



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월02일

(11) 등록번호 10-1467609

(24) 등록일자 2014년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7001209
- (22) 출원일자(국제) 2008년06월18일
 심사청구일자 2013년06월17일
- (85) 번역문제출일자 2010년01월19일
- (65) 공개번호 10-2010-0049545
- (43) 공개일자 2010년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/067275
- (87) 국제공개번호 WO 2008/157571
 국제공개일자 2008년12월24일
- (30) 우선권주장
 60/936,419 2007년06월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

EP0308664 A
 US20070066721 A1
 WO2006128722 A1
 JP평성06316616 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자
 루츠 안드레아스
 스위스 채하-8854 갈가넨 아이호플라츠 12
 슈나이더 다니엘
 스위스 채하-8804 아우 취리흐 칸톤 스토펠스트라
 췌 2

(74) 대리인
 제일특허법인, 장성구

심사관 : 신현일

(54) 발명의 명칭 온도 변화에 대한 민감도가 매우 낮은 충돌 내구성 에폭시 접착제

(57) 요약

본 발명의 에폭시 접착제 조성물은 에폭시 수지, 고무 개질물, 강인화제 및 경화제를 함유한다. 상기 강인화제는 캡핑된 에폭사이드-반응성 기를 갖고 2200 내지 4500 돌턴 중량의 폴리테트라하이드로프란 블록 하나 이상을 갖는다. 고무-개질된 에폭시계 구조 접착제에서 강인화제의 선택은 매우 우수한 점은 성능을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 하나 이상의 에폭시 수지;
- B) 하나 이상의 강인화(toughening) 고무;
- C) 폐놀계 화합물, 아미노페놀계 화합물, 1급 또는 2급 지방족 또는 지환족 아민, 아르알킬(aralkyl) 알콜, 방향족 아민, 아르알킬 아민 또는 알킬 티올로 블로킹 또는 캡핑된 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제; 및
- D) 하나 이상의 에폭시 경화제;

를 포함하는 1-성분 구조 접착제(structural adhesive)로서,

이때, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제가, 캡핑 또는 블로킹된 반응성 기를 갖고 2200 내지 4500 돌턴 중량의 폴리테트라하이드로푸란 블록 하나 이상을 갖는 엘라스토머 물질을 포함하는, 구조 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제가, 문자 당 3개 이상의 아이소시아네이트-반응성 기를 갖는 분지화제 또는 가교제의 존재 또는 부재 하에 폴리테트라하이드로푸란 폴리올과 지방족 폴리아이소시아네이트를 반응시켜 유리 아이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체를 형성한 후, 상기 아이소시아네이트 기를 블로킹시킴으로써 형성되는, 구조 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 구조 접착제가 3 내지 15 중량%의 총 고무 함량을 갖는, 구조 접착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 구조 접착제가 5 내지 30 중량%의 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제를 함유하는, 구조 접착제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 구조 접착제를 2개의 금속의 표면에 적용하는 단계, 및

상기 구조 접착제를 경화시켜 상기 2개의 금속 사이에 접착 결합을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 2007년 6월 20에 출원된 미국 특허 출원 제60/936,419호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 개인화된 에폭시 수지계 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에폭시 수지계 접착제는 다양한 다른 기재들을 서로 결합시키는데 사용된다.

[0004] 특정 용도에서, 상기 접착제는 기재에서 양호한 접착력을 유지해야 하고, 매우 넓은 온도 범위에 걸쳐 양호한 내충격성을 가져야 한다. 예컨대, 에폭시 수지 접착제는 자동차 산업에서 프레임 및 다른 구조체에서의 금속-금속 결합에 사용된다. 접착 결합은 프레임 제작에 필요한 용접 수를 감소시킬 수 있고, 그런 이유로 이러한 접착제의 사용은 조립 비용을 감소시킬 수 있다. 상기 접착제는 후속 제조 공정 동안 및 자동차 수명 동안 매우 넓은 범위의 온도에 접하게 될 것이다. 이런 온도는 80°C 정도로 높을 수 있다. 추운 기후에서 사용되는 자동차는 -40°C 정도로 낮은 온도에 노출될 수 있다.

[0005] 구조 접착제는 자동차 부분에서의 이들의 역할과 같이 항공우주 분야 제조에서 유사한 장점-비행체 중량 감소 및 제조 비용 감소-을 잠재적으로 제공한다. 그러나, 비행체는 상기 분야에서 통상적인 30,000 피트 이상의 고도에서 작동 시에 일정하게 -60 내지 -70°C로 낮은 온도에 노출된다. 이런 분야에 사용되는 구조 접착제는 이런 온도에서 적절한 접착성 및 내충격성을 유지해야 한다.

[0006] 자동차 분야에서 사용되는 많은 구조 접착제는 고무-개질된 에폭시 수지 및 반응성 "장인화제"에 기반한다. 이런 유형의 구조 접착제는 예컨대 미국 특허 제5,202,390호, 미국 특허 제5,278,257호, WO 2005/118734, 미국 특허 출원 공개 제2005/0070634호, 미국 특허 출원 공개 제2005/0209401호, 미국 특허 출원 공개 제2006/0276601호 및 EP-A-0 308 664에 기재되어 있다. 불행히도, 이를 구조 접착제는 -40°C 이하의 온도에서 성능이 실질적으로 저하되는 경향이 있다. 양호한 접착성 및 충격 특성을 갖고, -60 내지 -70°C 정도로 낮은 온

도에서 상기 성질들이 보다 우수하게 유지되는 구조 접착제를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

[0007] WO 2005/007720 및 US 2007/0066721에서, 폴리테트라하이드로푸란(PTHF, 또한 폴리테트라메틸렌 글리콜, PTMEG, 폴리테트라메틸렌 옥사이드 및 PTMO로서 공지됨)에 기반하는 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제를 함유하는 접착제 시스템이 기재되어 있다. 상기 접착제는 고무-개질된 것이 아니다. WO 2005/007720 및 US 2007/0066721은 다양한 분자량을 갖는 PTHF 중합체에 기반하는 강인화제를 기술한다. 이들 시스템에서, PTHF의 분자량은 접착제 성질에 영향이 거의 없다고 보고되어 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은,

[0009] A) 하나 이상의 에폭시 수지;

[0010] B) 하나 이상의 강인화(toughening) 고무;

[0011] C) 폐놀계 화합물, 아미노페놀계 화합물, 1급 또는 2급 지방족 또는 지환족 아민, 아르알킬(aralkyl) 알콜, 방향족 아민, 아르알킬 아민 또는 알킬 티올로 블로킹 또는 캡핑된 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제; 및

[0012] D) 하나 이상의 에폭시 경화제;

[0013] 를 포함하는 1-성분 구조 접착제(structural adhesive)로서,

[0014] 이때, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제가, 캡핑 또는 블로킹된 반응성 기를 갖고 2200 내지 4500 돌턴 중량의 폴리테트라하이드로푸란 블록 하나 이상을 갖는 액체 또는 저-용융점 물질이다.

[0015] 상기 특정 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제의 존재는 -40 내지 -60°C 및 때때로 심지어 -70°C 정도로 낮은 온도에서도 매우 양호한 접착 강도 및 충격 강도를 구조 접착제에 부여하는 경향이 있음이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 구조 접착제는 매우 넓은 온도 범위에 걸쳐 사용하기에 적합하다.

[0016] 또한 매우 놀랍게도 본 발명의 구조 접착제는, 심지어 상당량, 예컨대 접착제 조성물의 25 중량% 이하의 충전제를 함유하는 경우에도 양호한 접착 강도 및 충격 강도 값을 유지한다. 이는, 충전제 수준이 10 또는 15 중량%가 초과되는 경우 충전제 접착 강도 및 충격 강도가 종종 상당히 저하되는 보통의 경우와는 대조적인 것이다.

[0017] 본 발명의 구조 접착제의 다른 장점은 우수한 저장 안정성을 갖는 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은, 본 발명의 구조 접착제를 2개의 금속의 표면에 적용하는 단계, 및 상기 구조 접착제를 경화시켜 2개의 금속 사이에 접착 결합을 형성하는 단계를 포함하는 방법이다. 바람직한 양태에서, 상기 금속 중 하나 이상은 아연도금물(galvaneal)이다. 본 발명의 구조 접착제는 아연도금물에 특히 잘 결합하는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 상기 구조 접착제는 하나 이상의 에폭시 수지를 함유한다. 상기 에폭시 수지의 전부 또는 일부는 후술되는 바와 같이 고무-개질된 에폭시 수지의 형태로 존재할 수 있다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제4,734,332호의 컬럼 2 라인 66 내지 컬럼 4 라인 24에 기재된 것들을 비롯한 넓은 범위의 에폭시 수지가 사용될 수 있다.

[0020] 적합한 에폭시 수지는 레조시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 비스페놀 M, 테트라메틸바이페놀, 지방족 글리콜 및 폴리에터 글리콜의 디아이클리시딜 에터 예컨대 C₂₋₂₄ 알킬렌 글리콜 및 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(프로필렌 옥사이드) 글리콜의 디아이클리시딜 에터; 폐놀-포름알데히드 노불락 수지, 알킬 치환된 폐놀-포름알데히드 수지(에폭시 노불락 수지), 폐놀-하이드록시벤즈알데히드 수지, 크레졸-하이드록시벤즈알데히드 수지, 다이사이클로펜타다이엔-페놀 수지 및 다이사이클로펜타다이엔-치환된 폐놀 수지의 폴리글리시딜 에터, 및 이들의 임의의 조합물을 포함한다.

[0021] 적합한 다이글리시딜 에터는 비스페놀 A 수지의 다이글리시딜 에터 예컨대 다우 케미칼에서 D.E.R.® 330,

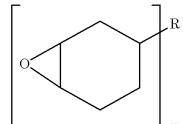
D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 383, D.E.R.® 661 및 D.E.R.® 662 수지로 시판되는 것들을 포함한다.

[0022] 상업적으로 입수가능한 폴리글리콜의 다이글리시딜 에터는 다우 케미칼에서 D.E.R.® 732 및 D.E.R.® 736으로 시판되는 것들을 포함한다.

[0023] 에폭시 노볼락 수지가 사용될 수 있다. 이런 수지는 다우 케미칼에서 D.E.N.® 354, D.E.N.® 431, D.E.N.® 438 및 D.E.N.® 439로서 상업적으로 입수가능하다.

[0024] 다른 적합한 추가의 에폭시 수지는 지환족 에폭사이드이다. 지환족 에폭사이드는 하기 화학식 I로 도시되는, 탄소 고리에 2개의 인접 원자에 결합된 에폭시 산소를 갖는 포화 탄소 고리를 포함한다:

[화학식 I]



[0026] 상기 식에서,

[0028] R은 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기이고,

[0029] n은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4의 수이다.

[0030] n이 1인 경우, 상기 지환족 에폭사이드는 모노에폭사이드이다. 다이에폭사이드 또는 에폭시 수지는 n이 2 이상인 경우에 형성된다. 모노에폭사이드, 다이에폭사이드 및/또는 에폭시 수지의 혼합물이 사용될 수 있다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제3,686,359호에 기재된 지환족 에폭시 수지가 본 발명에 사용될 수 있다. 특히 바람직한 지환족 에폭시 수지는 (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-사이클로헥산 카복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트, 비닐사이클로헥센 모노옥사이드 및 이들의 혼합물이다.

[0031] 다른 적합한 에폭시 수지는 미국 특허 제5,112,932호에 기재된 옥사졸리돈-함유 화합물을 포함한다. 또한, D.E.R. 592 및 D.E.R. 6508(다우 케미칼)로 시판되는 것들과 같은 고급(advanced) 에폭시-아이소시아네이트 공중합체가 사용될 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 에폭시 수지는 다른 유형의 에폭시 수지를 10 중량%까지 갖는 비스페놀 유형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 비스페놀 유형 에폭시 수지는 액체 에폭시 수지 또는 액체 에폭시 수지에 분산된 고체 에폭시 수지의 혼합물이다. 가장 바람직한 수지는 비스페놀-A계 에폭시 수지 및 비스페놀-F계 에폭시 수지이다.

[0033] 특히 바람직한 에폭시 수지는 170 내지 299, 특히 170 내지 225의 에폭시 당량을 갖는 하나 이상의 다가 페놀, 바람직하게는 비스페놀-A 또는 비스페놀-F의 다이글리시딜 에터, 및 300 이상, 특히 310 내지 600의 에폭시 당량을 갖는 다가 페놀, 바람직하게는 비스페놀-A 또는 비스페놀-F의 하나 이상의 제 2 다이글리시딜 에터의 혼합물이다. 두 유형의 수지들의 분율은 바람직하게는 두 수지의 혼합물이 225 내지 400의 평균 에폭시 당량을 갖도록 한다. 임의로 상기 혼합물은 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하의 하나 이상의 다른 에폭시 수지를 함유할 수도 있다.

[0034] 에폭시 수지는 상기 구조 결합체의 약 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 20 중량% 이상을 구성한다. 에폭시 수지는 바람직하게는 상기 구조 접착제의 약 70 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 60 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 50 중량% 이하를 구성한다.

[0035] 상기 구조 접착제는 하나 이상의 강인화 고무를 함유한다. 강인화 고무는 -25°C 이하의 유리 전이 온도를 가져야 한다. 바람직하게는, 강인화 고무의 적어도 일부 이상은 -40°C 이하, 보다 바람직하게는 -50°C 이하, 보다 더 바람직하게는 -70°C 이하의 T_g 를 갖는다. 강인화 고무의 T_g 는 -100°C 정도로 낮거나, 더욱 낮을 수 있다.

[0036] 강인화 고무는 바람직하게는 고무-개질된 에폭시 수지 형태로, 코어-쉘 입자의 형태로 또는 이들의 조합 형태로 존재한다.

[0037] 고무-개질된 에폭시 수지는 에폭시 수지, 및 에폭시-반응성 기, 예컨대 아미노 또는 바람직하게는 카복실 기를

갖는 하나 이상의 액체 고무의 에폭시-종결 부가물이다. 이 경우에서 고무는 바람직하게는 공액 다이엔의 단독 중합체 또는 공중합체, 특히 다이엔/니트릴 공중합체이다. 공액 다이엔 고무는 바람직하게는 부타다이엔 또는 아이소프렌이고, 부타다이엔이 특히 바람직하다. 바람직한 니트릴 단량체는 아크릴로니트릴이다. 바람직한 공중합체는 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체이다. 고무는 바람직하게는 응집체 중에 30 중량% 이하의 중합된 불포화 니트릴 단량체, 및 바람직하게는 약 26 중량% 이하의 중합된 불포화 니트릴 단량체를 함유한다.

[0038] 상기 고무는 바람직하게는 분자 당 평균 약 1.5로부터, 보다 바람직하게는 약 1.8개로부터 약 2.5 이하, 보다 바람직하게는 약 2.2개 이하의 에폭시-반응성 말단 기를 (에폭시 수지와 반응하여 상기 부가물을 형성하기 이전에) 함유한다. 카복실-종결 고무가 바람직하다. 상기 고무의 분자량(M_n)은 약 2000 내지 약 6000, 보다 바람직하게는 약 3000 내지 약 5000이 적합하다.

[0039] 적합한 카복실-작용성 부타다이엔 및 부타다이엔/아크릴로니트릴 고무 출발 물질은 상표명 하이카[®] (Hycar) 2000X162 카복실-종결 부타다이엔 단독중합체, 및 하이카[®] 1300X31, 하이카[®] 1300X8, 하이카[®] 1300X13, 하이카[®] 1300X9 및 하이카[®] 1300X18 카복실-종결된 부타다이엔/아크릴로니트릴 공중합체로서 노베온(Noveon)으로부터 상업적으로 입수 가능하다. 적합한 아민-종결된 부타다이엔/아크릴로니트릴 공중합체는 상표명 하이카[®] 1300X21로서 시판된다.

[0040] 상기 고무는 과량의 에폭시 수지와의 반응에 의해 에폭시-종결 부가물로 형성된다. 부가 반응이 상당하게 진행되어 고분자량 종을 형성함이 없이, 고무에 있는 에폭사이드-반응성 기의 전부와 반응하여 생성 부가물에서는 유리 에폭사이드 기가 존재하도록 충분한 에폭시 수지가 제공된다. 고무 상의 에폭시-반응성 기 1 당량 당 2 당량 이상의 에폭시 수지의 비가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 생성 화합물이 상기 부가물 및 약간의 유리 에폭시 수지 화합물의 혼합물이 되도록 충분한 에폭시 수지 화합물이 사용된다. 전형적으로, 상기 부가물을 형성하기 위해, 상기 고무 및 과량의 에폭시 수지가 중합 촉매와 함께 혼합되고, 약 100 내지 약 250°C의 온도로 가열된다. 고무와 에폭시 수지 사이의 반응을 수행하는데 유용한 촉매는 후술되는 촉매들을 포함한다. 고무-개질된 에폭시 수지의 형성에 바람직한 촉매는 페닐 다이메틸 우레아 및 트라이페닐 포스핀을 포함한다.

[0041] 상술된 에폭시 수지를 비롯한 매우 다양한 에폭시 수지가 고무-개질된 에폭시 수지의 제조에 사용될 수 있다. 바람직한 에폭시 수지는 비스페놀 예컨대 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 액체 또는 고체 글리시딜 에터이다. 할로겐화된, 특히 브롬화된 수지가, 필요한 경우, 난연성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 액체 에폭시 수지(예컨대 DER 330 및 DER 331 수지, 이들은 다우 케미칼 캄파니로부터 입수 가능한 비스페놀 A의 디아글리시딜 에터이다)가 관리 용이성 때문에 특히 바람직하다.

[0042] 상기과 같이 고무-개질된 에폭시 수지가 존재하는 경우, 상기 고무-개질된 에폭시 수지는 본 발명의 구조 접착제의 성분 (A)(에폭시 수지) 및 (B)(강인화 고무) 각각의 전부 또는 일부로서 작용할 것이다. 따라서, 고무-개질된 에폭시 수지가 존재하는 경우, 상기 구조 접착제가 임의의 추가 강인화 고무 또는 임의의 추가 에폭시 수지를 포함할 필요는 없다. 그러나, 하나 이상의 이러한 추가 에폭시 수지가 또한 존재할 수도 있고, 하나 이상의 추가 강인화제, 특히 후술되는 코어-쉘 고무도 고무-개질된 에폭시 수지와 함께 존재할 수도 있다.

[0043] 다른 적합한 유형의 강인화 고무는 코어-쉘 고무이다. 코어-쉘 고무는 고무 코어를 갖는 미립자 물질이다. 바람직하게는 고무 코어는 -25°C 미만, 보다 바람직하게는 -50°C 미만, 보다 더 바람직하게는 -70°C 미만의 T_g 를 갖는다. 고무 코어의 T_g 는 -100°C보다 훨씬 미만일 수 있다. 또한 코어-쉘 고무는 바람직하게는 50°C 이상의 T_g 를 갖는 하나 이상의 쉘 부분을 갖는다. "코어"라는 용어는, 코어-쉘 고무의 내부 부분을 의미한다. 상기 코어는 코어-쉘 입자의 중심, 또는 코어-쉘 고무의 내부 쉘 또는 도메인을 형성할 수 있다. 쉘은 상기 고무 코어의 외부가 되는 코어-쉘 고무의 부분이다. 상기 쉘 부분은 전형적으로 상기 코어-쉘 고무 입자의 최외각 부분을 전형적으로 형성한다. 쉘 물질은 바람직하게는 코어에 그래프트되거나 가교결합된다. 상기 고무 코어는 코어-쉘 고무 입자의 50 내지 95 중량%, 특히 60 내지 90 중량%를 구성할 수 있다.

[0044] 코어-쉘 고무의 코어는 공액 다이엔, 예컨대 부타다이엔, 또는 저급 알킬 아크릴레이트, 예컨대 n-부틸-, 에틸- 또는 아이소부틸- 또는 2-에틸헥실아크릴레이트의 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 코어 중합체는 다른 공중합된 모노불포화 단량체, 예컨대 스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 메틸 메타크릴레이트 등을 20 중량% 이하로 또한 함유할 수 있다. 코어 중합체는 임의로 가교결합된다. 코어 중합체는 임의로 다이알릴 말레이트, 모노알릴 푸마레이트, 알릴 메타크릴레이트 등과 같은, 동등하지 않은 불포화 반응성 부위 2개 이상을

갖는 공중합된 그라프트-연결 단량체를 5 중량% 이하로 함유하며, 이때 상기 반응성 부위 중 하나 이상은 비공 액결합된다.

[0045] 코어 중합체는 실리콘 고무일 수도 있다. 이들 물질은 종종 -100°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다. 실리콘 코무 코어를 갖는 코어-쉘 고무는 독일 뮌헨의 웨이커 케미로부터 상표명 게니오겔™로 상업적으로 입수 가능한 것들을 포함한다.

[0046] 상기 고무 코어에 임의로 화학적으로 그라프트되거나 가교결합된 쉘 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 저급 알킬 메타크릴레이트 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트로부터 중합된다. 이런 메타크릴레이트 단량체의 단독중합체가 사용될 수 있다. 또한, 쉘 중합체의 40 중량%까지는 다른 모노비닐리텐 단량체, 예컨대 스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등으로부터 형성될 수 있다. 그라프트된 쉘 중합체의 분자량은 일반적으로 20,000 내지 500,000이다.

[0047] 바람직한 유형의 코어-쉘 고무는 쉘 중합체 내에 에폭시 수지 또는 에폭시 수지 경화제와 반응할 수 있는 반응성 기를 갖는다. 글리시딜 기가 적합하다. 이들은 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 단량체에 의해 제공될 수 있다.

[0048] 코어-쉘 고무의 특히 바람직한 유형은 EP 1 632 533 A1에 기재된 유형의 것이다. EP 1 632 533 A1에 기재된 코어-쉘 고무 입자는 가교결합된 고무 코어, 대부분의 경우 가교결합된 부타다이엔의 공중합체, 및 바람직하게는 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 임의로 아크릴로니트릴의 공중합체인 쉘을 포함한다. 코어-쉘 고무는 바람직하게는 또한 EP 1 632 533 A1에 기재된 중합체 또는 에폭시 수지에 분산된다.

[0049] 바람직한 코어-쉘 고무는 카네카 케인 에이스 MX 156 및 카네카 케인 에이스 MX 120 코어-쉘 고무 분산액을 비롯한 카네카 케인 에이스라는 명칭 하에 카네카(Kaneka) 코포레이션에서 시판되는 것들을 포함한다. 상기 제품들은 약 25% 농도로 에폭시 수지에 예비-분산된 코어-쉘 고무 입자를 포함한다. 이들 제품에 함유된 에폭시 수지는 본 발명의 구조 접착제의 에폭시 수지 성분의 전부 또는 일부를 형성할 것이다.

[0050] 본 발명의 구조 접착제는 바람직하게는 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 4 내지 10 중량%의 총 고무 함량을 갖는다. 본원에서 총 고무 함량은 코어-쉘 고무 입자(존재하는 경우)의 중량 + 고무-개질된 에폭시 수지의 액체 고무 부분(존재하는 경우)에 기여하는 중량 + 존재할 수 있는 임의의 다른 강인화 고무(존재하는 경우)의 중량을 측정함에 의해 계산된다. 각 경우에서, 비반응된(비-고무-개질된) 에폭시 수지 및/또는 다른 캐리어, 희석제, 분산제 또는 코어-쉘 고무 생성물 또는 고무-개질된 에폭시 수지에 함유될 수 있는 기타 성분들의 중량은 포함되지 않는다. 코어-쉘 고무의 쉘 부분의 중량은 본원에서 총 강인화 고무 함량의 일부로서 계수된다.

[0051] 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제(종종 본원에서 "PTHF 강인화제"로 불림)는 2200 내지 4500 돌턴의 중량을 갖는 폴리테트라하이드로푸란(PTHF) 블록 하나 이상을 갖는 액체 또는 저-용융점 엘라스토머 물질이다. 상기 PTHF 강인화제는 캡핑 또는 블로킹된 반응성 기를 함유한다. 상기 반응성 기는 폐놀계 화합물, 아미노페놀계 화합물, 1급 또는 2급 지방족 또는 지환족 아민, 아르알킬 알콜, 방향족 아민, 아르알킬 아민 또는 알킬 티올로 블로킹 또는 캡핑된 아이소시아네이트 기이다. PTHF 블록은 바람직하게는 2500 내지 4000 돌턴, 보다 바람직하게는 2500 내지 3500 돌턴의 중량을 갖는다. 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 구조 접착제의 나머지 반응성 성분에 가용성 또는 분산성이어야 한다.

[0052] 바람직하게는 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 45°C에서 1000 Pa · s 이하, 보다 바람직하게는 800 Pa · s 이하인 점도를 갖는다. 바람직하게는, 강인화제의 중량 평균 분자량은 약 8,000 이상, 보다 바람직하게는 약 10,000 이상이다. 바람직하게는, 상기 강인화제의 중량 평균 분자량은 약 80,000 이하, 보다 바람직하게는 약 40,000 이하이다. 본원에 사용된 분자량은 GPC 분석에 따라 결정된다.

[0053] 바람직하게는 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 분자당 평균 6개 이하의 블로킹 또는 캡핑된 말단 기를 함유한다. 바람직하게는, 이런 기의 평균 개수는 분자 당 1개 이상, 보다 바람직하게는 2개 이상, 약 4개 이하이다.

[0054] 이런 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제의 일반적 제조 방법은 예컨대 미국 특허 제5,202,390호, 미국 특허 제5,278,257호, WO 2005/118734, 미국 특허 출원 공개 제2005/0070634호, 미국 특허 출원 공개 제2005/0209401호, 미국 특허 출원 공개 제2006/0276601호 및 EP 1 602 702에 기재되어 있다.

- [0055] 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 선형, 분지형 또는 약간 가교결합된 것일 수 있다.
- [0056] 바람직한 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 블로킹된 지방족 아이소시아네이트 기로 종결된 예비중합체이다. 이들 강인화제는 폴리테트라하이드로푸란 폴리올 및 과량의 지방족 폴리아이소시아네이트, 및 임의로 분자 당 3개 이상의 아이소시아네이트-반응성 기를 갖는 소량의 분지화제 또는 가교결합제를 반응시켜 유리 아이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체를 형성하고, 이를 이후 블로킹시켜 형성될 수 있다. 블로킹 반응 전에, 상기 예비중합체는 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%의 아이소시아네이트 함량을 갖는다. 이런 바람직한 강인화제에서, 말단 아이소시아네이트 기가 2급 지방족 아민, 또는 폐놀, 아미노페놀, 폴리페놀, 알릴페놀, 또는 폴리알릴폴리페놀 예컨대 o,o-다이알릴 비스페놀 A로 블로킹된다.
- [0057] 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 동적 하중 하에 이를 함유하는 구조 접착제의 성능을 개선시키기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게는, 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 구조 접착제의 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 8 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 12 중량% 이상을 구성한다. 바람직하게는, 상기 폴리테트라하이드로푸란계 강인화제는 구조 접착제의 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 이하를 구성한다.
- [0058] 상기 구조 접착제는 경화제를 추가로 함유한다. 상기 경화제는 임의의 촉매와 함께 선택되어 접착제가 80°C, 바람직하게는 적어도 100°C 이상의 온도로 가열되는 경우 경화되지만, 실온(약 22°C)에서 및 적어도 50°C 이하 모두에서는 매우 천천히 경화되도록 한다. 적합한 이런 경화제는 봉소 트라이클로라이드/아민 및 봉소 트라이플루오라이드/아민 착체, 다이시안다이아미드, 멜라민, 다이알릴멜라민, 구아나민 예컨대 아세토구안아민 및 벤조구안아민, 아미노트라이아졸 예컨대 3-아미노-1,2,4-트라이아졸, 하이드라지드 예컨대 아디프산 다이하이드라지드, 스테아르산 다이하이드라지드, 아이소프탈산 다이하이드라지드, 세미카바지드, 사이아노아세트아미드 및 방향족 폴리아민, 예컨대 다이아미노다이페닐설폰을 포함한다. 다이시안다이아미드, 아이소프탈산 다이하이드라지드, 아디프산 다이하이드라지드 및 4,4'-다이아미노다이페닐설폰의 사용이 특히 바람직하다.
- [0059] 경화제는 조성물을 경화시키기에 충분한 양으로 사용된다. 경화제는 적합하게는 구조 접착제의 약 1.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 2.5 중량% 이상을 구성한다. 경화제는 바람직하게는 접착제 조성물의 약 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 6 중량% 이하를 구성한다.
- [0060] 구조 접착제는 대부분의 경우 상기 접착제의 경화용 촉매를 함유할 것이다. 바람직한 에폭시 촉매들 중에는 우레아, 예컨대 p-클로로페닐-N,N-다이메틸우레아(모누론), 3-페닐-1,1-다이메틸우레아(펜우론), 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸우레아(다이우론), N-(3-클로로-4-메틸페닐)-N',N'-다이메틸우레아(클로로톨루론), 3급-아크릴- 또는 알킬렌 아민 예컨대 벤질다이메틸아민, 2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸)페놀, 피페리딘 또는 이들의 유도체, 이미다졸 유도체, 일반적으로 C₁-C₁₂ 알킬렌 이미다졸 또는 N-아릴이미다졸, 예컨대 2-에틸-2-메틸이미다졸, 또는 N-부틸이미다졸, 6-카프로락탐이 있고, 바람직한 촉매는 (EP 0 197 892에 기재된 바와 같은) 폴리(p-비닐페놀) 매트릭스로 혼입된 2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸)페놀이다. 상기 촉매는 캡슐화되거나 또는 다르게는 단지 승온에 노출 시에만 활성을 갖는 잠복형(latent type)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 촉매는 구조 접착제의 약 0.1 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 0.2 중량%의 양으로 접착제 조성물에 존재한다. 바람직하게는, 에폭시 경화 촉매는 구조 접착제의 약 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 1.0 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 0.7 중량%의 양으로 존재한다.
- [0061] 다른 임의적 성분은 분자 당 2개 이상, 바람직하게는 2개의 폐놀계 하이드록실 기를 갖는 비스페놀 화합물이다. 적합한 비스페놀 화합물의 예는 예컨대 레소시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 테트라메틸바이페놀 등을 포함한다. 비스페놀 성분은 구조 접착제 조성물로 용해되거나, 미분된 입자의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 비스페놀 성분은 에폭시 수지(존재하는 경우 고무-개질된 에폭시 수지를 포함할 수 있다)와 예비-반응되어 상기 수지를 약간 진행시킨다.
- [0062] 사용되는 경우, 비스페놀 성분은 바람직하게는 고무 성분 100 중량부 당 약 3 내지 약 35 중량부의 양으로 사용된다. 바람직한 양은 고무 성분 100 중량부 당 약 5 내지 약 25 중량부이다. 상기 비스페놀 성분이 구조 접착제로 직접 첨가되는 경우, 이는 보통 상기 접착제의 0.25 내지 2 중량%, 특히 0.4 내지 1.5 중량%를 구성한다.
- [0063] 본 발명의 구조 접착제는 다양한 다른 임의적 성분을 함유할 수 있다. 이들 중, 충전제, 유동성 개질제 또는 안료, 하나 이상의 추가 에폭시 수지 및 코어-쉘 고무가 특히 바람직하다.
- [0064] 바람직하게는 충전제, 유동성 개질제 및/또는 안료는 구조 접착제에 존재한다. 이들은 몇몇 기능을 수행할 수

있으며, 예컨대 (1) 바람직한 방식으로 상기 접착제의 유동성을 개질하고, (2) 전체 비용을 감소시키고, (3) 상기 접착제, 또는 이것이 적용되는 기재로부터 습기 또는 오일을 흡수하고, 및/또는 (4) 접착성이 아닌 응집성 손상을 촉진할 수 있다. 이를 물질의 예는 탄산칼슘, 칼슘 옥사이드, 활석, 콜 타르, 카본 블랙, 텍스타일 섬유, 유리 입자 또는 섬유, 아라미드 펄프, 봉소 섬유, 탄소 섬유, 미네랄 실리케이트, 운모, 분말화된 석영, 수화된 알루미늄 옥사이드, 벤토나이트, 규화석, 카울린, 발연 실리카, 실리카 에어로겔 또는 금속 분말 예컨대 알루미늄 분말 또는 철 분말을 포함한다. 이들 중, 단일 형태 또는 일부 조합 형태의 탄산칼슘, 활석, 칼슘 옥사이드, 발연 실리카 및 규화석이 바람직한데, 이는 이들이 종종 목적하는 응집성 손상 모드를 촉진하기 때문이다.

[0065] 특히 바람직한 충전제는 200 미크론 이하의 평균 입자 크기 및 0.2 g/cc 이하의 밀도를 갖는 미세별룬(microballoon)이다. 상기 입자 크기는 바람직하게는 약 25 내지 150 미크론이고, 상기 밀도는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.15 g/cc이다. 적합한 팽창된 미세별룬은 상표명 듀얼라이트(Dualite)TM으로 듀얼라이트 코포레이션으로부터 및 독일 함부르크 소재의 레만 앤드 보스(Lahmann & Voss)로부터 상업적으로 입수 가능한 것들을 포함한다. 적합한 중합체 미세별룬의 구체적 예는 듀얼라이트TM E065-135 및 듀얼라이트 E130-40D 미세별룬을 포함한다. 또한, 팽창성 미세별룬, 예컨대 엑스판셀(Expance) 미세구는 아크조 노벨로부터 상업적으로 입수 가능하다. 미세별룬은 편리하게는 구조 접착제의 약 1 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 3 중량%의 수준으로 존재한다. 미세별룬은 바람직하게는 하나 이상의 추가 충전제, 예컨대 활석, 칼슘 옥사이드, 규화석, 탄산칼슘, 발연 실리카 또는 이들의 혼합물과 함께 사용된다.

[0066] 구조 접착제는 다른 첨가제, 예컨대 희석제, 가소제, 증량제(extender), 안료 및 염료, 난연제, 요변성제, 유동제어제, 증점제 예컨대 열가소성 폴리에스터, 겔화제 예컨대 폴리비닐부티랄, 접착 촉진제 및 항산화제를 추가로 함유할 수 있다.

[0067] 충전제, 유동성 개질제, 겔화제, 증점제 및 안료는 바람직하게는 접착제 조성물 100 부 당 약 5 부 이상, 보다 바람직하게는 약 10 부 이상의 응집체 양으로 사용된다. 이들은 바람직하게는 구조 접착제의 약 25 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이하의 양으로 존재한다. 본 발명의 장점은 구조 접착제가, 15 내지 25 중량% 정도로 많은 충전제를 함유하는 경우에서도 양호한 접착 강도 및 충격 강도를 보유한다는 것이다.

[0068] 본 접착제 조성물은 임의의 간편한 기법에 의해 적용될 수 있다. 이는 필요한 경우 냉식으로 또는 온식으로 적용될 수 있다. 이는 로봇로부터 기재 상에 비드(bead) 형태로 상기 접착제 조성물을 압출시킴에 의해 적용될 수 있고, 코킹 건과 같은 수동식 적용법을 이용하여 적용될 수 있고, 또는 임의의 다른 수동식 적용 수단으로 적용될 수 있다. 또한 구조 접착제는 스텀프 또는 스월(swirl) 기법과 같은 제트 분무법을 이용하여 적용될 수 있다. 스월 기법은 당업자에게 공지된 기구, 예컨대 펄프, 제어 시스템, 투여 건 어셈블리, 원격 투여 장치 및 적용 건을 사용하여 적용된다. 상기 접착제는 스트림 공정을 이용하여 기재로 적용될 수 있다. 일반적으로, 상기 접착제는 기관들 중 하나 또는 둘 모두에 적용된다. 기관들은, 접착제가 기관들 사이에 위치되어 서로 결합되도록 접촉된다.

[0069] 적용 후, 구조 접착제는 경화제가 예폭시 수지 조성물의 경화를 개시시키는 온도로 가열시킴에 의해 경화된다. 일반적으로, 이 온도는 약 80°C 이상, 바람직하게는 약 100°C 이상이다. 바람직하게는, 상기 온도는 약 220°C 이하, 보다 바람직하게는 약 180°C 이하이다.

[0070] 본 발명의 접착제는 목재, 금속, 코팅된 금속, 알루미늄, 다양한 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기재, 유리섬유 등을 비롯한 다양한 기재들을 서로 결합시키는데 사용될 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 상기 접착제는 자동차의 부품들을 서로 결합시키거나, 부품들을 자동차에 결합시키는데 사용된다. 이런 부품들은 강, 코팅 강, 아연도금 강, 알루미늄, 코팅 알루미늄, 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기재일 수 있다.

[0071] 특히 바람직한 용도는 자동차 프레임 부품들을 서로 결합시키거나 다른 부품들에 결합시키는 것이다. 프레임 부품들은 종종 금속 예컨대 냉간 압연 강, 아연도금 금속 또는 알루미늄이다. 프레임 부품들에 결합되는 부품은 또한 전술된 금속일 수도 있고, 다른 금속, 플라스틱, 복합 재료 등일 수도 있다.

[0072] 취성(brITTLE) 금속 예컨대 아연도금물에의 접착은 자동차 산업에서 특히 바람직하다. 아연도금물은 철 함량이 약간 풍부하고 그로 인해 취성 아연-철 표면을 갖는 경향이 있다. 특히 본 발명의 장점은 경화된 접착제가 아연도금물과 같은 취성 금속에 잘 결합한다는 것이다. 특히 바람직한 다른 용도는 비행 동안 주변 대기 조건에 노출되는 항공우주용 부품, 특히 외장 금속 부품 또는 다른 금속 부품의 결합이다.

- [0073] 일단 경화된 접착제 조성물은 DIN EN ISO 527-1에 따라 측정 시 바람직하게는 약 1000 MPa의 영률을 갖는다. 보다 바람직하게는, 영률은 약 1200 MPa 이상이다. 바람직하게는, 경화된 접착제는 약 25 MPa 이상, 보다 바람직하게는 약 30 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 35 MPa의 인장 강도를 보인다. 바람직하게는, 1.5 mm 두께의 경화된 접착제 층의 랩 전단 강도는 DIN EN 1465에 따라 측정 시 약 15 MPa 이상, 보다 바람직하게는 약 20 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 25 MPa 이상이다.
- [0074] [실시예]
- [0075] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니며 본 발명의 설명을 위해 제공된다. 달리 기재되지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다. 하기 실시예에서 사용된 제품의 설명은 하기와 같다:
- [0076] DERTM 330은 다우 케미탈 캄파니로부터 입수가능한 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터이다. 이는 약 180의 에폭시 당량을 갖는다.
- [0077] DERTM 671은 다우 케미탈 캄파니로부터 입수가능한 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터의 메틸 에틸 케톤 용액이다. 이는 약 425-550의 에폭시 당량을 갖는다.
- [0078] PTHF 강인화제 1은, 2900 분자량의 PTHF 다이올 87.9 부 및 트라이메틸올프로판 0.6 부를 60°C로 균질화될 때까지 혼합시킨 후, 8.2 부의 헥사메틸렌 디아이아이소시아네이트를 혼합시키면서 첨가하여 제조된다. 0.2 부의 다이부틸틴머캅타이드 촉매(메타린 713, 아시마(Acima)에서 입수)를 첨가하고, 그 혼합물을 85°C에서 아이소시아네이트 함량이 1.0%로 떨어질 때까지 반응시킨다. 생성된 예비중합체를 이후 3.1 부의 2-알릴페놀과 반응시켜 캡핑시킨다. 생성된 PTHF 강인화제 1은 18,300의 M_n 및 70,500의 M_w 를 갖는다.
- [0079] PTHF 강인화제 2는, 2900 분자량의 PTHF 다이올 83.5 부 및 트라이메틸올프로판 0.6 부를 60°C로 균질화될 때까지 혼합시킨 후, 9.7 부의 헥사메틸렌 디아이아이소시아네이트를 혼합시키면서 첨가하여 제조된다. 상기와 동일한 촉매 0.2 부를 첨가하고, 그 혼합물을 85°C에서 아이소시아네이트 함량이 2.0%로 떨어질 때까지 반응시킨다. 생성된 예비중합체를 이후 6.1 부의 2-알릴페놀과 반응시켜 캡핑시킨다. 생성된 PTHF 강인화제 2는 9,200의 M_n 및 19,500의 M_w 를 갖는다.
- [0080] PTHF 강인화제 3은, 2900 분자량의 PTHF 다이올 79.3 부 및 트라이메틸올프로판 0.5 부를 60°C로 균질화될 때까지 혼합시킨 후, 11.1 부의 헥사메틸렌 디아이아이소시아네이트를 혼합시키면서 첨가하여 제조된다. 상기와 동일한 촉매 0.2 부를 첨가하고, 그 혼합물을 85°C에서 아이소시아네이트 함량이 3.0%로 떨어질 때까지 반응시킨다. 생성된 예비중합체를 이후 8.8 부의 2-알릴페놀과 반응시켜 캡핑시킨다. 생성된 PTHF 강인화제 3은 6,400의 M_n 및 12,200의 M_w 를 갖는다.
- [0081] PTHF 강인화제 4는, 2900 분자량의 PTHF 다이올 84.8 부 및 트라이메틸올프로판 0.6 부를 60°C로 균질화될 때까지 혼합시킨 후, 9.8 부의 헥사메틸렌 디아이아이소시아네이트를 혼합시키면서 첨가하여 제조된다. 상기와 동일한 촉매 0.2 부를 첨가하고, 그 혼합물을 85°C에서 아이소시아네이트 함량이 2.0%로 떨어질 때까지 반응시킨다. 생성된 예비중합체를 이후 4.6 부의 디아이아이소프로필아민과 반응시켜 캡핑시킨다. 생성된 PTHF 강인화제 4는 9,000의 M_n 및 19,900의 M_w 를 갖는다.
- [0082] PTHF 강인화제 5는, 2900 분자량의 PTHF 다이올 70.8 부 및 트라이메틸올프로판 0.5 부를 60°C로 균질화될 때까지 혼합시킨 후, 8.2 부의 헥사메틸렌 디아이아이소시아네이트를 혼합시키면서 첨가하여 제조된다. 상기와 동일한 촉매 0.2 부를 첨가하고, 그 혼합물을 85°C에서 아이소시아네이트 함량이 2.0%로 떨어질 때까지 반응시킨다. 생성된 예비중합체를 이후 20.3 부의 2,2'-다이알릴비스페놀 A와 반응시켜 캡핑시킨다. 생성된 PTHF 강인화제 5는 11,900의 M_n 및 35,100의 M_w 를 갖는다.
- [0083] 대조군 강인화제 A는, 폴리에터 폴리올 및 지방족 디아이아이소시아네이트로부터 제조된 아이소시아네이트-종결된 폴리우레탄 예비중합체로서, 이때 상기 아이소시아네이트기는 o,o-다이알릴 비스페놀 A로 캡핑되며, EP 308 664의 실시예13에 기재된 바와 같이 제조된다. 대조군 강인화제 A는 6,900의 M_n 및 13,200의 M_w 를 갖는다.
- [0084] 강인화 고무 3911은, 1/3 중량이 대략 비스페놀 F의 액체 다이글리시딜 에터 50%, 하이카(Hycar) 1300X13 고무

(약 -40°C 의 T_g 를 갖는 카복실-종결 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 노베온에서 입수가능) 40%, 및 비스페놀 A 2 내지 5%의 반응 생성물이고, 2/3 중량이 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터(D.E.R.™ 330, 다우 케미칼)이다. 강인화 고무 3911은 1중량부의 스트럭톨(Struktol)™ 3611 고무-개질된 에폭시 수지(쉴 앤드 사일라허(Schill & Seilacher)에서 상업적으로 입수가능)를 2 중량부의 D.E.R. 330 에폭시 수지와 블렌딩시킴에 의해 제조된다.

[0085] 스트럭톨™ 3604는 대략 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터 60% 및 하이카(Hycar) 1300X8 고무(약 -52°C 의 T_g 를 갖는 카복실-종결된 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 노베온에서 입수가능) 40%의 반응 생성물이다. 이는 쉴 앤드 사일라허에서 상업적으로 입수가능하다.

[0086] 스트럭톨™ 3614는 대략 비스페놀 A의 액체 다이글리시딜 에터 60% 및 하이카(Hycar) 1300X13 고무(약 -40°C 의 T_g 를 갖는 카복실-종결된 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 노베온에서 입수가능) 40%의 반응 생성물이다. 스트럭톨™ 3614는 쉴 앤드 사일라허에서 상업적으로 입수가능하다.

[0087] 카네카 케인 에이스(Kaneka Kane Ace) MX 156은 에폭시 수지 중의 코어-쉘 고무의 약 25% 분산액이다. 상기 코어-쉘 고무는 가교결합된 폴리부타다이엔 코어를 갖는다. 이는 카네카 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0088] 아미큐어™ CG-1200은 애어 프로덕츠 앤드 케미칼즈로부터 입수가능한 시아노구아니딘 에폭시 경화제(hardener)이다.

[0089] EP796은 미국 특허 제4,659,779호의 컬럼 2 라인 39 내지 57, 및 컬럼 4 라인 34 내지 컬럼 6 라인 54에 기재되어 있는 중합체 매트릭스 중의 트리스(2,4,6-다이메틸아미노메틸)페놀이다.

[0090] 다이나실란(Dynasilan) A187은 독일 프랑크푸르트 소재의 데구싸로부터 입수가능한 에폭시 실란이다.

[0091] 실시예 1 내지 10 및 비교예 샘플 A

1. 구조 접착제 제조

[0093] 실시예 1 내지 10 및 비교예 샘플 A를 표 1에 개시된 성분들로부터 제조한다. 출발 물질의 첨가 순서가 상이한 2 종의 배합 공정이 이를 제조하기 위해 이용된다.

[0094] 구조 접착제 실시예 1 내지 3, 9, 10 및 비교예 샘플 A, 고무-개질된 에폭시 수지, 추가 에폭시 수지(들), 베르사트산 에스터 모노에폭시 에스터 및 착색제를 90°C 에서 행성형 혼합기에서 30분간 혼합한다. 그 후 발연 실리카를 첨가하고, 그 혼합물을 50°C 에서 추가 30분간 교반한다. 최종적으로 EP 796, 아미큐어 CG 1200 및 폴리비닐 부티랄 겔화 화합물을 첨가하고, 15분간 교반한다. 모든 혼합 단계들을 진공 하에 수행한다. 폴리테트라하이드로푸란-계 강인화제를 이후 첨가하고, 그 조성물을 균질해질 때까지 혼합한다.

[0095] 구조 접착제 실시예 4 내지 8의 제조에 이용된 방법에서는, 폴리테트라하이드로푸란-계 강인화제가 제 1 단계에서 블렌딩되고, 고무-개질된 에폭시 수지가 마지막 단계에서 교반된다.

표 1

성분	중량부										
	실시예 번호										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	A*
PTHF 강인화제 1	18.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PTHF 강인화제 2	0	18.9	0	18.9	18.9	18.9	18.9	0	0	0	0
PTHF 강인화제 3	0	0	18.9	0	0	0	0	0	0	0	0
PTHF 강인화제 4	0	0	0	0	0	0	0	0	18.9	0	0
PTHF 강인화제 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18.9	0
대조군 강인화제 A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18.9
강인화 고무 3911	37.7	37.7	37.7	0	0	0	0	37.7	37.7	37.7	37.7
스트리틀 3604	0	0	0	18.9	0	12.6	0	0	0	0	0
스트리틀 3614	0	0	0	0	18.9	0	12.6	0	0	0	0
MX 156	0	0	0	0	0	0	0	18.9	0	0	0
DER 330 에폭시 수지	5.1	5.1	5.1	24.0	24.0	30.1	30.1	24.0	5.1	5.1	5.1
DER 671 에폭시 수지	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1
베르사트산 모노에폭시 에스터	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
다이나살란 A187	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
착색제	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
발연 실리카	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
EP796	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
폴리비닐부티랄	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
아미큐어 CG-1200	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8

* 본 발명의 실시예가 아님

[0096]

2. 다양한 온도에서의 냉간 압연 강에서의 충격 박리 시험

[0098]

ISO 11343 웨지 충격 방법에 따라 실시예 1 내지 10 각각과 비교예 샘플 A를 사용하여 충격 박리 시험을 수행한다. 시험을 2 m/초의 작동 속도로 수행하였다. 기재는 1 mm 냉간 압연 강 1403이다.

[0099]

다수개의 시험 샘플을 각 접착제를 사용하여 준비한다. 시험 쿠톤은 90 mm X 20 mm로서 결합 면적은 30 X 20 mm이다. 샘플을 아세톤으로 닦아서 준비한다. 0.15 mm X 10 mm의 넓은 테플론 테이프를 시험 쿠톤에 가하여 결합 영역을 한정한다. 그 후 구조 접착제를 후자(latter) 쿠톤의 결합 영역에 가하고, 제 1 쿠톤 상으로 스퀴즈(squeeze)하여 각각의 시험편을 제조한다. 접착제 층은 0.2 mm 두께이다. 접착제를 180°C에서 30분간 경화시킨다.

[0100]

충격 박리 시험을 23°C, -20°C, -40°C, -50°C 및 -70°C에서 수행한다(예외로, 실시예 1 및 3은 23°C도 및 -40°C에서만 시험되고, 실시예 7은 또한 +80°C에서도 시험된다). 충격 박리 시험 결과는 표 2에 기재된 바와 같다. 고무 함량 및 강인화제는 또한 표 2에 기재된 바와 같다.

표 2

실시예 또는 비교예 샘플 번호	% 고무	강인화제	충격 박리 결과, N/mm						
			80°C	23°C	-20°C	-40°C	-50°C	-60°C	-70°C
1	5.0	1	ND	59	ND	60	ND	ND	ND
2	5.0	2	ND	63	70	62	68	52	0
3	5.0	3	ND	59	ND	52	ND	ND	ND
4	7.5	2	ND	59	61	64	45	48	7
5	7.5	2	ND	66	65	68	57	63	6
6	5.0	2	ND	59	60	59	58	58	55
7	5.0	2	53	60	63	62	63	60	58
8	5.7	2	ND	60	53	54	53	44	5
9	5.0	4	ND	60	64	65	62	62	51
10	5.0	5	ND	60	65	62	49	53	4
A*	5.0	A	ND	57	55	6	1	0	0

*본 발명의 실시예가 아님. ND는 측정되지 않음을 의미한다.

[0101]

표 2의 데이터로부터 알 수 있듯이, 비교예 접착제는 -40°C에서 매우 불량한 충격 박리 강도를 보인다. 한편, 구조 접착제 실시예 2 및 4 내지 10은 모두 이들의 충격 박리 강도의 대부분 또는 전부가 적어도 -60°C 및 일부 경우 -70°C에서도 유지된다. 또한, 본 발명의 모든 실시예는, 모든 경우에서 동일한 강인화제 수준에도 불구하고, 비교예 샘플의 경우보다 23°C에서 높은 충격 박리 강도를 보임에 주목해야 한다.

[0103]

3. 냉간 압연 강에서의 텁 전단 시험

[0104]

구조 접착제 실시예 1 내지 3, 9 및 10과 비교예 샘플 A를 DIN EN 1465에 따라 텁 전단 강도에 대해 평가한다. 시험은 10 mm/분의 시험 속도에서 수행된다. 기판은 1 mm 탈그리스화된(degreased) 냉간 압연 강 1403이다. 시험은 23°C에서, 텁 전단 강도 측정에 의해 수행된다.

[0105]

시험편은 각 접착제를 사용하여 제조된다. 각 경우에서 결합된 면적은 25 X 10 mm이다. 접착제 층은 0.2 mm 두께이다. 접착제는 180°C에서 30분간 경화된다.

[0106]

결과는 표 3에 기재되어 있다.

표 3

실시예 또는 비교예 샘플 번호	강인화제 유형	텅 전단 강도, MPa
1	1	30
2	2	31
3	3	32
9	4	29
10	5	32
A	A	33

[0107]

표 3으로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 구조 접착제는 대조군의 경우와 매우 유사한 실온에서의 텁 전단 강도 및 연신 특성을 보인다.

[0109]

4. 다른 금속 기재 상에서의 충격 박리 및 텁 전단 시험

[0110]

충격 박리 시험은, 상기 기재된 방식으로 실시예 2 및 비교예 샘플 A를 사용하여 수행된다. 시험되는 기재는

(1) 0.9 mm 고온 침지된 아연 코팅 강(8-340-LAD+2), (2) 0.9 mm 전기아연도금 강(DC04-B+ZE) 및 (3) 알로딘 2040으로 표면 전처리된 1.2 mm 알루미늄(AA 6016)이다. 샘플을 상술된 바와 같이 제조한다. 충격 박리 시험은 23°C 및 -40°C에서 수행된다. 랩 전단 시험은 23°C에서 수행된다. 충격 박리 시험의 결과는 표 2에 기재된 바와 같다. 고무 함량 및 강인화제도 또한 표 2에 기재된 바와 같다. 결과는 표 4에 기재되어 있다.

표 4

실시예 또는 비교예 샘플 번호	강인화제 유형	기재	충격 박리 강도, 23°C	충격 박리 강도, -40°C	랩 전단 강도, MPa
2	2	HDS ¹	60	59	32
A*	A	HDS ¹	59	3	34
2	2	EG ²	64	60	25
A*	A	EG ²	61	8	24
2	2	Al ³	50	48	26
A*	A	Al ³	42	9	27

¹고온 침지 강. ²전기아연도금 강. ³알루미늄.

[0111]

표 4의 데이터는 상기 구조 접착제가 다른 금속들에 결합되는데 사용되는 경우 냉간 압연 강 기재의 사용 시에 보인 경향이 반복됨을 기재하고 있다. 실시예 2 및 비교예 샘플 A에 대한 충격 강도는 (랩 전단 강도와 같이) 3종의 기재 모두에서 실온에서 거의 대등하였다. 그러나, 실시예 2의 구조 접착제는 -40°C에서 충격 박리 강도를 유지하는 반면, 비교예는 -40°C에서는 충격 박리 강도를 거의 완전히 소실하는 것으로 나타난다.

[0113]

실시예 11 내지 13

[0114]

실시예 11 내지 13은 실시예 1 내지 10에서 기재된 동일한 일반적 방식으로 제조된다. 충격 박리 시험은 23°C 및 -60°C에서 수행된다. 랩 전단 시험은 전술된 실시예들에서 기재된 방식으로 수행된다. 배합 성분 및 결과는 표 5에 기재되어 있다.

표 5

성분	중량부		
	실시예 번호		
	11	12	13
PTHF 장인화제 2	18.9	18.9	18.9
장인화 고무 3911	37.7	37.7	37.7
DER 330 에폭시 수지	0	12.6	17.7
DER 671 에폭시 수지	25.2	12.6	7.6
베르사트산 모노에폭시 애스터	1.2	1.2	1.2
다이나살란 A187	0.7	0.7	0.7
착색제	0.4	0.4	0.4
발연 실리카	8.1	8.1	8.1
EP796	1.1	1.1	1.1
폴리비닐부티랄	2.9	2.9	2.9
아미큐어 CG-1200	3.8	3.8	3.8
충격 박리 강도, 23°C, N/mm	58	57	55
충격 박리 강도, -60°C, N/mm	49	48	46
랩 전단 강도, MPa	31	30	31

[0115]

[0116] 실시예 14 내지 20

[0117]

실시예 14 내지 20은 실시예 1 내지 10에서 기재된 동일한 일반적 방식으로 제조된다. 구조 접착제 실시예 14 내지 20은 모두 표 6에 기재된 다양한 양의 충전제를 함유한다. 랩 전단 시험은 전술된 실시예들에서 기재된 방식으로 수행된다. 충격 박리 시험은 23°C 및 -40°C에서 전술된 실시예들에서 기재된 바와 같이 수행된다. 영률은 DIN/EN/ISO 527-1에 따라 23°C에서 측정된다. 모든 경우에서 기재는 0.9 mm 전기아연도금 강(DC 04-B+ZE)이다. 유리 전이 온도는 시차 주사 열계량법으로 측정된다. 배합 성분 및 결과는 표 6에 기재되어 있다.

표 6

성분	중량분						
	실시예 번호						
	14	15	16	17	18	19	20
PTHF 강인화제 2	17.9	17.9	18.5	18.0	18.0	18.0	18.0
스트리톨 3614	10.2	9.4	9.1	8.8	8.3	7.6	7.6
에폭시 수지 혼합물 ¹	29.2	27.1	26.0	25.3	22.8	22.2	21.8
에폭시 수지/폴리에스터 수지 블렌드 ²	25.4	23.6	22.6	22.0	20.7	18.9	19.0
베르사트산 모노에폭시 에스터	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6
다이나살란 A187	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
착색제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
발연 실리카	7.9	7.4	7.1	6.9	6.5	6.0	5.9
EP796	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7
아미큐어 CG-1200	3.8	3.5	3.4	3.3	3.1	2.9	2.8
탄산칼슘	0	5	7.5	10.0	15.2	19.4	10.0
규화석	0	0	0	0	0	0	10.0
칼슘 옥사이드	4.3	4.0	3.7	3.6	3.3	3.1	3.0
특성							
충전제 중량%	4.3	9.0	11.2	13.6	18.5	22.5	23.0
랩 전단 강도, MPA	22.6	22.1	21.7	21.9	20.8	20.0	20.6
충격 박리 강도, 23°C, N/mm	53	51	45	50	48	41	42
충격 박리 강도, -40°C, N/mm	47	46	45	48	40	37	41
유리 전이 온도, °C	ND	91	86	91	86	84	84

¹ 비스페놀 A 의 액체 및 고체 다이글리시딜 에터의 블렌드. ^{24:1} 중량비의 비스페놀 A 의 액체 다이글리시딜 에터 및 선형 하이드록실-종결 폴리에스터 (에보니크(Evonik)의 다이아콜(Dynacoll) 7330).

[0118]

[0119] 표 6에 기재된 결과는 본 발명의 구조 접착제가 이들의 접착성이 충전제의 양의 증가함에 따라 어떻게 유지되는 가를 보여 준다. 충전제 함유 수준이 0 내지 20 중량% 초과로 증가되는 경우 랩 전단 강도 및 충격 박리 강도에서 단지 약간의 변화가 보인다. 구조 접착제 실시예 14 내지 20 모두는 실온 및 -40°C 모두에서 우수한 랩 전단 강도 및 우수한 충격 박리 강도를 가진다.

[0120]

구조 접착제 실시예 20은 0.8 mm 아연도금(SCGA 270) 기재를 사용하여 충격 박리 강도에 대해 추가로 평가된다. 샘플 제작 및 시험 프로토콜은 상기 실시예들에서와 같다. 비교를 위해, 2개의 상업적으로 입수 가능한 충돌 내 구성을 갖는 접착제 제품을 유사하게 평가한다. 결과는 표 7에 기재된 바와 같다.

표 7

실시예 또는 비교예 샘플 번호	기재	충격 박리 강도, 23°C, N/mm
20	아연도금 SCGA 270	34
시판 CDA 1*	아연도금 SCGA 270	18
시판 CDA 2*	아연도금 SCGA 270	20

*본 발명의 실시예가 아님.

[0121]

[0122] 표 7의 결과는 본 발명의 구조 접착제가 시판 제품들의 경우 보다 아연도금 상에서 훨씬 우수한 충격 박리 강도를 가짐을 보인다.

[0123]

구조 접착제 실시예 14는 23°C 및 30°C에서 저장 안정성에 대해 평가된다. 저장 안정성은 언급된 온동서 6개월 동안 저장된 후에 접도의 변화를 측정함에 의해 결정된다. 접도는 보린(Bohlin) 콘/플레이트(cone/plate) 접도계(콘/플레이트 4/20)를 사용하여 45°C에서 측정된다. 밀봉 용기 내에서 23°C에서 6개월 동안 시효시킨 후, 구조 접착제 14의 접도는 108로부터 단지 142 Pa · s로만 증가한다. 비교를 위해, 상업적으로 입수 가능한 충돌 내

구성을 갖는 접착제 제품은 유사한 조건 하에 6개월 동안 시효된 경우 점도는 175로부터 555 Pa · s로 증가됨을 보여 준다.