최대 열 생성 온도는 에폭시 수지의 에폭시 당량 및 경화제의 유형 및 양을 통해 조절될 수 있다.
- [0036] 본 개시내용의 열경화성 접착제는, 목재, 금속, 코팅된 금속, 플라스틱 및 충전제 플라스틱 기재, 및 유리 섬유를 포함하는, 각종 유형의 기재를 서로 커플링시킬 수 있다. 열경화성 접착제는, 필요에 따라 가열하면서 코킹건(caulking gun) 등을 사용하여 결합되는 하나 또는 두 기재 모두에 적용될 수 있다. 그 후, 두 기재는, 열경화성 접착제가 두 기재에 모두 접촉하도록 배치된다. 열경화성 접착제는 그 후 가열되면서 팽창하며 경화되어,

두 개의 기재를 결합시킨다.

- [0037] 결합되는 두 개의 기재는 상이한 선형 팽창 계수를 갖는 판형 부재일 수 있다. 그러한 경우에서, 열경화성 접착제는 두 개의 판형 부재 중 하나 또는 둘 모두의 표면에 적용되며, 그리고 하나의 판형 부재, 열경화성 접착제, 및 다른 하나의 판형 부재는 이 순서로 적층되고, 이후 가열을 수행하여 열경화성 접착제를 경화시켜, 경화된 열경화성 접착제를 통하여 두 개의 판형 부재를 결합시킨다. 가열 동안 두 개의 판형 부재 사이에 형성된 간극은 팽창된 열경화성 접착제에 의하여 충전되어, 두 개의 판형 부재가 그 사이에 공간이 형성되지 않으면서 결합되는 것을 가능하게 한다.
- [0038] 한 실시 양태에서, 하나의 판형 부재는 알루미늄을 함유한다. 또다른 실시 양태에서, 다른 하나의 판형 부재는 철을 함유한다. 철-함유 판형 부재의 예는 강판(steel sheet), 코팅 강판 및 아연 코팅 강판 (전기아연도금 강판, 용융 아연도금 강판(hot-dip galvanized steel sheet), 아연도금합금 강판(galvannealed steel sheet), 등)을 포함한다. 여전히 또다른 실시 양태에서, 하나의 판형 부재는 탄소 FRP를 함유한다.
- [0039] 본 개시내용의 열경화성 접착제는, 예를 들어 자동차 구성요소, 특히 알루미늄 함유 구성요소 및 철 함유 구성요소를 결합시키는데 유리하게 사용된다. 리벳 또는 너트와 볼트와 같은 기계적 접합 방법도 본 개시내용의 열경화성 접착제와 함께 사용될 수 있다. 본 개시내용의 열경화성 접착제가 특히 유리하게 사용될 수 있는 예는 알루미늄-함유 자동차 구성요소를 구성하는 자동차 천장 부분 (지붕) 및 철-함유 구성요소를 구성하는 지붕이 올려지는 본체 부분을 결합하는 것이다. 본 개시내용의 열경화성 접착제는, 전착된 코팅이 경화되거나 또는 건조될 때, 자동차 지붕 및 본체 부분이 동시에 코팅 및 결합되는 것을 가능하게 하기 위한 가열 프로파일에 맞도록 설계될 수 있다.
- [0040] 실시예
- [0041] 하기 작업 실시예에서, 본 개시내용의 특정 실시 양태가 예시되지만, 본 발명이 이에 제한되지는 않는다. 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 질량 기준이다.
- [0042] 이들 작업 실시예에서 사용된 시약, 원료 등을 하기 표 1에 나타내었다.

[0043]

[표 1-1]

상표명	설명	공급업체
<에폭시 수지>		
YD128	DGEBA (비스페놀 A 다이글리시딜 에테르) 에폭시 당량: 189	Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.
Araldite® DY3601	폴리프로필렌 글리콜 글리시딜 에테르 PO 단위: 11-12 에폭시 당량: 385-405	Huntsman Corporation
Cardura® E10P	글리시딜 네오테카노에이트 반응성 가소화제 에폭시 당량: 248	Hexion Specialty Chemicals Inc.
<코어-셸 고무>		
KaneAce® B-564	폴리부타다이엔- 폴리(메틸 메타크릴레이트) 코어-셸 고무 입자	Kaneka Corp.
<충전제>		
M. QUARTZ Y74	실리카 충전제	Marukama Ltd.
Shieldex® AC3	Ca 이온-개질된 실리카 겔 부식방지성 충전제	Grace Davison
<유동화 개질제>		
CAB-O-SIL® TS720	소수성 건식 실리카	Cabot Corporation
Aerosil® RX-200	소수성 건식 실리카 (트라이메틸실릴기-개질된) 평균 입자 크기: 12 nm	Nippon Aerosil Co., Ltd.
<경화제>		
Amicure® CG-1200	다이시안다이아미드	Air products
Omicure® U-52	4,4'-메틸렌-비스(페닐다이메틸 우레아)	CVC Specialty Chemicals Inc.
Fujicure® FXR-1020	개질된 폴리아민 잠재성 경화제	T&K TOKA Corp.
Fujicure® FXR-1081	개질된 폴리아민 잠재성 경화제	T&K TOKA Corp.
Aradur® 2844	N-(2-메틸페닐)-이미드다이카본이미드 다이아미드	Huntsman Corporation
Curezol® 2MA-OK	2,4-다이아미노-6-[2'-메틸 이미다졸릴-(1')]- 에틸-5-트라이아진 아이소시아누르산 부가물	Shikoku Chemicals Corp.
Curezol® 2PHZ-PW	2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸 이미다졸	Shikoku Chemicals Corp.

[0044]

[0045] [표 1-2]

(표 1의 연속)

상표명	설명	공급업체
<열팽창성 미세입자>		
F-36LVD	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 13-19 μm 팽창 개시 온도: 75-85℃ 최대 팽창 온도: 110-120℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
F-36D	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 10-16 μm 팽창 개시 온도: 70-80℃ 최대 팽창 온도: 110-120℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
F-48D	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 9-15 μm 팽창 개시 온도: 90-100℃ 최대 팽창 온도: 125-135℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
F-100MD	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 17-23 μm 팽창 개시 온도: 115-125℃ 최대 팽창 온도: 155-165℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
FN-100SD	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 10-20 μm 팽창 개시 온도: 125-135℃ 최대 팽창 온도: 150-160℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
FN-105D	폴리아크릴로니트릴계 셀 평균 입자 크기: 35-45 μm 팽창 개시 온도: 120-135℃ 최대 팽창 온도: 175-185℃	Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.
<기타>		
Preton® R303-PX2	윤활 방청제(Lubricating anti-rust agent)	Sugimura Chemical Industrial Co., Ltd.

[0046]

[0047]

열경화성 접착제를 표 2에 나타난 조제에 따라 하기와 같이 제조하였다. 먼저, KaneAce® B-564 (코어-셀 고무)를 입구가 넓은 플라스크 내에서 YD128 및 Araldite® DY3601 또는 Cardura® E10P (에폭시 수지) 중 하나와 혼합하고, 이를 오븐 내에 위치시키고 95℃로 가열하였다. 입구가 넓은 플라스크의 내용물을 95℃에서 혼합기 내에서 혼합하여 균질한 분산액을 제조하였다. 분산액을 실온으로 냉각시킨 후, CAB-O-SIL® TS720 또는 Aerosil® RX-200 (유동학 개질제) 외에 표 2에 나타난 나머지 성분을 혼합기 내에 첨가하고 교반하였다. 분산액이 균질한 조도(consistency)에 도달한 후, CAB-O-SIL® TS720 또는 Aerosil® RX-200(유동학 개질제)을 첨가하고 분산액을 다시 교반하였다. 그 후, 분산액을 진공에서 30분 동안 탈기하여 열경화성 접착제를 수득하였다. 수득된 열경화성 접착제를 하기 성능 평가 시험을 수행하는데 사용하였다.

[0048]

[표 2-1]

[0049]

[표 2]

	작업 실시에 1	작업 실시에 2	작업 실시에 3	작업 실시에 4	작업 실시에 5	작업 실시에 6	작업 실시에 7	작업 실시에 8	작업 실시에 9
YD128	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Araldite DY3601	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cardura E10P	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
KaneAce B-564	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M. QUARTZ Y74	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Shieldex AC3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CAB-O-SIL TS720	0.3	0	0	0.3	0.3	0	0	0	0
Aerosil RX-200	0	0.3	0.3	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
Amicure CG-1200	0	0	0	0	0	0	0	1.0	1.0
Omiculture U-52	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1
Fujicure FXR-1020	1.0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	0	0
Fujicure FXR-1081	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aradur 2844	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Curezol 2MA-OK	0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	0
Curezol 2PHZ-PW	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F-36LVD	0.43	0	0	0.26	0.86	0	0	0	0
F-36D	0	0.43	0	0	0	0	0.86	2.0	0
F-48D	0	0	1.29	0	0	0.86	0	0	3.0
F-100MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FN-100SD	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FN-105D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
합계	26.3	26.3	27.2	26.2	26.8	26.8	26.8	28.0	29.0

[0050]

[표 2-2]

("비교 실시예" = 비교예)

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	비교 실시예 4	비교 실시예 5	비교 실시예 6	비교 실시예 7	비교 실시예 8	비교 실시예 9	비교 실시예 10	비교 실시예 11	비교 실시예 12
YD128	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	7.5	7.5	5.0	7.5	7.5	7.5	7.5
Araldite DY3601	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	0	5.0	0	0	0	0
Cardura E10P	0	0	0	0	0	2.5	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5
KaneAce B- 564	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M. QUARTZ Y74	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	12.0	12.0	14.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Shieldex AC3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CAB-O-SIL TS720	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0
Aerosil RX- 200	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
Amicure CG- 1200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
Omicure U-52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
Fujicure FXR- 1020	1.0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0
Fujicure FXR- 1081	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aradur 2844	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Curezol 2MA- OK	0	0	0	1.0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
Curezol 2PHZ-PW	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0
F-36LVD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F-36D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F-48D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F-100MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0.86	0	1.72	0
FN-100SD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.86	0	0
FN-105D	0	0	0	0	0	0	0	2.8	0	0	0	1.0
합계	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	25.9	25.9	30.7	26.8	26.8	27.6	27.0

성능 평가 시험

본 개시내용의 열경화성 접착제의 성능을 하기 방법에 따라 평가하였다.

1. 패널 뒤틀림 및 접착제 층 균일성

100 mm 간격으로 떨어져 있는 두 개의 너트/볼트 체결 구멍을 갖는 알루미늄 (A1) 시험 패널 (A6061P-T6; Nippon Light Metal Co., Ltd.; 두께 1.0 mm × 폭 25 mm × 길이 150 mm) 및 두 개의 유사한 구멍을 갖는 아연도금합금강 (GA) 시험 패널 (JFE Steel Corp.; 두께 0.8 mm × 폭 25 mm × 길이 150 mm)을 메틸 에틸 케톤 (MEK)을 사용하여 닦고, 그 후 Preton® R303-PX2 내에 담그고, 방청 처리로서 수직 위치에서 24 시간 동안 정치시켰다. 열경화성 접착제를 실험용 수저(spatula)를 사용하여 A1 시험 패널에 적용하여 접착제 층을 형성하고, 그 후 GA 시험 패널을 접착제 층 상에 배치하고, A1 시험 패널 및 GA 시험 패널을 너트와 볼트를 사용하여 두 위치에서 제자리에 고정시켰다. 본 실시 양태에서, 별도의 스페이서를 접착제 층에 사용하지 않았으며; 따라서, 접착제 층의 두께는 0.1 mm 이었다 (첨가된 충전제의 최대 입자 크기에 해당).

상기 설명된 것과 같이 제조된 시험편을 "신속 베이킹 (fast bake)" 및 "느린 베이킹 (slow bake)" 조건 하에서 오븐 내에서 가열하였다. "신속 베이킹" 가열에서는, 시험편을 25분에 걸쳐 6.4℃/분의 속도로 30℃에서 190℃로 가열하고, 그 후 190℃에서 15분 동안 유지 후 냉각시켰다. "느린 베이킹" 가열에서는, 시험편을 10분에 걸쳐 30℃에서 70℃로 가열하고, 10분 동안 75 내지 78℃에서 유지하고, 20분에 걸쳐 5.4℃/분의 속도로 185℃로 가열하고, 185℃에서 10분 동안 유지하고, 냉각시켰다. 이들 두 가열 방법은 모두 자동차 제조에서 사용되는 전착 건조 조건 (온도 프로파일)을 따라 만든 것이다. 접착제 층을 경화한 후, A1 시험 패널 및 GA 시험 패널 사이의 최대 간극을 각 시험편에 대해 측정하였다. 최대 간극은 두 개의 너트/볼트 체결 사이의 대략 중간쯤에서 관찰되었다. GA 시험 패널을 그 후 A1 시험 패널과 떼어내고, 접착제 층의 균일성을 시각적으로 관찰하고, 다음 세 등급 중 하나에 따라 평가하였다: A는 시험 패널들 간의 간극이 완전히 충전되어, 그 사이에 공간이 없음을 나타내고; B는 허용가능한 한계 내에서 부분적으로 충전되지 않은 부분들의 존재를 나타내고; 그리고 C는 사용불가능한 제품을 나타낸다.

2. 오버랩 전단(OLS: overlap shear) 시험

알루미늄(A1) 시험 패널 (A6061P-T6; Nippon Light Metal Co., Ltd.; 두께 1.0 mm × 폭 25 mm × 길이 150

mm)의 팁(tip) (끝에서 10 mm)을 메틸 에틸 케톤 (MEK)을 사용하여 닦고, Preton® R303-PX2 내에 담그고, 방청 처리로서 수직 위치에서 24시간 동안 정치시켰다. 열경화성 접착제를 실험용 수저를 사용하여 A1 시험 패널에 적용하여 접착제 층을 형성하고, Preton® R303-PX2를 사용하여 방청 처리시킨 별도의 A1 시험 패널을 접착제 층에 10 mm 중첩시켜 위치시키고, 클립을 사용하여 제자리에 고정시켰다. 본 실시 양태에서, 별도의 스페이서를 접착제 층에 사용하지 않았으며; 따라서, 접착제 층의 두께는 0.1 mm 이었다 (첨가된 충전제의 최대 입자 크기에 해당). 상기 설명된 것과 같이 제조된 시험편을 "신속 베이킹" 및 "느린 베이킹" 조건 하에서 오븐 내에서 가열하였다. 접착제가 경화된 후, 텐실론(Tensilon) 시험 장치를 사용하여 인장 모드에서 5 mm/분의 크로스헤드(crosshead) 속도로 시험을 수행하였다.

3. T-필 (peel) 시험

알루미늄 (Al) 시험 패널 (A6061P-T6; Nippon Light Metal Co., Ltd.; 두께 1.0 mm × 폭 25 mm × 길이 150 mm)을 메틸 에틸 케톤 (MEK)을 사용하여 닦고, Preton® R303-PX2 내에 담그고, 방청 처리로서 수직 위치에서 24시간 동안 정치시켰다. 열경화성 접착제를 실험용 수저를 사용하여 A1 시험 패널에 적용하여 접착제 층을 형성하고, Preton® R303-PX2를 사용하여 방청 처리시킨 별도의 A1 시험 패널을 접착제 층 위에 위치시키고, 클립을 사용하여 제자리에 고정시켰다. 본 실시 양태에서, 별도의 스페이서를 접착제 층에 사용하지 않았으며; 따라서, 접착제 층의 두께는 0.1 mm 이었다 (첨가된 충전제의 최대 입자 크기에 해당). 상기 설명된 것과 같이 제조된 시험편을 "신속 베이킹" 및 "느린 베이킹" 조건 하에서 오븐 내에서 가열하였다. 접착제가 경화된 후, 텐실론 시험 장치를 사용하여 T-필 모드에서 200 mm/분의 필 속도로 시험을 수행하였다.

4. DSC (시차 주사 열량계)

대략 2 내지 10 mg의 열경화성 접착제 시편을 알루미늄 팬 내로 도입시키고, Perkin Elmer Pyris 1 시차 주사 열량계를 사용하여 분석하여 열 생성 개시 온도 및 최대 열 생성 온도를 측정하였다.

시험 결과를 표 3에 요약하였다.

[표 3-1]

[표 3]

	작업 실시예 1	작업 실시예 2	작업 실시예 3	작업 실시예 4	작업 실시예 5	작업 실시예 6	작업 실시예 7	작업 실시예 8	작업 실시예 9
신속 베이킹									
최대 간극(mm)	0.4	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5	0.7	0.7	0.7
접착제 후-경화 (post curing)에 의한 간극의 충전	A	A	A	B	A	A	A	A	A
OLS [MPa]	14.1 (CF)	9.5 (CF)	12.0 (CF)	21.0 (CF)	14.0 (CF)	7.9 (CF)	10.1 (CF)	13.2 (CF)	15.4 (CF)
T 필[N/25 mm]	32.8 (CF)	21.8 (CF)	33.6 (CF)	47.1 (CF)	41.4 (CF)	21.3 (CF)	29.0 (CF)	13.1 (CF)	25.3 (CF)
느린 베이킹									
최대 간극[mm]	0.3	0.4	0.7		0.6	0.6	0.9	1.0	0.9
접착제 후-경화에 의한 간극의 충전	A	A	A		C	C	C	C	C
OLS [MPa] ^{*)}	14.0 (CF)	9.0 (CF)	10.9 (CF)		12.8 (CF)	8.3 (CF)	9.5 (CF)	10.8 (CF)	11.3 (CF)
T 필[N/25 mm]	52.7 (CF)	27.4 (CF)	40.2 (CF)		29.4 (CF)	20.3 (CF)	21.9 (CF)	22.8 (CF)	18.4 (CF)
DSC									
열 생성 개시 온도 (°C)	100	100	149	100	146	100	148	155	155
최대 열 생성 온도 (°C)	125	124	152	130	150	119	152	179	176

*) 표에서, CF는 융집성 실패를 의미하며, TCF는 박락 실패를 의미한다.

[0068]

[표 3-2]

(표 3) ("비교 실시예" = 비교예)

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	비교 실시예 4	비교 실시예 5	비교 실시예 6	비교 실시예 7	비교 실시예 8	비교 실시예 9	비교 실시예 10	비교 실시예 11	비교 실시예 12
신속 베이크												
최대 간극(mm)	0.4	0.4	0.8	0.6	0.8	0.4	0.5	1.5	0.62	0.9	0.9	1.1
접착제 후-경화에 의한 간극의 충전	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
OLS [MPa]												
T 필 (N/25 mm)												
느린 베이크												
최대 간극(mm)												
접착제 후-경화에 의한 간극의 충전												
OLS [MPa] ^{*)}												
T 필 (N/25 mm)												
DSC												
열 생성 개시 온도 (℃)	96	94	133	150	176	97	147	152	149	148	147	156
최대 열 생성 온도 (℃)	121	117	169	155	179	123	151	156	151	151	151	171

*) 표에서, CF는 응집성 실패를 의미하며, TCF는 막막 응집성 실패를 의미한다.

[0069]