

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2017-0018912

(43) 공개일자

2017년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 163/00 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 163/00 (2013.01)

C08G 59/5026 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2017-7000950

(22) 출원일자(국제)

2015년06월17일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2017년01월12일

(86) 국제출원번호

PCT/US2015/036189

(87) 국제공개번호

WO 2015/195775

국제공개일자

2015년12월23일

(30) 우선권주장

14172755.2

2014년06월17일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박

스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

엘지미아비 소하이브

독일 데-41453 노이스 카를-슈르츠-스트라쎄 1

(74) 대리인

양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 금속 경화 에폭시 접착제 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 경화성 조성물에 관한 것으로, 이는

- a) 에폭시 수지;
- b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제;
- c) 3 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매;
- d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드; 및
- e) 선택적으로, 충전제 재료를 포함한다.

본 발명의 조성물은 구조용 조립체에서의 사용을 위해, 특히 샌드위치 구조에서의 포팅(potting) 및 충전 작업을 위해 특히 적합하다. 또한, 본 발명은 그러한 에폭시 수지계 경화성 조성물을 사용하는 복합 조립체 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 59/687* (2013.01)

*C09J 11/04* (2013.01)

*C09J 11/06* (2013.01)

*C09J 2201/622* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 에폭시 수지;
- b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제;
- c) 3 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매;
- d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드; 및
- e) 선택적으로, 충전제 재료를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 3.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 4.5 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 5.5 중량% 이상 또는 심지어 6 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 15 중량% 미만, 12 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 심지어 8 중량% 미만의 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 리튬 트라이플레이트, 란탄 트라이플레이트 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트 및 마그네슘 트라이플레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 지환족 아민은 1,4-다이아미노사이클로헥산; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 1,3-다이아미노사이클로펜탄; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실설폰; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-1,3; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-2,2; 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸 사이클로헥실 아민 (아이소포론 다이아민); 아미노메틸 트라이사이클로데칸; 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23°C에서 측정할 경우 90분 미만, 80분 미만, 70분 미만, 60분 미만 또는 심지어 50분 미만의, 쇼어 D  $\geq$  50에 도달하는 시간을 제공하는 경화성 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 23°C의 온도 및 5 bar의 압력에서 60초 동안 4.0 mm 직경의 원형 구

명(aperture)을 통해 압출되는 경우, 압출 속도가 20 g/min 이상, 30 g/min 이상, 40 g/min 이상, 50 g/min 이상 또는 심지어 60 g/min 이상인 경화성 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 측정할 경우 23℃에서의 압축 강도가 30 MPa 이상, 40 MPa 이상 또는 심지어 50 MPa 이상인 경화성 조성물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

- a) 에폭시 수지 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제 10 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- c) 금속 트라이플레이트 촉매 3 내지 8 중량%, 4 내지 7 중량% 또는 심지어 4 내지 6 중량%;
- d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드 0.1 내지 5 중량%, 0.2 내지 4 중량%, 0.3 내지 4 중량% 또는 심지어 0.2 내지 2 중량%; 및
- e) 선택적으로, 바람직하게는 증공 입자를 포함하는 충전제 재료 1 내지 50 중량%, 2 내지 40 중량%, 3 내지 30 중량% 또는 심지어 5 내지 20 중량%

를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 12

샌드위치 구조에서의 보이드(void) 충전 방법으로서,

- a) 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물을 제공하는 단계;
  - b) 샌드위치 구조에 포함된 보이드의 적어도 일부를 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및
  - c) 경화성 조성물이 경화되게 하는 단계
- 를 포함하는 보이드 충전 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 샌드위치 구조는 허니콤 구조를 포함하는 보이드 충전 방법.

#### 청구항 14

산업 응용에 있어서의, 특히 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에서 제조 및 수리 작업에 있어서의 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물의 용도.

#### 청구항 15

샌드위치 구조, 특히 하드웨어(hardware)가 바람직하게는 인서트(insert) 내로 삽입된 허니콤 구조에서 인서트를 포팅(potting)하는 데 있어서의 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물의 용도.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 일반적으로 에폭시 수지계 경화성 조성물, 더 구체적으로 에폭시 수지계 경화성 접착제 조성물 분야에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 구조용 조립체에서의 사용을 위해, 특히 샌드위치 구조에서의 포팅(potting) 및 충전 작업을 위해 특히 적합하다. 또한, 본 발명은 그러한 에폭시 수지계 경화성 조성물을 사용하는 복합 조립체 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 구조용 접착제는 기계식 체결구(mechanical fastener)에 견줄만한 기계적 강도를 갖는 재료들을 접합시킬 수 있는 접착제 조성물이다. 이들은 통상적인 결합 기법, 예를 들어 용접, 납땜, 또는 기계식 체결구, 예컨대 너트 및 볼트, 나사 및 리벳을 대체하거나 증대시키기 위해 사용될 수 있다. 특히, 운송 및 건설 산업에서, 구조용 접착제는 기계식 체결구의 경량 지지체를 제공하거나 심지어는 그 대안을 제공할 수 있다.
- [0003] 에폭시 수지계 조성물은 오래 전부터 그의 우수한 접착제 특성 및 기계적 특성에 대하여 알려져 왔고, 다양한 응용에서 접합체로서 광범위하게 사용되어 왔다. 이들 조성물 중 다수는 잠재적 경화제 (예를 들어, 다이시안 다이아미드, 무수물 또는 방향족 아민, 예를 들어 다이아미노다이페닐 설펜)를 함유하며, 접착제 조성물의 경화를 위하여 고온을 필요로 한다. 그러한 접착제 시스템은 "1-성분 시스템"으로 지칭된다. 반응성이 더 큰 경화제를 갖는 다른 에폭시 접착제 제형은 더 낮은 온도에서 경화될 수 있다. 그러한 시스템은 "2-성분 시스템"으로 지칭되며, 그 이유는 적어도 대다수의 에폭시 수지가 조기 가교결합을 피하기 위하여 경화제로부터 분리되어 유지되기 때문이다. 상기 2개의 부분은 접착제의 도포 시에 조합되어 경화 반응을 개시한다.
- [0004] 샌드위치 구조 패널, 특히 소위 "허니콤 패널"(honeycomb panel)은 항공기 실내 내부에서의 격벽(bulkhead), 저장 구획 바닥재(flooring) 및 기타 응용에 빈번하게 사용된다. 허니콤 패널에 대한 다른 응용은 다음과 같다: 항공기 비행 조종 장치 표면; 운송가능한 군용 대피처(transportable military shelter); 다양한 지상 지원 장비; 및 전자장치용 캐비닛류(electronics cabinetry). 허니콤 패널은, 그의 높은 강도 대 중량 비로 인해 그리고 이들은 항공기 실내에 필요한 구성을 충족시키도록 용이하게 제작될 수 있기 때문에, 전형적으로 바람직하다. 허니콤 패널의 사용과 관련된 한 가지 문제점은 이들 패널에 장치를 부착하는 것이다. 허니콤 패널의 내부 코어는 많은 양의 개방된 공기 공간을 갖는 다공성 재료(cellular material)로 일반적으로 구성되므로, 패널 내의 개구 내로 나사결합된(threaded) 나사 또는 볼트는 많은 인발 저항력(pullout resistance)을 얻지 못한다. 이러한 이유로, 허니콤 패널에 대한 볼트와 같이 나사결합된 부재의 부착을 위한 수단을 제공하는 표준 기법은 다양한 유형의 인서트(insert)의 사용을 채택하였다. 허니콤 패널에 사용되는 인서트의 예는 예컨대 미국 특허 제3,271,498호 (로에(Rohe) 등) 및 미국 특허 제3,282,015호 (로에 등)에 기재되어 있다.
- [0005] 예를 들어 미국 특허 제4,941,785호 (비튼(Witten))에 기재된 바와 같이, 에폭시 접착제는 전형적으로 인서트와 함께 사용되어, 일단 에폭시 접착제가 경화되면 패널 내에 인서트 요소를 고정되게 장착한다. 일반적으로, 구조용 에폭시 접착제의 접합 강도는 조성물이 적절하게 도포된 후 계속 잘 형성되는데, 때로는 접착제 조성물이 그의 극한 강도(ultimate strength)에 도달하는 데 수시간 또는 심지어 수일을 필요로 한다. 따라서, 일반적으로 접착제 산업에서, 특히 항공기 실내 내부의 구조용 조립체 응용을 위해서, 증가된 생산 속도 및 더 빠른 접합 작업을 전형적으로 가능하게 하는 급속 경화 제품에 대한 강한 요구가 존재한다.
- [0006] 항공우주 실내 산업에서, 폴리우레탄계 조성물은 높은 경화 속도로 인하여 내부 패널에서의 인서트 포팅 작업에 전형적으로 사용된다. 그러나, 계속적인 개발과 증가되는 엄격한 규제 요건에 의해, 이러한 공지된 폴리우레탄계 조성물은 열등한 난연 특성으로 인하여 그리고 독성 분류로 인하여 부적합하게 되었다.
- [0007] 본 기술 분야에 공지된 폴리우레탄계 접착제 조성물과 관련된 기술적 이점과 경합하지 않으면서, 구조용 조립체 응용에 사용하기 적합하고 공지된 조성물을 유리하게 대체할 수 있는 급속 경화 에폭시 수지계 경화성 조성물에 대한 강한 요구가 여전히 존재한다.
- [0008] 본 발명의 구조용 접착제 및 방법의 다른 이점은 하기의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

## 발명의 내용

- [0009] 일 태양에 따르면, 본 발명은 경화성 조성물에 관한 것으로, 이는
- [0010] a) 에폭시 수지;
- [0011] b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제;
- [0012] c) 3 중량% 이상의 금속 트라이플레이트(triflate) 촉매;
- [0013] d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드; 및
- [0014] e) 선택적으로, 충전제 재료를 포함한다.
- [0015] 다른 태양에 있어서, 본 발명은 보이드(void)가 구비된 샌드위치 구조를 포함하는 복합 조립체에 관한 것이며,

이때 보이드의 적어도 일부는 상기에 기재된 바와 같은 경화성 조성물로 충전된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 샌드위치 구조 내에 보이드를 충전하는 방법이 제공되는데, 이 방법은

[0017] a) 상기에 기재된 바와 같은 경화성 조성물을 제공하는 단계;

[0018] b) 샌드위치 구조에 포함된 보이드의 적어도 일부를 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및

[0019] c) 경화성 조성물이 경화되게 하는 단계를 포함한다.

[0020] 또 다른 태양에 있어서, 본 발명은 산업 응용으로, 특히 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에서의 제작 및 수리 작업용으로 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물의 용도에 관한 것이다. 또 다른 태양에 있어서, 본 발명은 샌드위치 구조, 특히 허니콤 구조 내에 인서트를 포팅하는 데 있어서의 상기 기재된 바와 같은 경화성 구조용 접착제 조성물의 용도에 관한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세하게 설명하기 전에, 본 발명은 그 적용에 있어서 하기 설명에서 기술된 구성요소의 배열 및 구조의 상세 내용에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태들이 가능하며 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 어법 및 용어는 설명을 위한 것으로, 제한으로서 여겨져서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. "~으로 구성되는"의 사용과는 반대로, "~을 구비하는", "~을 함유하는", "~을 포함하는", 또는 "~을 갖는" 및 그의 변형의 사용은 이후에 열거되는 항목 및 그의 등가물뿐만 아니라 부가적인 항목을 포괄하고자 하는 것이다. 단수 용어 ("a" 또는 "an")의 사용은 "하나 이상"을 포괄하고자 하는 것이다. 본 명세서에서 언급된 임의의 수치 범위는 그 범위의 하한치 내지 상한치의 모든 값을 포함하고자 하는 것이다 예를 들어, 1% 내지 50%의 농도 범위는 축약이고, 예를 들어, 2%, 40%, 10%, 30%, 1.5%, 3.9% 등과 같이 1% 내지 50%의 값을 명시적으로 개시하고자 하는 것이다.

[0022] 일 태양에 따르면, 본 발명은 경화성 조성물에 관한 것으로, 이는

[0023] a) 에폭시 수지;

[0024] b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제;

[0025] c) 3 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매;

[0026] d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드; 및

[0027] e) 선택적으로, 충전제 재료를 포함한다.

[0028] 본 발명의 맥락으로 보아, 놀랍게도, 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물은 실온에서 빠른 경화를 제공하는 한편 뛰어난 압출성을 유지하며, 이는 이 조성물이 구조용 조립체 응용에 사용하는 데에, 특히 샌드위치 구조, 특히 허니콤 구조에서의 포팅 및 충전 작업에 매우 적합하게 하는 것으로 밝혀졌다.

[0029] 특히, 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제 및 경화성 조성물 중량 기준으로 3 중량% 이상의 양의 (경화 가속제로서의) 금속 트라이플레이트 촉매의 구체적인 독특한 조합은, 빠른 경화, 전형적으로는 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정할 경우 90분 미만, 바람직하게는 60분 미만의, 쇼어(Shore) D  $\geq 50$ 에 도달하는 시간에 상응하는 경화 속도에 도달하는 것을 가능하게 하는 한편, 뛰어난 압출성, 전형적으로는 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정할 경우 20 g/min 이상의 압출 속도를 유지하는 것으로 밝혀졌다.

[0030] 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 지환족 아민 경화제에 의해 제공되는 저 점도 특징은 필요한 높은 경화 속도를 달성하면서 경화성 조성물의 뛰어난 압출성을 여전히 유지할 수 있도록 많은 양의 금속 트라이플레이트 경화 촉매의 사용을 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 아민계 경화제를 포함하는 에폭시 수지계 조성물의 경화를 가속시키기 위해 일반적으로 알려진 접근법은 경화 가속제로서 질산칼슘과 3차 아민의 조합을 사용하는 것에 있다. 이러한 알려진 가속제 시스템은, 높은 수준의 질산칼슘을 사용함으로써 부적당하게 높은 수준의 점도에 도달하게 되어 일부 수행 시에 생성되는 경화성 조성물이 비압출성이 될 정도로 생성되는 경화성 조성물의 압출성에 악 영향을 미칠 것이라는 이유로, 구조용 조립체 응용에서의 사용에, 특히 샌드위치 구조에서 포팅 및 충전 작업용으로 적합하지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0031] 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물은 구조용 조립체 응용에서, 특히 샌드위치 구조, 특히 허니콤 구조에 있

어서의 포팅 및 충전 작업에서 특정 용도를 찾을 수 있다. 게다가, 본 발명의 경화성 조성물은 다른 산업 응용에서, 특히 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에 있어서의 제조 및 수리 작업에서 적합한 용도를 추가로 찾을 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물은 내부 패널에서 인서트 포팅 작업을 위해 전형적으로 사용되고 허용되는 난연성 및 독성 요건을 충족시키기에 부적합한 통상적인 폴리우레탄계 조성물에 비해 경량이고 더 안전한 대안이다.

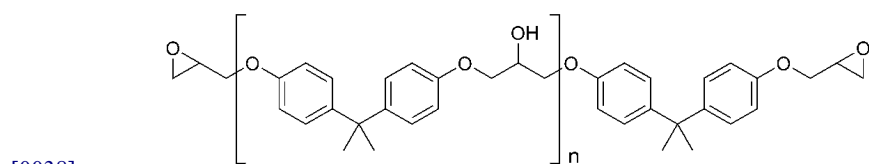
[0033] 본 발명과 관련하여, 용어 "고체" 또는 "액체"는 주변 조건 (23°C, 101 kPa)과 관련이 있다.

[0034] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭시-작용기를 갖는 중합체이다. 전형적으로 그러나 배타적이지는 않게, 상기 중합체는 에폭시-작용기를 갖는 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하지만, 에폭시 수지는 예를 들어 에폭시기를 함유하는 실리콘-기계의 중합체 또는 에폭시기로 개질되거나 코팅된 유기 중합체 입자 또는 에폭시기-함유 중합체로 개질되거나, 그 중에 분산되거나, 또는 그로 코팅된 입자를 또한 포함할 수 있다. 에폭시-작용기는 수지가 가교결합 반응을 수행하도록 한다. 에폭시 수지는 1개 이상, 1개 초과 또는 2개 이상의 평균 에폭시-작용기를 가질 수 있다.

[0035] 당업자에게 널리 알려진 임의의 에폭시 수지가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 에폭시 수지는 방향족, 지방족, 지환족 또는 그의 혼합물일 수 있다. 전형적인 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 에폭시 수지는 방향족이다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 글리시딜 또는 폴리글리시딜 에테르 유형의 모이어티(moiety)를 포함한다. 그러한 모이어티는 예를 들어 하이드록실 작용기 (예를 들어, 그러나, 폴리올을 포함하는 2가 또는 다가 페놀 또는 지방족 알코올로 한정되지 않음)와 에피클로로하이드린-작용기의 반응에 의해 얻어질 수 있다. 본 명세서에 언급되는 바와 같이, 2가 페놀은 페놀의 방향족 고리에 결합된 2개 이상의 하이드록시 기 ("방향족" 하이드록시 기로도 지칭됨)를 함유하는 페놀이거나, 또는 폴리페놀의 경우에는 2개 이상의 하이드록시 기가 방향족 고리에 결합된다. 이는 하이드록실 기가 폴리페놀의 동일한 고리 또는 폴리페놀의 각각의 상이한 고리에 결합될 수 있음을 의미한다. 그러므로, 용어 "2가 페놀"은 2개의 "방향족" 하이드록시 기를 함유하는 페놀 또는 폴리페놀로 제한되는 것이 아니라, 다가 페놀, 즉 2개 초과와 "방향족" 하이드록시 기를 갖는 화합물을 또한 포괄한다.

[0036] 유용한 2가 페놀의 예에는 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2-다이하이드록시-1,1-다이나프릴메탄, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필렌페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' 및 4,4' 이성질체를 포함하는, 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논 및 폴리페놀이 포함된다.

[0037] 바람직한 에폭시 수지는 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 이들의 조합 (예를 들지만 이로 한정되지 않음)과 같은 2가 또는 다가 페놀의 글리시딜 에테르 또는 폴리글리시딜 에테르를 함유하는 또는 그로 이루어진 에폭시 수지를 포함한다. 이들은 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 F로부터 유도되는 반복 단위를 하나 이상 함유한다. 그러한 에테르 또는 그러한 반복 단위는, 예를 들어 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 F의 글리시딜 에테르와 에피클로로하이드린을 중합하여 얻을 수 있다. 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르의 유형의 에폭시 수지는 하기 화학식 II에 의해 나타내어질 수 있으며, 여기서 n은 반복 단위를 표시한다 (n= 0인 경우에, 화학식 II는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르를 나타낸다):



[0039] 전형적으로, 에폭시 수지는 몇몇 수지의 블렌드이다. 따라서, 화학식 II에서 n은 블렌드의 평균 값을 나타낼 수 있고, 정수가 아닐 수 있으며 0.1 내지 2.5 (예를 들지만 이로 한정되지 않음)와 같은 값을 포함할 수 있다.

[0040] 상기의 방향족 에폭시 수지를 사용하는 대신에 또는 이에 부가하여, 전체적으로 수소화되거나 부분적으로 수소



화된 그의 유도체 (즉, 상응하는 지환족 화합물)가 또한 사용될 수 있다. 방향족 에폭시 수지를 사용하는 대신에 또는 이에 부가하여, 지방족, 예를 들어 비환형, 선형 또는 분지형 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다.

- [0041] 본 발명의 경화성 구조용 접착제 조성물의 특정 태양에서, 에폭시 수지는 2개 또는 3개의 상이한 에폭시 수지의 조합 또는 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 실온에서 액체이지만, 또한 고체 에폭시 수지 또는 수지 입자가 사용될 수도 있거나 또는 이는 용해된 형태로, 예를 들어 용매 또는 다른 액체 수지 중에 용해 또는 분산된 형태로 사용될 수도 있다. 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 구조용 접착제 조성물은 액체 및 고체 에폭시 수지들의 혼합물, 특히 액체와 고체 에폭시 수지의 혼합물을 포함한다.
- [0042] 전형적으로, 에폭시 수지는 액체이다. 에폭시 수지는, 예를 들어 다른 액체 수지 중에 분산되거나 용해된 형태로 사용되는 고체 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 주위 조건 (23°C, 1 bar)에서 액체이다. 전형적으로, 에폭시 수지는 ASTM D445에 따라 측정된 점도가 20°C에서 약 4 내지 약 10, 바람직하게는 약 4.5 내지 6.0 mPa.s일 수 있다.
- [0043] 바람직하게는, 본 발명에 따른 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 170 내지 200 (ASTM D 1652)이다.
- [0044] 에폭시 수지는 그들이 덜 인화성이 되도록 할로젠, 바람직하게는 브롬 원자를 함유할 수 있다.
- [0045] 적합하고 구매가능한 에폭시 수지의 예에는 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르 (예를 들어, 독일 로스바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Speciality Chemicals GmbH)로부터 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 830 또는 에폰 1001, 또는 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 D.E.R-331 또는 D.E.R-332로 입수가가능함); 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인크.(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 입수가가능한 에피클론(EPICLON) 830 또는 독일 슈탈바흐 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 D.E.R-354); 비스페놀 A와 비스페놀 F의 블렌드의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 미국 오하이오주 콜롬버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼스(Momentive Speciality Chemicals)로부터 입수가가능한 에피코테(EPIKOTE) 232)가 포함된다.
- [0046] 비스페놀을 기재로 하는 다른 에폭시 수지는 상표명 에필록스(EPILOX) (독일 로이나 소재의 로이나 에필록스 게엠베하(Leuna Epilox GmbH))로 구매가능하고; 난연성 에폭시 수지는 상표명 D.E.R 580 (다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지)으로 입수가가능하다.
- [0047] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%의 에폭시 수지를 포함한다.
- [0048] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 경화성 에폭시 수지를 경화시키기 위해 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제를 추가로 포함한다. 경화제는 하나 이상의 지환족 아민을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "지환족 아민"은 하나 이상의 지환족 기를 함유하는 아민을 지칭한다. 바람직하게는, 지환족 아민은 1차 아민이며, 하나 이상의 1차 아민 기 (예를 들어, -NH<sub>2</sub> 기)를 함유한다. 지환족 아민의 전형적인 예에는 1개 또는 2개의 사이클로헥실, 사이클로헥틸, 또는 사이클로헥틸 기, 또는 이들의 조합을 함유하는 1차 아민이 포함된다. 지환족 기는 전형적으로 아민 기에 대하여 알파- 또는 베타- 위치로 존재한다 (알파-위치는 아민에 직접 결합됨을 의미하고, 베타-위치는 알파-위치에 인접한 위치를 의미한다).
- [0049] 지환족 아민 경화제의 특정 예에는 1,4-다이아미노사이클로헥산; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 1,3-다이아미노사이클로헥탄; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실폴론; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-1,3; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-2,2; 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸 사이클로헥실 아민 (아이소포론 다이아민) 또는 아미노메틸 트라이사이클로데칸이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0050] 적합한 지환족 아민 경화제는 상표명 안카민(ANCA-MINE) 2264, 안카민 2280, 안카민 2286 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어프로덕트 앤드 케미칼 인크(Airproduct and Chemical Inc)), 또는 박소두르(BAXXODUR) EC 331 (독일 루드비히샤펜 소재의 바스프(BASF)), 또는 베르사민(VERSAMINE) C31 (독일 몬하임 소재의 코그니스(Cognis)), 또는 에피큐어(EPI-CURE) 3300 (미국 오하이오주 콜롬버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼스, 인크.)으로 구매가능하다. 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에서 사용하기 위한 지환족 아민 경화제는 베르사민 C31로 선택된다.
- [0051] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제를 10 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량% 포함한다.



전형적으로, 지환족 아민 대 에폭시 기의 비는 약 2:1 (약 10%의 편차를 가짐)이 되도록 선택된다. 이는 전형적으로 경화성 조성물이 이러한 변동 이내에서 2개의 에폭시 기당 1개의 아민 기를 함유함을 의미한다.

- [0052] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3 중량% 이상의 양으로 금속 트라이플레이트 촉매를 추가로 포함한다.
- [0053] 본 발명에서 사용하기에 적합한 금속 트라이플레이트 촉매는 당업자에 의해 용이하게 식별될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 예시적인 금속 트라이플레이트 촉매에는 트라이플레이트의 I족 금속, II족 금속 및 란타늄 양이온의 군으로부터 선택되는 것이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 일부 실행에서, I족 금속 양이온은 리튬이다. 일부 실행에서, II족 금속 양이온은 칼슘 또는 마그네슘이다.
- [0054] 본 발명에 따른 경화성 조성물의 바람직한 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 리튬 트라이플레이트, 란타늄 트라이플레이트 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직한 태양에서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트 및 마그네슘 트라이플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 특정 태양에서, 금속 트라이플레이트 촉매는 칼슘 트라이플레이트를 포함한다.
- [0055] 바람직한 태양에서, 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 3.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 4.5 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 5.5 중량% 이상 또는 심지어 6 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매를 포함한다.
- [0056] 특정 태양에 따르면, 본 발명의 경화성 조성물은 15 중량% 미만, 12 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 심지어 8 중량% 미만의 금속 트라이플레이트 촉매를 포함한다.
- [0057] 본 발명에 의해 제공되는 경화성 조성물은 선택적인 성분으로서 하나 이상의 지방산 폴리아미드를 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 지방산 폴리아미드는 본 발명에 비추어 당업자에 의해 용이하게 식별될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 지방산 폴리아미드는 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 155℃, 더 바람직하게는 약 120℃ 내지 약 140℃의 온도에서 용융된다. 지방산 폴리아미드는 이러한 온도에서 용점 또는 용융 범위를 가질 수 있다.
- [0058] 지방산 폴리아미드는 화학식 I에 따른 2개 이상의 말단 기를 함유한다:
- [0059]  $-NR^1-CO-R^2$
- [0060] 상기 식에서,  $R^1$ 은 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고, 바람직하게는  $R^1$ 은 H를 나타낸다.  $R^2$ 은 3 내지 27개의 탄소 원자, 바람직하게는 11 내지 23개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화, 바람직하게는 포화 알킬 사슬을 나타낸다. 사슬은 선형 또는 분지형 또는 환형일 수 있다. 바람직하게는, 사슬은 포화된다. 전형적으로, 지방산 폴리아미드는 바람직하게는 지방산 또는 지방산의 조합인 하기 화학식 III에 따른 카르복실산과 다이아민 또는 폴리아민의 1차 또는 2차 아민 기의 축합 반응으로부터 얻어질 수 있다:
- [0061]  $MOOC-R^2$
- [0062] 전형적으로, 카르복실산은 하기 화학식 III에 따른 카르복실산이고, 이때  $R^2$ 은 상기에 정의된 바와 같다. 바람직하게는, 카르복실산은 지방산 또는 지방산의 혼합물 또는 카르복실산의 혼합물이다. 카르복실산은 포화되거나 불포화될 수 있으며, 전형적으로 4 내지 28개의 탄소 원자, 바람직하게는 12 내지 24개의 탄소 원자를 함유한다. 유용한 카르복실산의 예에는 지방산, 예를 들어 포화 지방산이 포함된다. 포화 지방산의 예에는 헥산산, 노난산, 도데칸산, 테트라데칸산, 헥사데칸산, 및 옥타데칸산, 및 그들을 함유하는 혼합물이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 유용한 불포화 지방산의 예에는 리시놀레산 ((9Z,12R)-12-하이드록시옥타데크-9-엔산), 올레산 ((9Z)-옥타데크-9-엔산) 및 리놀레산 (시스, 시스-9,12-옥타데카다이엔산)이 포함된다. 지방산은 합성 기원일 수 있거나, 피마자유, 대두유, 톨유, 및 아마인유를 포함하는 식물유와 같은 천연 발생 기원일 수 있다. 예를 들어, 수소화된 피마자유와 같은, 부분적으로 수소화되거나 전체적으로 수소화된 식물유가 또한 사용될 수 있다.
- [0063] 지방산 폴리아미드의 제조에 유용한 다이아민 또는 폴리아민은 지방족, 지환족 또는 방향족 다이아민을 포함한다. 다이아민 또는 폴리아민은 전형적으로 2 내지 40개의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, 아민은 다이아

민이다. 유용한 다이아민의 예에는 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 1,3-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, p-자일렌 다이아민, 1,6-헥사메틸렌 다이아민, 2-메티렌타메틸렌 다이아민, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실아민), 2,2-다이-(4-사이클로헥실아민), 2,2-다이(4-사이클로헥실아민) 프로판, 폴리글리콜 다이아민, 아이소포론 다이아민, m-자일렌 다이아민, 사이클로헥산 비스(메틸아민), 비스-1,4-(2'-아미노에틸)벤젠, 9-아미노메틸스테아릴아민, 10-아미노에틸스테아릴아민, 1,3-다이-4-피페리딘 프로판, 1,10-다이아미노데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 1,18-다이아미노옥타데칸, 피페라진, N-아미노에틸피페라진 및 비스-(3-아미노프로필)피페라진이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.

[0064] 본 발명에 따른 경화성 조성물에서 선택적인 성분으로서 유용한 지방산 폴리아미드는 디스파르론(DISPARLON) 6100, 6200, 6500, 6600, 6650 또는 6700을 포함하는 상표명 디스파르론 (일본 소재의 쿠스모토 케미칼스 리미티드(Kusumoto Chemicals Ltd.)로부터 입수가가능함) 또는 루보티스(LUVOTIX) HT를 포함하는 루보티스 (독일 소재의 레만 앤드 보스 앤드 컴퍼니(Lehmann & Voss & Co.)로부터 입수가가능함)로 구매가능하다. 지방산 폴리아미드의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0065] 경화성 조성물에서 선택적으로 사용되는 지방산 폴리아미드의 중량 백분율은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.2 내지 4 중량%, 0.3 내지 4 중량% 또는 심지어 0.2 내지 2 중량%로 전형적으로 구성된다.

[0066] 지방산 폴리아미드는 바람직하게는 50℃ 내지 100℃의 온도에서 용융되는 탄화수소 오일 또는 탄화수소 고체와 조합될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 추가의 선택적인 성분으로서 하나 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 임의의 일반적으로 알려진 충전제가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 충전제는 본 발명에 비추어 당업자에 의해 용이하게 식별될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 충전제에는 활석, 콜 타르(coal tar), 카본 블랙, 텍스타일 섬유, 유리 섬유, 아라미드 펄프, 붕소 섬유, 탄소 섬유, 시트 실리카이트 또는 점토 (예컨대, 운모, 벤토나이트, 규회석, 카올린), 포스페이트, 실리카, 무기 또는 유기 미소구체 또는 비드, 중공 입자, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물을 포함하는 것들이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.

[0068] 일부 태양에서, 경화성 조성물의 기계적 강도는 충전제가 섬유가 아니고 입자인 경우 실온에서 개선될 수 있다. 특히, 충전제 입자는 비정질 실리카, 금속 입자 또는 분말, 알루미늄 수화물 또는 유리 미소구체로부터 유리하게 선택될 수 있다. 입자는 바람직하게는 구형 또는 사실상 구형인 입자일 수 있다. 충전제 입자는 입자 크기가 약 0.5 내지 약 500  $\mu\text{m}$ , 또는 약 1 내지 약 50  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 유리하게는, 대부분의 충전제 입자는 평균 입자 크기가 약 0.8 내지 약 100  $\mu\text{m}$  또는 약 5 내지 약 50  $\mu\text{m}$ 이다.

[0069] 일부 유리한 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 충전제 입자에는 실리카 입자, 특히 비정질 (비-중공) 실리카 입자, 중공 실리카 입자 (중공 유리 미소구체), 금속 입자 또는 알루미늄 수화물 입자가 포함된다. 상기 기재된 바와 같은 실리카 입자는 승온에서 경화성 조성물의 기계적 강도를 더욱 개선시킬 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 충전제 입자는 융합 실리카(fused silica)를 포함한다. 일부 태양에서, 경화성 조성물은, 예를 들어 융합 실리카 및 중공 유리 미소구체와 같은 비정질 실리카 입자를 함유할 수 있다. 일부 태양에서, 비정질 실리카 입자의 존재는 승온에서 경화성 조성물의 기계적 강도를 개선시킬 수 있다. 융합 실리카는 예컨대 상표명 민실(MINSIL)로 미국 미드웨이 소재의 민코 인크.(Minco Inc.)로부터 입수가가능하다. 중공 유리 미소구체는 상표명 마이크로버블즈(MICROBUBBLES)로 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가가능하다.

[0070] 본 발명에 따른 경화성 조성물의 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에서 사용하기 위한 충전제는 중공 입자 (이하, "경량 충전제"로도 지칭됨), 바람직하게는 중공 유리 입자의 군으로부터 선택될 수 있다. 경량 충전제는 전형적으로 조성물의 밀도를 감소시킬 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 조성물의 밀도를 감소시킬 수 있다는 것은 충전제가 충전제 없는 조성물보다 더 낮은 밀도를 가짐을 의미한다. 조성물의 밀도를 감소시킬 수 있는 충전제는 저밀도 무기 충전제 (즉, 밀도가 약 0.1 내지 약 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 충전제) 및 저밀도 유기 충전제 (즉, 밀도가 약 0.05 내지 약 0.40  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 충전제)와 같은 무기 및 유기 재료를 포함한다.

[0071] 유기 및 무기 충전제의 조합이 사용될 수 있으나, 무기 저밀도 충전제가 바람직하게는 유기 충전제보다 과량으로 사용된다. 바람직하게는, 경량 충전제 재료는, 예를 들어 중공 무기 입자 또는 유기 입자, 바람직하게는 무기 입자, 예를 들어 무기 미소구체와 같은 중공 입자로부터 선택된다. 입자의 중공 부분은 기체 또는 그 혼합물, 액체 또는 그 혼합물, 또는 하나 이상의 기체와 하나 이상의 액체의 혼합물에 의해 충전될 수 있거나, 또는

진공일 수 있다. 무기 미소구체는 예컨대 유리 또는 세라믹 (졸-겔 유도된 것을 포함함)을 포함하는 다양한 재료로부터 선택될 수 있다. 무기 입자는 전형적으로 산화규소, 산화알루미늄, 또는 그 조합을 함유한다.

[0072] 무기 입자는 자유 유동성 분말의 형태일 수 있다. 바람직하게는, 이들은 상대적으로 균질한 입자 크기를 갖는다. 평균 입자 크기는 전형적으로 500  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 1 내지 300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지 200  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 이다. 평균은 D50 값 (즉, 50 중량%의 입자가 상기 명시된 입자 크기를 가짐)으로 표시될 수 있다. D50 값은 체질(sieving)에 의해 결정될 수 있다. 무기 미소구체는 바람직하게는 0.5 g/cm<sup>3</sup> 미만, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.45 g/cm<sup>3</sup>, 특히 바람직하게는 0.12 내지 0.42 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타낸다.

[0073] 바람직한 중공 무기 미소구체에는, 예를 들어 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 글래스 버블즈(GLASS BUBBLES) D32 또는 K42HS 및 스카치라이트(SCOTCHLITE) D32/4500으로 구매가능한 유리 미소구체가 포함된다.

[0074] 본 발명에 제공된 조성물은 유기 미소구체를 또한 함유할 수 있다. 유기 미소구체는 중합체성 미소구체이다. 중합체성 미소구체는 유기 중합체, 즉 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 물질로 만들어진다. 적합한 중합체의 전형적인 예에는 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체, 비닐리덴 중합체 또는 공중합체, 폴리아세테이트 중합체 또는 공중합체, 폴리에스테르 중합체 또는 공중합체, 비닐리덴클로라이드/아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴레이트/아크릴로니트릴 공중합체 또는 그 조합이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.

[0075] 유기 미소구체의 평균 직경은 바람직하게는 15 내지 200  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 20 내지 180  $\mu\text{m}$ 이다. 전형적으로, 유기 미소구체의 밀도는 0.05 내지 0.40 g/cm<sup>3</sup>이다.

[0076] 저밀도 유기 충전제는 팽창되지 않은 유기 중공 미소구체 및 사전-팽창된 유기 중공 미소구체로부터 선택될 수 있다. 팽창되지 않은 유기 중공 미소구체는, 예를 들어 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 상표명 익스판셀(EXPANCEL)로 입수가 가능하다. 팽창되지 않은 유기 중공 미소구체는 때때로 팽창성 유기 마이크로벌룬(microballoon)으로도 지칭되며, 예로서 독일 함부르크 소재의 레만 앤드 보스로부터 상표명 마이크로펠(MICROPEARL)로도 구매가능하다. 사전-팽창된 유기 중공 미소구체는, 예를 들어 미국 코네티컷주 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation)으로부터 상표명 듀얼라이트(DUALITE)로 구매가능하다. 하나의 태양에서, 본 발명의 경화성 조성물은 상기 기재된 바와 같이 무기 입자와 유기 입자의 조합을 포함한다.

[0077] 바람직하게는, 경화성 조성물에서 사용하기 위한 충전제의 농도 및 성질은 경화성 조성물의 밀도가 0.9 g/cm<sup>3</sup> 미만, 0.8 g/cm<sup>3</sup> 미만 또는 심지어 약 0.4 내지 0.6 g/cm<sup>3</sup>로 구성되도록 선택된다.

[0078] 전형적인 태양에서, 본 발명의 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 2 내지 50 중량%, 2 내지 40 중량%, 3 내지 40 중량%, 3 내지 30 중량%, 5 내지 30 중량% 또는 심지어 5 내지 20 중량%의 충전제 재료를 포함한다.

[0079] 본 발명의 경화성 조성물은 광범위한 추가의 선택적인 성분 및 보조제(adjuvant)를 추가로 포함할 수 있으며, 이는 최적화된 성능을 달성하거나 조성물을 원하는 응용에 맞추도록 사용될 수 있다. 추가의 선택적인 성분은 또한 유동학적 특성을 추가로 조절하거나 조성물의 시각적 외관에 맞추도록 사용될 수 있다.

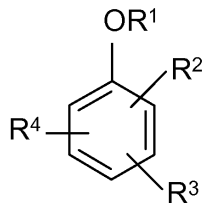
[0080] 본 발명에서 사용하기 위한 선택적인 성분은 상기 기재된 것 이외의 충전제, 요변화제, 반응성 희석제, 2차 경화제, 안료, 산화방지제, 점착 촉진제, 난연제, 습윤제, 부식 억제제 및 유동성 조절제, 강인화제(toughening agent), 처짐 방지제(anti-sagging agent), 분산 첨가제, 공기 방출제(air releasing agent), 침전 방지제(anti-settling agent), 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0081] 반응성 희석제는 조성물의 유동 특징을 제어하기 위해 첨가될 수 있다. 적합한 희석제는 하나 이상의 반응성 말단 부분을 가질 수 있으며, 바람직하게는 포화되거나 불포화된 지방족 환형 골격을 가질 수 있다. 바람직한 반응성 말단 부분은 글리시딜 에테르를 포함한다. 적합한 희석제의 예에는 일작용성의 포화 또는 불포화, 분지형 또는 비분지형, 환형 또는 개방-사슬 지방족 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 알코올의 글리시딜 에테르, 예컨대 부틸 글리시딜 에테르, 헥실 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 트라이메톡시실릴 글리시딜 에테르 등; 이작용성의 포화 또는 불포화, 분지형 또는 비분지형, 환형 또는 개방-사슬 지방족 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 알코올의 글리시딜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 글리시딜 에테르, 부탄다이올 글리시딜 에테르, 헥사다이올 글리시딜 에테르, 옥타다이올 글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올 다이글리시딜 에테르, 네오헨틸 글리콜 다이글리시딜 에테르 등; 삼작용성 또는 다작용성의, 포화 또는 불포화, 분지형 또는 비분지형, 환형 또는 개방-사슬 지방족 알코올의 글리시딜 에테르, 예컨대 에폭시드화 트라이메틸올프로판, 에폭시드화 펜타에리트룰, 또

는 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 소르비톨, 글리세롤 또는 트라이메틸올프로판이 포함된다.

[0082] 사이클로헥산 다이메탄올, 네오펜틸 글리콜, 및 트라이메틸올프로판의 다이글리시딜 또는 트라이글리시딜 에테르가 바람직하다. 구매가능한 반응성 희석제는, 예를 들어, 헥시온으로부터의 상표명 "리액티브 딜루언트 (Reactive Diluent) 107" 또는 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인크로부터의 "에포딜(Epodil) 757"이다. 반응성 희석제는 전체 경화성 조성물을 기준으로 15 중량% 이하, 전형적으로 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 8 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

[0083] 경화 속도를 증가시키기 위해 2차 경화제를 첨가할 수 있다. 유용한 2차 경화제에는 하기 화학식 IV의 구조를 갖는 것들을 비롯하여 이미다졸, 이미다졸 염, 이미다졸린 또는 방향족 3차 아민이 포함된다:



[0084]

[0085] 상기 식에서,

[0086]  $R^1$ 은 H 또는 알킬, 예컨대 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 메틸이고;  $R^2$ 는  $CHNR^5R^6$ 이고;

[0087]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 존재하거나 부재할 수 있고, 존재하는 경우  $R^3$  및  $R^4$ 는  $CHNR^5R^6$ 이고;  $R^5$  및  $R^6$ 은 서로 독립적으로 알킬, 바람직하게는  $CH_3$  또는  $CH_2CH_3$ 이다.

[0088] 유용한 2차 경화제의 예는 에어 프로덕츠 케미칼스 유럽 B.V.(Air Products Chemicals Europe B.V.)로부터 안 카민 K54로 구매가능한 트리스-2,4,6-(다이메틸 아미노 메틸)페놀이다.

[0089] 추가의 재료는 습윤제를 포함한다. 습윤제는 조성물의 혼합성 및 가공성을 개선시키고, 또한 조성물의 취급 특성을 향상시킬 수 있다. 성분들, 특히 충전제의 분산을 개선시키기 위해 습윤제를 첨가할 수 있다. 적합한 습윤제에는 장쇄 카르복실산, 장쇄 설폰산 및 인산 에스테르가 포함된다. 적합한 습윤제의 다른 예에는 티타네이트, 실란, 지르코네이트, 지르코알루미늄네이트가 포함된다. 바람직하게는, 습윤제는 혼합물로서 사용된다. 유용한 상업적 습윤제의 예에는, 예를 들어 실란(SILANE) Z-6040 (다우-코닝(DOW-Corning))으로 구매가능한 실란, 및 비와이케이 케미 게엠베하(BYK Chemie GmbH)로부터 구매가능한 인산 에스테르가 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 습윤제의 농도는 전형적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 6 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하이다.

[0090] 안료는 산화 제2철, 벽돌 가루(brick dust), 카본 블랙, 산화티타늄, 크로모프탈 블루(Chromophtal blue) 등을 포함하는 무기 또는 유기 안료를 포함할 수 있다. 2K (2 성분) 조성물의 경우에는 개별적인 반응성 성분에 상이한 안료를 첨가하여 (또는 하나의 성분에는 안료를 첨가하고 다른 하나에는 첨가하지 않을 수 있음) 성분의 균질한 혼합물의 제조를 가시적으로 결정하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0091] 강인화제는 경화된 에폭시 수지의 인성(toughness)을 증가시킬 수 있는 중합체이다. 인성은 경화된 조성물의 박리 강도에 의해 측정될 수 있다. 전형적인 강인화제에는 코어/셸 중합체, 부타다이엔-니트릴 고무 및 아크릴 성 중합체 및 공중합체가 포함된다.

[0092] 일부 태양에서, 강인화제는 코어/셸 중합체일 수 있다. 일부 다른 태양에서, 코어는 탄성중합체, 예를 들어 유리 전이 온도가 0°C 미만인 탄성중합체일 수 있다. 하나의 특정 태양에 따르면, 코어는 부타다이엔 중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 부타다이엔-스티렌 공중합체), 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 태양에서, 코어의 중합체 또는 공중합체는 가교결합될 수 있다. 일반적으로, 셸은 코어 상으로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함한다. 일부 태양에서, 셸 중합체는 높은 유리 전이 온도, 즉 26°C보다 큰 유리 전이 온도를 갖는다. 유리 전이 온도는 동적 기계적 열 분석(DMTA: dynamic mechanical thermo analysis)에 의해서 결정될 수 있다 (문헌[Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984]).

[0093] 예시적인 코어/셸 중합체 및 이의 제법은, 예를 들어 미국 특허 제4,778,851호에 기재되어 있다. 구매가능한 코어/셸 중합체에는, 예를 들어 미국 필라델피아주 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)로부터의



파랄로이드(PARALOID) EXL 2600, 및 벨기에 소재의 카네카(Kaneka)로부터의 카네 에이스(KANE ACE) MX120이 포함된다. 일부 태양에서, 코어/셸 중합체는 평균 입자 크기가 10 nm 이상, 예를 들어 150 nm 이상이다. 일부 다른 태양에서, 코어/셸 중합체는 평균 입자 크기가 1,000 nm 이하, 예를 들어 500 nm 이하이다.

- [0094] 일부 다른 태양에서, 코어/셸 중합체는, 존재하는 경우, 전체 조성물의 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 예를 들어 7 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 특정 태양에서, 코어/셸 중합체는 전체 조성물의 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 예를 들어 30 중량% 이하, 예를 들어 15 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0095] 본 발명과 관련하여, 본 명세서에 기재된 바와 같은 경화성 조성물은 경화 시에 넓은 온도 범위에 걸쳐 뛰어난 압축 강도, 예를 들어 23℃에서 50 MPa 이상 및 80℃에서 10 MPa 이상의 압축 강도를 갖는 경화된 조성물을 유리하게 생성시킨다는 것을 놀랍게도 발견하였다.
- [0096] 이러한 뛰어난 압축 강도는 중합체성 강인화제를 첨가하지 않고도 획득될 수 있다. 중합체성 강인화제의 첨가는 강인화제가 실온 및 저압 (즉, 23℃에서 약 4 내지 10 bar의 압력)에서 더 이상 압축될 수 없을 정도로 경화성 조성물의 점도를 전형적으로 증가시킬 수 있다. 중합체성 강인화제는 유기 (즉, 탄화수소계) 중합체로서 당 업계에 공지되어 있고, 이는 경화성 에폭시 조성물에 첨가되어 생성되는 경화된 조성물의 인성을 증가시킬 수 있다. 전형적으로, 중합체성 강인화제는, 에폭시-수지의 중량을 기준으로 0.1 중량%, 바람직하게는 0.5 중량%의 중량비로 첨가될 경우, 경화된 조성물의 인장 강도를 5% 초과만큼 증가시킬 수 있다. 중합체성 강인화제는 고체 또는 액체일 수 있다. 전형적으로, 고체 중합체성 강인화제는 블록 공중합체 또는 코어-셸 중합체, 예컨대 올레핀계 이중 결합을 갖는 단량체의 공중합체, 전형적으로 이중 결합이 헤테로 원자 또는 하나 이상의 다른 이중 결합과 직접 공액을 이루는 것이다. 이러한 단량체는 전형적으로 스티렌, 부타다이엔, 아크릴로니트릴 및 비닐 아세테이트를 포함하는 군으로부터 선택된다. 액체 중합체성 강인화제는 전형적으로 폴리우레탄 중합체, 니트릴 부타다이엔 중합체, 또는 폴리아크릴레이트 고무를 기재로 한다.
- [0097] 따라서, 전형적인 특정 태양에서, 본 발명에 따른 경화성 조성물에는 중합체성 강인화제가 부재한다.
- [0098] 특정 태양에서, 본 발명에 따른 경화성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0099] a) 에폭시 수지 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- [0100] b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제 10 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- [0101] c) 금속 트라이플레이트 촉매 3 내지 8 중량%, 4 내지 7 중량% 또는 심지어 4 내지 6 중량%;
- [0102] d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드 0.1 내지 5 중량%, 0.2 내지 4 중량%, 0.3 내지 4 중량% 또는 심지어 0.2 내지 2 중량%; 및
- [0103] e) 선택적으로, 바람직하게는 중공 입자를 포함하는 충전제 재료 1 내지 50 중량%, 2 내지 40 중량%, 3 내지 30 중량% 또는 심지어 5 내지 20 중량%.
- [0104] 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 경화성 조성물은 에폭시 수지를 포함하는 제1 성분 및 에폭시 경화제와 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하는 제2 성분 - 이들 성분은 서로 분리됨 - 을 포함하는 2 파트 조성물이다.
- [0105] 특정 태양에 따르면, 본 발명의 경화성 조성물은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정할 경우 90분 미만, 80분 미만, 70분 미만, 60분 미만 또는 심지어 50분 미만의, 쇼어 D  $\geq$  50에 도달하는 시간을 제공한다.
- [0106] 바람직한 태양에서, 본 발명에 따른 경화성 조성물은, 23℃의 온도 및 5 bar의 압력에서 4.0 mm 직경의 원형 구멍(aperture)을 통해 60초 동안 압출되는 경우, 압출 속도가 20 g/min 이상, 30 g/min 이상, 40 g/min 이상, 50 g/min 이상 또는 심지어 60 g/min 이상이다.
- [0107] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명에 따른 경화성 조성물은 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 측정할 경우 23℃에서의 압축 강도가 30 MPa 이상, 40 MPa 이상 또는 심지어 50 MPa 이상이다.
- [0108] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 샌드위치 구조에서의 보이드 충전 방법이 제공되는데, 본 방법은
- [0109] a) 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물을 제공하는 단계;

- [0110] b) 샌드위치 구조에 포함된 보이드의 적어도 일부를 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및
- [0111] c) 경화성 조성물이 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0112] 일반적으로 공지된 임의의 샌드위치 구조가 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 샌드위치 구조는 본 발명에 비추어 당업자에 의해 용이하게 식별될 수 있다.
- [0113] 본 발명에서 사용하기에 적합한 샌드위치 구조에는 허니콤 구조 (예컨대, 금속 - 알루미늄, 강; 노멕스(Nomex) - 수지 (에폭시, 페놀류 또는 폴리아미드)에 침지된 아라미드 섬유) 허니콤 구조), 개방 및 폐쇄-셀-구조화 폼 (예컨대, 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 또는 금속 폼), 팽창된 또는 압출된 폼 (예컨대, 중합체 - 폴리우레탄, 에폭시, 금속 - 알루미늄 폼), 선택틱(syntactic) 폼, 고체 코어 (예컨대, 목재 - 발사(balsa); 중합체 - 에폭시 코어) 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 코어 재료를 포함하는 것들이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0114] 본 발명에서 사용하기에 적합한 샌드위치 구조에는 FRP (섬유 강화 중합체(fibre reinforced polymer) - 열가소성 및 열경화성), 중합체, 목재, 아라미드 시트, 금속 (예컨대, 알루미늄, 티타늄, 강), 세라믹, 유리 또는 탄소 섬유-강화 열가소성 또는 열경화성 중합체 (예컨대, 불포화 폴리에스테르 또는 에폭시)의 라미네이트 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 스킨(skin) 재료를 포함하는 것들이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0115] 본 발명에서 사용하기에 특히 적합한 샌드위치 구조에는 허니콤 구조를 포함하는 것들이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0116] 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에서 사용하기 위한 샌드위치 구조는 허니콤 구조를 포함하고, 이는 바람직하게는 항공기의 실내에서 통상 사용되는 구조형 패널 형태이다.
- [0117] 또 다른 태양에서, 본 발명은 샌드위치 구조에서 인서트를 포팅하는 방법에 관한 것이며, 본 방법은
- [0118] a) 샌드위치 구조에서 인서트를 제공하는 단계;
- [0119] b) 선택적으로, 하드웨어(hardware)를 인서트 내로 삽입하는 단계;
- [0120] c) 적어도 부분적으로, 인서트를 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및
- [0121] d) 경화성 조성물이 인서트로 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0122] 본 발명에 따라 인서트를 포팅하는 방법의 바람직한 태양에 따르면, 샌드위치 구조는 허니콤 구조이다.
- [0123] 당업계에 일반적으로 공지된 임의의 하드웨어가 본 발명에서 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 하드웨어는 본 발명에 비추어 당업자에 의해 용이하게 식별될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 예시적인 하드웨어에는 기계식 체결구, 예컨대 볼트, 나사 및 이들의 임의의 조합이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0124] 특정 태양에서, 본 발명에서 사용하기 위한 하드웨어는 기계식 체결구, 특히 금속성 기계식 체결구의 군으로부터 선택된다.
- [0125] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 보이드가 구비된 샌드위치 구조를 포함하는 복합 조립체에 관한 것이며, 여기서 보이드의 적어도 일부는 상기 기재된 바와 같이 경화성 조성물로 충전된다. 바람직하게는, 샌드위치 구조는 허니콤 구조이다.
- [0126] 본 발명의 복합 조립체의 특정 태양에 따르면, 샌드위치 구조에는 인서트가 구비된다. 또 다른 특정 태양에 따르면, 하드웨어가 인서트 내로 삽입된다. 바람직한 태양에서, 하드웨어는 기계식 체결구, 특히 금속성 기계식 체결구의 군으로부터 선택된다.
- [0127] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 산업 응용에 대해 상기에 기재된 바와 같이 경화성 조성물 또는 복합 조립체의 용도에 관한 것이다. 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물 또는 복합 조립체는 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 특히 적합할 수 있다.
- [0128] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 샌드위치 구조, 특히 허니콤 구조에서 보이드를 충전하는 데 있어서의 상기에 기재된 바와 같은 경화성 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0129] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 샌드위치 구조, 특히 하드웨어가 바람직하게는 인서트 내로 삽입된 허니콤



구조에서 인서트를 포팅하는 데 있어서의 상기 기재된 바와 같은 경화성 조성물의 용도에 관한 것이다.

- [0130] 항목 1은 경화성 조성물로서, 이는
- [0131] a) 에폭시 수지;
- [0132] b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제;
- [0133] c) 3 중량% 이상의 금속 트라이플레이트 촉매;
- [0134] d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드; 및
- [0135] e) 선택적으로, 충전제 재료를 포함한다.
- [0136] 항목 2는, 금속 트라이플레이트 촉매를 3.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 4.5 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 5.5 중량% 이상 또는 심지어 6 중량% 이상 포함하는, 항목 1에 따른 경화성 조성물이다.
- [0137] 항목 3은, 금속 트라이플레이트 촉매를 15 중량% 미만, 12 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 심지어 8 중량% 미만 포함하는, 항목 1 또는 항목 2에 따른 경화성 조성물이다.
- [0138] 항목 4는, 금속 트라이플레이트 촉매가 칼슘 트라이플레이트, 마그네슘 트라이플레이트, 리튬 트라이플레이트, 란탄 트라이플레이트 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0139] 항목 5는, 금속 트라이플레이트 촉매가 칼슘 트라이플레이트 및 마그네슘 트라이플레이트 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0140] 항목 6은, 금속 트라이플레이트 촉매가 칼슘 트라이플레이트를 포함하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0141] 항목 7은, 방향족 에폭시 수지를 포함하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0142] 항목 8은, 방향족 에폭시 수지가 2가 페놀과 에피클로로하이드린의 중합에 의해 수득될 수 있는 반복 단위를 포함하는, 항목 7에 따른 경화성 조성물이다.
- [0143] 항목 9는, 지방산 폴리아미드가 100℃ 내지 145℃로 구성된 용점을 갖고 지방산 폴리아미드가 바람직하게는 하기 화학식 I에 따른 2개 이상의 말단 기를 포함하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다:
- [0144]  $\text{-NR}^a\text{-CO-R}^b$
- [0145] 상기 식에서,  $\text{R}^a$ 는 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고,  $\text{R}^b$ 는 3 내지 27개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 알킬 사슬을 나타낸다.
- [0146] 항목 10은, 충전제 재료가 중공 입자, 바람직하게는 중공 유리 입자를 포함하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0147] 항목 11은, 지환족 아민이 1,4-다이아미노사이클로헥산; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 1,3-다이아미노사이클로펜탄; 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실설폰; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-1,3; 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실-프로판-2,2; 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄; 3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸 사이클로헥실 아민 (아이소포론 다이아민); 아미노메틸 트라이사이클로데칸; 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0148] 항목 12는, 중합체성 강인화제가 부재하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0149] 항목 13은, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 23℃에서 측정할 경우 90분 미만, 80분 미만, 70분 미만, 60분 미만 또는 심지어 50분 미만의, 쇼어 D  $\geq$  50에 도달하는 시간을 제공하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0150] 항목 14는, 23℃의 온도 및 5 bar의 압력에서 4.0 mm 직경의 원형 구멍을 통해 60초 동안 압출되는 경우, 압출 속도가 20 g/min 이상, 30 g/min 이상, 40 g/min 이상, 50 g/min 이상 또는 심지어 60 g/min 이상인, 항목들 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물이다.
- [0151] 항목 15는, 실험 섹션에 기재된 시험 방법에 따라 측정할 경우 23℃에서의 압축 강도가 30 MPa 이상, 40 MPa 이

상 또는 심지어 50 MPa 이상인, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.

- [0152] 항목 16은, 에폭시 수지를 포함하는 제1 성분 및 에폭시 경화제와 금속 트라이플레이트 촉매를 포함하는 제2 성분 - 이들 성분은 서로 분리됨 - 을 포함하는 2 파트 조성물인, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0153] 항목 17은,
- [0154] a) 에폭시 수지 10 내지 70 중량%, 10 내지 60 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- [0155] b) 하나 이상의 지환족 아민을 포함하는 에폭시 경화제 10 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량% 또는 심지어 15 내지 30 중량%;
- [0156] c) 금속 트라이플레이트 촉매 3 내지 8 중량%, 4 내지 7 중량% 또는 심지어 4 내지 6 중량%;
- [0157] d) 선택적으로, 지방산 폴리아미드 0.1 내지 5 중량%, 0.2 내지 4 중량%, 0.3 내지 4 중량% 또는 심지어 0.2 내지 2 중량%; 및
- [0158] e) 선택적으로, 바람직하게는 증공 입자를 포함하는 충전제 재료 1 내지 50 중량%, 2 내지 40 중량%, 3 내지 30 중량% 또는 심지어 5 내지 20 중량%를 포함하는, 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물이다.
- [0159] 항목 18은 보이드가 구비된 샌드위치 구조를 포함하는 복합 조립체로서, 보이드의 적어도 일부는 임의의 전술한 항목에 따른 경화성 조성물로 충전된다.
- [0160] 항목 19는, 샌드위치 구조가 허니콤 구조를 포함하는, 항목 18에 따른 복합 조립체이다.
- [0161] 항목 20은, 샌드위치 구조에 인서트가 구비된, 항목 18 또는 항목 19 중 임의의 것에 따른 복합 조립체이다.
- [0162] 항목 21은, 하드웨어가 인서트 내로 삽입된, 항목 20에 따른 복합 조립체이다.
- [0163] 항목 22는, 하드웨어가 기계식 체결구, 특히 금속 기계식 체결구의 군으로부터 선택되는, 항목 21에 따른 복합 조립체이다.
- [0164] 항목 23은 샌드위치 구조에서의 보이드 충전 방법으로서, 이는
- [0165] a) 항목 1 내지 항목 17 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물을 제공하는 단계;
- [0166] b) 샌드위치 구조에 포함된 보이드의 적어도 일부를 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및
- [0167] c) 경화성 조성물이 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0168] 항목 24는, 샌드위치 구조가 허니콤 구조인, 항목 23에 따른 보이드 충전 방법이다.
- [0169] 항목 25는 샌드위치 구조에서 인서트를 포팅하는 방법으로서,
- [0170] a) 샌드위치 구조에서 인서트를 제공하는 단계;
- [0171] b) 선택적으로, 하드웨어를 인서트 내로 삽입하는 단계;
- [0172] c) 적어도 부분적으로, 인서트를 항목 1 내지 항목 17 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물로 충전하는 단계; 및
- [0173] d) 경화성 조성물이 인서트로 경화되게 하는 단계를 포함한다.
- [0174] 항목 26은, 샌드위치 구조가 허니콤 구조인, 항목 25에 따른 인서트 포팅 방법이다.
- [0175] 항목 27은, 하드웨어가 기계식 체결구, 특히 금속 기계식 체결구의 군으로부터 선택되는, 항목 25 또는 항목 26 중 임의의 것에 따른 샌드위치 구조에서의 인서트 포팅 방법이다.
- [0176] 항목 28은, 산업 응용에 있어서의, 특히 건설, 자동차, 항공기 또는 항공우주 산업에서의 제조 및 수리 작업에 있어서의 항목 1 내지 항목 17 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물의 용도이다.
- [0177] 항목 29는, 샌드위치 구조, 특히 허니콤 구조를 포함하는 샌드위치 구조에서 보이드를 충전하는 데 있어서의 항목 1 내지 항목 17 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물의 용도이다.
- [0178] 항목 30은, 샌드위치 구조, 특히 하드웨어가 바람직하게는 인서트로 삽입된 허니콤 구조에서 인서트를 포팅하는 데 있어서의 항목 1 내지 항목 17 중 임의의 것에 따른 경화성 조성물의 용도이다.

- [0179] **실시예**
- [0180] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시된다. 이들 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0181] **적용된 시험 방법:**
- [0182] **압축 강도**
- [0183] 경화 후에, 경화된 시편을 주형으로부터 꺼내고 ISO 604 절차에 따라 압축 시험을 행한다. 가열 챔버가 장착된 즈비크(Zwick) 모델 Z030 인장 시험기 (독일 울름 소재의 즈비크 게엠베하 운트 코 카게(Zwick GmbH & Co KG))를 사용하여, 시험 시편이 0.5 mm/min의 속도에서 25 mm 축을 따라 파괴될 때까지 압축한다.
- [0184] 실온 (23℃) 및 80℃ 둘 모두에서 압축 강도를 측정한다. 80℃에서 시험하기 전에 30분 이상 동안 가열된 장비에서 시험 시편을 미리 컨디셔닝한다. 각각의 에폭시 조성물에 대하여 3개 이상의 샘플을 측정하고, 그 결과를 평균하고 MPa 단위로 기록한다.
- [0185] **밀도**
- [0186] 경화 후에, 경화된 시편을 주형으로부터 꺼내고 그들의 정확한 치수를 기록한다. 각각의 샘플을 칭량하고, 밀도를 계산하고 cm<sup>3</sup>당 그램 단위로 기록한다.
- [0187] **압출 속도**
- [0188] 2K 조성물을 위한 200 ml 카트리지 (스위스 하그 소재의 술저 믹스팩 아게(Sulzer Mixpac AG))에 파트 B와 파트 A를 2:1의 부피비로 200 ml까지 수동으로 충전한다. 유형 MC 13-18 (스위스 하그 소재의 술저 믹스팩 아게로부터의 정적 2K 혼합기)의 혼합 노즐을 카트리지에 장착한다. 혼합 노즐은 직경 4.0 mm의 원형 출구 노즐을 갖는다. 공압식 분배 건(pneumatic dispensing gun)을 사용하여 생성물을 카트리지로부터 압출한다. 60초 동안 5 bar의 압력을 가하면서 압출된 양을 측정하여 압출 속도를 결정한다. 실온에서 측정을 행한다. 각각의 조성물을 3회 시험하고, 그 결과를 g/min 단위로 표시하며 이는 3개의 측정치로부터의 평균을 나타낸다.
- [0189] **쇼어 D  $\geq$  50에 도달하는 시간 (23℃에서 분)**
- [0190] 이중 팩(dual pack) 카트리지로부터의 압출 후에, 혼합된 조성물을 평면 기재 위에 놓고, 시간을 T<sub>0</sub>으로 설정한다. ISO 868R 시험 방법에 따라 매 15분마다 경도 (쇼어 D 단위로 표현됨)를 측정한다. 50 이상의 쇼어 D에 도달하는 시간을 일반 스톱워치(stopwatch)를 사용하여 기록한다. 각각의 조성물을 3회 시험하고, 그 결과를 분 단위로 표시하며 이는 3개의 측정치로부터의 평균을 나타낸다.
- [0191] **인화성 시험 F1**
- [0192] 절차[FAR 25.853 (a) Appendix F, Part 1 & AITM 2.002A]에 따라, 3 mm 두께의 경화된 에폭시 수지 상에서 수행된 수직 60분 불꽃 시험에 의해 인화성을 측정한다.
- [0193] **이용한 재료:**
- [0194] 안카민 K54: 트리스-2,4,6-다이메틸 아미노 메틸페놀 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.);
- [0195] 에포딜 757: 1,4-사이클로헥산 다이메탄올 다이글리시딜 에테르 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.);
- [0196] 글래스 버블즈 D32: 중공 유리 입자, 밀도 0.32 g/cc (미국 소재의 쓰리엠 컴퍼니);
- [0197] Z-6040: 에폭시 실란 (독일 소재의 다우 코닝).
- [0198] 에피코테 232: 비스페놀 A와 비스페놀 F 수지의 블렌드로 이루어진 저-중 점도 에폭시 수지 (리졸루션 어드밴스드 머티어리얼즈(Resolution advanced materials)).
- [0199] 디스퍼론(DISPERLON) 6500: 비반응성 폴리아미드 (미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)).
- [0200] 제파민(JEFFAMINE) D-230: 폴리에테르 다이아민 경화제 (헌츠만(Huntsman)).

- [0201] 베르사민 C31: 지환족 아민 경화제 (코그니스).
- [0202] TTD: 트라이옥사트라이데칸 다이아민 (바스프).
- [0203] 안카미드(ANCAMID) 910: 폴리아미도 아민 (에어 프로덕츠).
- [0204] 인투막스(INTUMAX) AC-2: 포스페이트계 무할로겐 난연성 팽창제 (브로드뷰 테크놀로지스 인크.(Broadview Technologies Inc.)).
- [0205] 엑솔리트(EXOLIT) EP 935D: 난연제 (클라리언트(Clarient)).
- [0206] BYK W9010: 인산 에스테르 (비와이케이 케미 게엠베하).
- [0207] 칼슘 트라이플레이트: 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수가능함.
- [0208] **2-파트 에폭시 조성물의 제조:**
- [0209] 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1 내지 비교예 C-6의 2-파트 에폭시 조성물을 실시예 1에 대해 요약된 바와 같은 일반적인 절차에 따라 제조한다.
- [0210] **파트 A1의 제조 (경화제)**
- [0211] 3000 rpm으로 고속 혼합기 (DAC 150 FVZ 스피드 혼합기, 독일 소재의 하우스쉴트 엔지니어링(Hauschild Engineering))를 사용하여, 칼슘 트라이플레이트를 베르사민 C31과 먼저 블렌딩함으로써 파트 A1을 제형화한다. 몇몇 유리 버블을 첨가하여 칼슘 트라이플레이트의 분산을 촉진한다. 어떠한 칼슘 트라이플레이트의 결정도 보이지 않을 때까지 혼합을 반복한다. 이어서, 안카민 K54를 첨가하고, 3000 rpm으로 1분 동안 이 혼합물을 혼합한다. 마지막 단계로서, 유리 버블의 잔여 부분을 2회 혼입하여 균질 페이스트가 되게 한다. 모든 원료를 첨가한 후, 혼합물을 탈기하고 이중 팩 카트리지의 제1 유닛에 충전한다. 실시예 2의 파트 A2 및 비교예 C-1 내지 비교예 C-6의 파트 A3 내지 파트 A8을 각각 표 1에 열거된 바와 같은 성분들을 이용하여 동일한 방식으로 제조한다.
- [0212] **파트 B의 제조:**
- [0213] 고속 혼합기 (DAC 150 FVZ 스피드 혼합기, 하우스쉴트 엔지니어링)를 사용하여 에피코테 232 및 디스퍼론 6500을 3000 rpm으로 1분 동안 혼합한다. 이어서, 이 혼합물을 60분 동안 90℃에서 공기 순환 오븐 내에 유지한다. 이 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. BYK W9010을 첨가하고, 1분 동안 혼합한다. 이어서 엑솔리트 OP 935D 및 인투막스 AC를 첨가하고 3000 rpm으로 1분 동안 혼합한다. 이어서, 에포딜 757 및 에폭시 실란을 첨가한 후, 혼합하고 균질화한다. 이어서, 유리 버블을 2 부분으로 첨가하고, 균질화될 때까지 혼합한다. 균질한 페이스트를 상기 언급한 이중 팩 카트리지의 제2 유닛에 충전한다.
- [0214] **파트 A와 파트 B의 혼합 및 압출:**
- [0215] 이중 팩 카트리지 (스위스 하그 소재의 솔저 믹스팩 아게)에 파트 B와 파트 A를 2:1의 부피비로 200 ml까지 수동으로 충전한다.
- [0216] 유형 MC 13-18 (4.0 mm 구경, 스위스 하그 소재의 솔저 믹스팩 AG)의 혼합 노즐을 카트리지에 설치한다. 공압 분배 건을 5 bar의 압력으로 사용하여, 카트리지에서부터 생성물을 치수가 12.5 mm (높이) × 12.5 mm (폭) × 25 mm (길이)이고 한쪽 주면(major side)이 개방된 규소 주형 내로 직접 압출한다. 이어서, 충전된 유닛을 7일 동안 실온 (23℃ 및 50% 상대 습도)에서 방치시켜 경화시킨다.
- [0217] **실시예:**
- [0218] **실시예 1 및 실시예 2와 비교예 C-1 내지 비교예 C-6**
- [0219] 실시예 1 및 실시예 2에서, 상이한 양으로 지환족 아민 및 칼슘 트라이플레이트를 포함하는 파트 A1 및 파트 A2와, 에폭시 수지를 포함하는 파트 B로부터 경화성 조성물을 제조한다. 지환족 아민 및 소량의 칼슘 트라이플레이트를 포함하는 파트 A3과, 에폭시 수지를 포함하는 파트 B로부터 비교예 C-1을 제조한다. 지환족 아민 대신에 폴리에테르 다이아민, 및 칼슘 트라이플레이트를 포함하는 파트 A4 및 파트 A5를 이용하여 비교예 C-2 및 비교예 C-3을 제조한다. 지환족 아민 대신에 폴리아미도 아민, 및 칼슘 트라이플레이트를 포함하는 파트 A6을 이용하여 비교예 C-4를 제조한다. 지환족 아민, 및 칼슘 트라이플레이트 대신에 질산칼슘을 포함하는 파트 A7 및 파트 A8을 이용하여 비교예 C-5 및 비교예 C-6을 제조한다. 파트 A 및 파트 B의 성분 및 그 양은 표 1 및 표 2

에 나타나 있다. 200 ml 이중 팩 카트리지에서 각각의 파트 A 및 파트 B를 혼합하여 경화성 조성물을 제조한다. 상기 제공된 일반 절차에 따라 샘플의 압출, 경화 및 조사를 행한다. 시험 결과가 하기 표 3에 나타나 있다.

[표 1]

A-파트의 조성

| 성분 (단위: 중량%) | A1  | A2  | A3  | A4  | A5  | A6  | A7  | A8  |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 베르사민 C31     | 51  | 51  | 51  | 0   | 0   | 0   | 51  | 51  |
| 제파민 D230     | 0   | 0   | 0   | 51  | 0   | 0   | 0   | 0   |
| TTD          | 0   | 0   | 0   | 0   | 51  | 0   | 0   | 0   |
| 안카미드 910     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 51  | 0   | 0   |
| 칼슘 트라이플레이트   | 11  | 8   | 5   | 11  | 11  | 11  | 0   | 0   |
| 질산칼슘         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 11  | 13  |
| 안카민 K54      | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  |
| 글래스 버블즈 D32  | 23  | 26  | 29  | 23  | 23  | 23  | 23  | 21  |
| 총량           | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[표 2]

B-파트의 조성

| 성분 (단위: 중량%) | B   |
|--------------|-----|
| 에피코테 232     | 39  |
| 에포딜 757      | 8   |
| 글래스 버블즈 D32  | 20  |
| Z-6040       | 2.5 |
| 디스퍼론 6500    | 1   |
| BYK W9010    | 1.5 |
| 인투막스 AC      | 8   |
| 엑솔리트 OP 935D | 20  |
| 총량           | 100 |

[0224] [표 3]

경화된 에폭시 수지의 특성

| 시험   | 실시예<br>1<br>(B/A1) | 실시예<br>2<br>(B/A2) | 비교예<br>C-1<br>(B/A3) | 비교예<br>C-2<br>(B/A4) | 비교예<br>C-3<br>(B/A5) | 비교예<br>C-4<br>(B/A6) | 비교예<br>C-5<br>(B/A7) | 비교예<br>C-6<br>(B/A8) |
|--|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 경화된 밀도 (g/cc)                              | 0.66               | 0.66               | 0.66                 | 0.66                 | 0.66                 | 0.66                 | 0.66                 | 0.66                 |
| 이중 팩<br>카트리지로부터의<br>압출 속도 (g/min)          | 60                 | ND                 | ND                   | 65                   | 35                   | NE                   | 35                   | NE                   |
| 쇼어 D $\geq 50$ 에<br>도달하는 시간<br>(23°C 에서 분) | 45                 | 60                 | 90                   | 240                  | 120                  | ND                   | 140                  | 120 (*)              |
| 23°C 에서<br>압축 강도 (MPa)                     | 55                 | ND                 | ND                   | 22                   | 14                   | ND                   | 51                   | ND                   |
| 80°C 에서<br>압축 강도 (MPa)                     | 10                 | ND                 | ND                   | ND                   | ND                   | ND                   | 8                    | ND                   |
| 인화성 시험 F1                                  | 통과                 | ND                 | ND                   | ND                   | ND                   | ND                   | 통과                   | ND                   |

주석: ND: 결정되지 않음  
NE: 압출성 아님  
(\*) 수동으로 블렌딩됨

[0225]