 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2011-0005256 <b>(43) 공개일자</b> 2011년01월17일
<p>(51) Int. Cl.  <i>C09J 163/00</i> (2006.01) <i>C09J 11/00</i> (2006.01)  <i>C09J 9/00</i> (2006.01) <i>C09J 5/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7025016</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월10일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년11월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/040164</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/126862          국제공개일자 2009년10월15일</p> <p>(30) 우선권주장          61/123,927 2008년04월11일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인  <b>쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니</b>          미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자  <b>캄프벨 크리스토퍼 제이</b>          미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  <b>포시우스 알폰수스 브이</b>          미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터          (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  <b>양영준, 김영</b></p>
<p>전체 청구항 수 : 총 22 항</p>	
<b>(54) 1액형 에폭시계 구조용 접착제</b>	

**(57) 요약**

본 발명은 에폭시 수지, 강인화제, 구조용 접착제의 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 반응성 액체 개질제, 및 잠재성 아민 경화제를 포함하는 1액형 에폭시 구조용 접착제에 관한 것이다. 구조용 접착제는 선택적으로 반응성 희석제, 합성 광물 섬유, 충전제, 안료 및 그 조합을 포함할 수 있다. 구조용 접착제는 깨끗한 표면을 갖는 금속 부품들뿐만 아니라 탄화수소-함유 물질, 예를 들어 오일, 가공 조제 및 윤활제로 오염된 표면을 갖는 금속 부품들 사이에 접착된 접합부(bonded joint)를 형성하는 데 사용될 수 있다.

(72) 발명자

**교로디서 일야**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**가드담 바부 엔**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**마호니 웨인 에스**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

에폭시 수지;

강인화제;

접착제의 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 반응성 액체 개질제; 및

잠재성 아민 경화제를 포함하는 접착제.

### 청구항 2

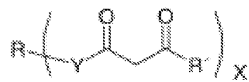
제1항에 있어서, 반응성 액체 개질제의 양은 접착제의 약 7 중량% 내지 약 12 중량% 범위의 양으로 존재하는 접착제.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 아세토아세톡시-작용화된 화합물인 접착제.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 하기 화학식을 갖는 화합물인 접착제:



(여기서,

X는 1 내지 10의 정수이고;

Y는 O, S 또는 NH이고;

R은 폴리하이드록시 알킬, 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리옥시 알킬, 폴리옥시 아릴 및 폴리옥시 알킬아릴; 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬, 폴리옥시 폴리하이드록시 아릴, 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴; 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴로 이루어진 잔기의 군으로부터 선택되는 잔기이며, 여기서 R은 탄소 원자를 통해 Y에 연결되고; R'는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 선형 또는 분지형 또는 환형 알킬임).

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 광물 섬유를 추가로 포함하는 접착제.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 110℃에서 30분 동안 경화시 중첩 전단 강도(lap shear strength)가 적어도 17.2 MPa (2500 psi)인 접착제.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 110℃에서 30분 동안 경화시 T-박리 강도(T-peel strength)가 적어도 5.2 N/cm-폭 (3.0 lb<sub>f</sub>/in-폭)인 접착제.

### 청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 약 20 중량% 내지 약 90 중량%의 에폭시 수지, 약 5 중량% 내지 약 55 중량%의 강인화제, 및 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 잠재성 아민 경화제를 포함하는 접착제.

## 청구항 9

제1항 내지 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지는 비스페놀 A의 지방산 개질된 다이글리시딜 에테르를 포함하는 접착제.

## 청구항 10

에폭시 수지;

강인화제;

반응성 액체 개질제;

잠재성 아민 경화제; 및 약 37 중량% 내지 약 42 중량%의  $\text{SiO}_2$ , 약 18 중량% 내지 약 23 중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 약 34 중량% 내지 약 39 중량%의  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , 0 중량% 내지 약 1 중량%의  $\text{FeO}$ , 및 약 3 중량%의  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 무기 광물 함유를 포함하는 접착제.

## 청구항 11

에폭시 수지, 강인화제, 접착제의 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 반응성 액체 개질제, 및 잠재성 아민 경화제를 포함하는 접착제를 제공하는 단계;

접착제를 2개의 기재 중 적어도 하나에 적용하는 단계;

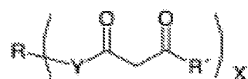
2개의 기재들 사이에 접착제가 개재되도록 기재들을 접합시키는 단계; 및 접착제를 경화시켜 접착된 접합부(bonded joint)를 형성하는 단계를 포함하는, 2개의 기재들 사이에 접착된 접합부를 형성하는 방법.

## 청구항 12

제11항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 아세토아세톡시-작용화된 화합물인 방법.

## 청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 반응성 액체 개질제는 하기 화학식을 갖는 아세토아세톡시-작용화된 화합물인 방법:



(여기서,

X는 1 내지 10의 정수이고;

Y는 O, S 또는 NH이고;

R은 폴리하이드록시 알킬, 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리옥시 알킬, 폴리옥시 아릴 및 폴리옥시 알킬아릴; 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬, 폴리옥시 폴리하이드록시 아릴, 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴; 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴로 이루어진 잔기의 군으로부터 선택되는 잔기이며, 여기서 R은 탄소 원자를 통해 Y에 연결되고; R'는  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  선형 또는 분지형 또는 환형 알킬임).

## 청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 광물 함유를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제는 110°C에서 30분 동안 경화시 중첩 전단 강도가 적어도 17.2 MPa (2500 psi)인 방법.

#### 청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제는 110℃에서 30분 동안 경화시 T-박리 강도가 적어도 5.2 N/cm-폭 (3.0 lb<sub>f</sub>/in-폭)인 방법.

#### 청구항 17

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제는 약 20 중량% 내지 약 90 중량%의 에폭시 수지, 약 5 중량% 내지 약 55 중량%의 강인화제, 및 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 잠재성 아민 경화제를 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 기재는 탄화수소-함유 물질로 오염된 방법.

#### 청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 기재는 금속인 방법.

#### 청구항 20

에폭시 수지, 강인화제, 반응성 액체 개질제, 잠재성 아민 경화제, 및 약 37 중량% 내지 약 42 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 약 18 중량% 내지 약 23 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 약 34 중량% 내지 약 39 중량%의 CaO + MgO, 0 중량% 내지 약 1 중량%의 FeO, 및 약 3 중량%의 K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O를 포함하는 무기 광물 섬유를 포함하는 접착제를 제공하는 단계;

접착제를 2개의 기재 중 적어도 하나에 적용하는 단계;

2개의 기재들 사이에 접착제가 개재되도록 기재들을 접합시키는 단계; 및

접착제를 경화시켜 접착된 접합부를 형성하는 단계를 포함하는, 2개의 기재들 사이에 접착된 접합부를 형성하는 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 적어도 하나의 기재는 탄화수소-함유 물질로 오염된 방법.

#### 청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 적어도 하나의 기재는 금속인 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 1액형 에폭시계 구조용 접착제 조성물, 특히 경화시 구조 조립에 유용한 특성을 나타내는 에폭시계 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 구조용 접착제 조성물의 용도 및 본 조성물을 사용하여 부품들을 접합시키는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 구조용 접착제는 실제의 접착제 접착 강도가 실온에서 6.9 MPa (1,000 psi)를 초과하도록 목재, 복합재 또는 금속과 같은 다른 고강도 재료들을 접합시키는 데 사용되는 재료로 정의될 수 있다. 구조용 접착제는 범용의 산업적 응용으로부터 자동차 및 항공우주 산업에서의 고성능 응용에 이르기까지 매우 다양한 용도를 가질 수 있다. 구조용 접착제는 종래의 접합 기술, 예를 들어 용접 또는 기계적 패스너 (즉, 너트 및 볼트, 나사 및 리벳 등)를 대체하거나 또는 증강하는 데 사용될 수 있다. 특히, 운송 산업 (예를 들어, 자동차, 항공기 또는 선박)에서, 구조용 접착제는 기계적 패스너의 경량의 대안(light weight alternative)을 제공할 수 있다. 구조용 접착제로서 적합하기 위해서, 접착제는 높은 기계적 강도 및 내충격성을 가질 것이 요구된다.

[0003] 열경화된 에폭시계 접착제의 고유한 취성은 경화된 에폭시 조성물에 더 큰 내충격성을 부여하는 강인화제(toughening agent)를 접착제 조성물에 첨가함으로써 극복될 수 있다. 이러한 시도는 자유-라디칼(free-

radical) 중합성 단량체로부터 에폭사이드 중에서 원위치에서(in situ) 중합되는 탄성중합체 입자의 첨가, 공중합체 안정제의 첨가, 탄성중합체 분자 또는 별도의 탄성중합체 전구체 분자의 첨가, 또는 코어/셸(core/shell) 중합체의 첨가를 포함한다. 전형적으로, 만족스러운 강인성 및/또는 내충격성을 달성하기 위해서 다소 많은 양의 강인화제가 사용되어야 할 수도 있다. 그러나, 다량의 강인화제, 예를 들어, 코어/셸 중합체는 접착제 조성물의 점도를 증가시켜 취급성이 불량해지게 한다. 그러므로, 더 낮은 수준의 강인화제에서 동일한 또는 심지어 개선된 강인화 효과 및/또는 내충격성을 갖는 조성물, 특히 구조용 접착제로서 적합한 조성물을 제공할 필요가 있다.

[0004] 강인화제를 사용하면 정하중(static load)에 대한 내충격성이 개선되었지만, 양호한 내충돌성(crash resistance), 즉 동하중에 대한 양호한 내충격성을 갖는 구조용 에폭시계 접착제를 제공할 필요가 여전히 있게 된다. 양호한 내충돌성은 접착제로 접착된 구조물이 차량 충돌의 경우에 일어날 수 있는 갑작스런 충격시 에너지를 흡수하는 능력을 의미한다.

[0005] 추가적으로, 소정의 조립 응용에서, 특히 부품을 접합하는 데 스폿 용접이 사용되는 경우에, 짧은 경화 기간 후에 높은 또는 개선된 접착 및 응집 강도를 달성하는, 신속하게 경화시키는 접착제가 요구될 수 있다. 예를 들어, 차량 조립에 사용되는 자동화 조립 라인에서, 소정의 구성요소들은 스폿식 유도 경화(spotwise induction curing)에 의해 국소적으로 접합된다. 이는 부분적으로 경화된 영역들이 비-경화 영역들에 의해 분리되게 하는데, 비-경화 영역에서는 예를 들어 조립체의 열처리에 의한 바디(body)의 완전한 경화 전에 후속 공정 단계에서 다른 구성요소들이 부가될 수 있다. 이러한 가열 기간은 매우 짧을 수 있으며, 예를 들어, 1분 미만일 수 있다. 그러나, 유도-경화된 영역은 조립체의 완전한 경화 전에 안전한 기계적 취급을 허용하는 충분한 접착 및 응집 강도를 가질 필요가 있다.

[0006] 더욱이, 구조용 접착제는 탄화수소-함유 물질, 예를 들어 광유, 가공 조제 (예컨대, 딥-드로잉 제제), 윤활제 (예컨대, 건식 윤활유(dry lube), 그리스(grease) 및 소일(soil)) 등으로 오염된 금속 표면에 충분한 접착력을 제공하는 것이 유리하다. 표면으로부터 탄화수소-함유 물질을 제거하는 것이 극히 어려울 수 있음이 잘 알려져 있다. 건식 와이핑(dry wiping) 및/또는 가압 공기의 사용과 같은 기계적 처리는 금속 표면 상에 탄화수소-함유 물질의 박층을 남기는 경향이 있다. 미국 특허 제6,849,589호에 개시된 것과 같은 액체 세정 조성물은 효과적일 수 있지만, 세정 액체가 수집되어 재활용되거나 또는 폐기되어야 하기 때문에 가공처리 관점에서 덜 바람직할 수 있다. 추가적으로, 세정 단계 후에는 건조 기간이 통상 필요하다.

[0007] 따라서, 하기의 특성들 중 하나 이상을 나타내는 구조용 접착제에 대한 지속적인 필요성이 존재한다: 높은 기계적 강도 및 내충격성; 합리적인 경화 시간; 깨끗한 표면에 대한 점착성; 탄화수소-함유 물질, 예를 들어 다양한 오일 및 윤활제로 오염된 표면에 대한 점착성.

### 발명의 내용

[0008] 일 실시 형태에서, 본 발명은 에폭시 수지, 강인화제, 접착제의 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 반응성 액체 개질제, 및 잠재성 아민 경화제를 포함하는 접착제를 제공한다.

[0009] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 에폭시 수지, 강인화제, 반응성 액체 개질제, 잠재성 아민 경화제, 및 약 37 중량% 내지 약 42 중량%의  $\text{SiO}_2$ , 약 18 중량% 내지 약 23 중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 약 34 중량% 내지 약 39 중량%의  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , 0 중량% 내지 약 1 중량%의  $\text{FeO}$ , 및 약 3 중량%의  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 무기 광물 섬유를 포함하는 접착제를 제공한다.

[0010] 추가의 실시 형태에서, 본 발명은 2개의 기재들 사이에 접착된 접합부(bonded joint)를 형성하는 방법을 제공하며, 이 방법은 에폭시 수지, 강인화제, 접착제의 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재하는 반응성 액체 개질제, 및 잠재성 아민 경화제를 포함하는 접착제를 제공하는 단계, 상기 접착제를 2개의 기재들 중 적어도 하나에 적용하는 단계, 2개의 기재들 사이에 접착제가 개재되도록 기재들을 접합시키는 단계, 및 상기 접착제를 경화시켜 접착된 접합부를 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 또 다른 추가의 실시 형태에서, 본 발명은 2개의 기재들 사이에 접착된 접합부를 형성하는 방법을 제공하며, 이 방법은 에폭시 수지, 강인화제, 반응성 액체 개질제, 잠재성 아민 경화제, 및 약 37 중량% 내지 약 42 중량%의  $\text{SiO}_2$ , 약 18 중량% 내지 약 23 중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 약 34 중량% 내지 약 39 중량%의  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , 0 중량% 내지 약 1 중량%의  $\text{FeO}$ , 및 약 3 중량%의  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 무기 광물 섬유를 포함하는 접착제를 제공하는 단계, 접착제를 2개의 기재들 중 적어도 하나에 적용하는 단계, 2개의 기재들 사이에 접착제가 개재되도록 기재들을 접합시

키는 단계, 및 접착제를 경화시켜 접착된 접합부를 형성하는 단계를 포함한다.

[0012] 본 발명의 다른 특징 및 태양은 본 발명의 상세한 설명을 고려함으로써 자명해질 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그의 적용에 있어서 하기의 설명에 기재되는 구성요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능할 수 있으며, 다양한 방법으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용되는 어법 및 용어는 설명을 목적으로 하는 것이지, 제한적인 것으로 간주되어서는 안 되는 것으로 이해해야 한다. 본 명세서에서 "구비하는"(including), "포함하는"(comprising), 또는 "갖는"(having) 및 이들의 변형의 사용은 그 후에 열거된 항목 및 그 등가물뿐만 아니라 추가 항목을 포함하는 것으로 의의된다. 본 명세서에 언급되는 임의의 수치 범위는 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 농도 범위가 1% 내지 50%로 기술되어 있다면, 2% 내지 40%, 10% 내지 30%, 또는 1% 내지 3% 등과 같은 값이 본 명세서에 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 이들은 단지 특별히 의도되는 것의 예이며, 그 최저값과 최고값 사이이고 이들 값을 포함하는 수치 값들의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 기술되어 있는 것으로 여겨져야 한다.

[0014] 본 발명은 1액형 에폭시계 구조용 접착제에 관한 것으로, 이 접착제는 적어도 하나의 에폭시 수지, 적어도 하나의 강인화제, 적어도 하나의 반응성 액체 개질제 및 적어도 하나의 잠재성 아민 경화제를 포함한다. 구조용 접착제는 선택적으로 다른 성분들, 예를 들어 반응성 희석제, 합성 광물 섬유, 충전제, 안료 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않을 수 있다. 구조용 접착제는 부품들을 함께 접착하는 데 있어서 용접 또는 기계적 패스너와 같은 통상적인 접합 수단을 대체하거나 또는 증강하는 데 사용될 수 있다.

[0015] 에폭시 수지

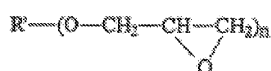
[0016] 에폭시 수지는 구조용 접착제에서 가교결합성 성분으로서 기능한다. 용어 "에폭시 수지"는 본 명세서에서 분자당 적어도 하나의 에폭시 작용기를 포함하는 단량체성, 이량체성, 올리고머성 또는 중합체성 에폭시 재료 중 임의의 것을 의미하는 데 사용된다. 그러한 화합물에는 단량체성 에폭시 화합물 및 중합체 유형의 에폭사이드가 포함되며, 그러한 화합물은 지방족, 지환족, 방향족 또는 복소환식일 수 있다. 단량체성 및 올리고머성 에폭시 화합물은 분자당 적어도 1개의, 그리고 바람직하게는 1 내지 4개의 중합성 에폭시 기를 갖는다. 중합체성 유형의 에폭사이드 또는 에폭시 수지에는 많은 펜던트 에폭시 기가 있을 수 있다 (예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체는 평균 분자량당 수천개의 펜던트 에폭시 기를 가질 수 있을 것이다). 올리고머성 에폭시 수지 및 특히 중합체성 에폭시 수지가 바람직하다.

[0017] 에폭시 수지의 분자량은 분자량이 예컨대 약 100 g/mol부터인 저분자량 단량체성 또는 올리고머성 에폭시 수지로부터 분자량이 약 50,000 g/mol 또는 그 이상인 에폭시 수지까지 변할 수 있으며, 에폭시 수지의 골격 및 치환기의 성질이 크게 변할 수 있다. 예를 들어, 골격은 임의의 유형의 것일 수 있으며, 그 위의 치환기는 옥시란 고리와 반응하는 친핵성 기 또는 친전자성 기 (예를 들어, 활성 수소 원자)를 갖지 않는 임의의 기일 수 있다. 허용가능한 치환기의 예로는 할로젠, 에스테르 기, 에테르, 설포네이트 기, 실록산 기, 니트로 기, 아미드 기, 니트릴 기, 포스페이트 기 등이 있다. 에폭시 수지들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 구조용 접착제는 특정 요건에 대하여 가교결합된 구조용 접착제의 기계적 특성을 개질하고 적응시키기 위해서 둘 이상의 에폭시 수지들의 혼합물을 포함한다.

[0018] 사용될 수 있는 에폭시 수지의 유형에는, 예를 들어 비스페놀 A와 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 페놀과 포름알데히드의 반응 생성물 (노볼락 수지), 과산 에폭시, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 에테르, 에피클로로하이드린과 p-아미노 페놀의 반응 생성물, 에피클로로하이드린과 글리옥살 테트라페놀의 반응 생성물 등이 포함된다.

[0019] 본 발명에 특히 유용한 에폭사이드는 글리시딜 에테르 유형의 것이다. 적합한 글리시딜 에테르 에폭사이드에는 하기 화학식 I의 것들이 포함될 수 있다:

[0020] [화학식 I]



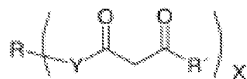
[0021]



- [0022] (여기서,
- [0023] R'는 알킬, 알킬 에테르, 또는 아릴이고;
- [0024] n은 적어도 1이고, 특히 1 내지 4의 범위임).
- [0025] 화학식 I의 적합한 글리시딜 에테르 에폭사이드에는 비스페놀 A 및 비스페놀 F, 지방족 또는 지환족 다이올의 글리시딜 에테르가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 화학식 I의 글리시딜 에테르 에폭사이드는 분자량이 약 170 g/mol 내지 약 10,000 g/mol의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 화학식 I의 글리시딜 에테르 에폭사이드는 분자량이 약 200 g/mol 내지 약 3,000 g/mol의 범위이다.
- [0026] 화학식 I의 유용한 글리시딜 에테르 에폭사이드에는 말단 에폭시 기를 갖는 선형 중합체성 에폭사이드 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 다이글리시딜 에테르) 및 방향족 글리시딜 에테르 (예를 들어, 2가 페놀을 과량의 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써 제조된 것들)가 포함된다. 유용한 2가 페놀의 예에는 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논 및 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2-다이하이드록시-1,1-다이나프틸메탄을 포함하는 다핵 페놀, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄, 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성체가 포함된다.
- [0027] 적합한 구매가능한 방향족 및 지방족 에폭사이드에는 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르 (예를 들어, 독일 로스바흐 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스 게엠베하(Hexion Specialty Chemicals GmbH)로부터 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 872, 에폰 1001, 에폰 1310 및 에포넥스(EPONEX) 1510으로 입수가가능함), DER-331, DER-332, 및 DER-334 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 입수가가능함); 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인크.(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 입수가가능한 에피클론(EPICLON) 830); PEG<sub>1000</sub>DGE (미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 폴리사이언시스, 인크.(Polysciences, Inc.)로부터 입수가가능함); 다이글리시딜 에폭시 작용기를 포함하는 실리콘 수지; 난연성 에폭시 수지 (예를 들어, DER 580, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지); 1,4-다이메탄올 사이클로헥실 다이글리시딜 에테르; 및 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르가 포함된다. 비스페놀을 기재로 하는 다른 에폭시 수지가 상표명 D.E.N., 에팔로이(EPALLOY) 및 에필록스(EPILOX)로 구매가능하다.
- [0028] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 20 중량% 내지 약 90 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 40 중량% 내지 약 70 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 60 중량% 내지 약 70 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다.
- [0029] 반응성 액체 개질제
- [0030] 접착제 제형에 대한 반응성 액체 개질제의 첨가는 에폭시 수지에 가요성을 부여하며, 생성된 접착제 내에서의 강인화제의 효과를 향상시킨다.
- [0031] 본 발명의 반응성 액체 개질제에는, 바람직하게는 말단 위치에 적어도 하나의 아세토아세톡시 기를 포함하는 아세토아세톡시-작용화된 화합물이 포함될 수 있다. 그러한 화합물에는 아세토아세톡시 기(들)를 갖는 탄화수소, 예를 들어 알킬, 폴리에테르, 폴리올, 폴리에스테르, 폴리하이드록시 폴리에스테르, 폴리옥시 폴리올 또는 그 조합이 포함된다.
- [0032] 아세토아세톡시-작용화된 화합물은 중합체일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 아세토아세톡시-작용화된 화합물은 분자량이 약 100 g/mol 내지 약 10,000 g/mol일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 아세토아세톡시-작용화된 화합물은 분자량이 약 200 g/mol 내지 약 1,000 g/mol일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 아세토아세톡시-작용화된 화합물은 분자량이 약 150 g/mol 내지 약 4,000 g/mol 미만 또는 약 3,000 g/mol 미만일 수 있다. 적합한 화합물에는 하기 화학식 II를 갖는 것들이 포함된다:



[0033] [화학식 II]



[0034]

[0035] 여기서, X는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고; Y는 O, S 또는 NH를 나타내며, 바람직하게는 Y는 O 이고; R은 폴리하이드록시 알킬, 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리옥시 알킬, 폴리옥시 아릴 및 폴리옥시 알킬아릴; 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬, 폴리옥시 폴리하이드록시 아릴, 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬아릴; 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴; 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴로 이루어진 잔기의 군으로부터 선택되는 잔기를 나타내며, R은 탄소 원자를 통해 Y 에 결합된다. 일부 실시 형태에서, R은 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬아릴 잔기, 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, 폴리에스테르 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬아릴 잔기를 나타낸다.

[0036] 잔기 R은, 예를 들어 2 내지 20 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 잔기 R은, 예를 들어 2 내지 20 또는 2 내지 10개의 산소 원자를 또한 포함할 수 있다. 잔기 R은 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0037] 폴리에스테르폴리올 잔기의 예에는 다염기성 카르복실산 또는 무수물과 화학량론적 과량의 다가 알코올의 축합 반응으로부터 얻을 수 있는, 또는 다염기성 산, 1염기성 산 및 다가 알코올의 혼합물로부터의 축합 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리에스테르폴리올이 포함된다. 다염기성 카르복실산, 1염기성 카르복실산 또는 무수물의 예에는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 다염기성 카르복실산, 1염기성 카르복실산 또는 무수물은 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.

[0038] 다염기성 카르복실산 또는 무수물의 예에는 아디프산, 글루타르산, 석신산, 말론산, 피멜산, 세바식산, 수베르산, 아젤라산, 사이클로헥산-다이카르복실산, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 하이드로프탈산 (예를 들어, 테트라하이드로프탈산 또는 헥사데하이드로프탈산) 및 상응하는 무수물뿐만 아니라 이들의 조합이 포함된다.

[0039] 1염기성 카르복실산의 예에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등뿐만 아니라 이들의 조합이 포함된다.

[0040] 다가 알코올에는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 다가 알코올에는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것들이 포함된다. 다가 알코올의 예에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 펜타에리트리올, 글리세롤 등 - 그 중합체를 포함함 - 이 포함된다.

[0041] 폴리에테르폴리올 잔기의 예에는 폴리알킬렌 옥사이드로부터 유도된 것들이 포함된다. 전형적으로, 폴리알킬렌 옥사이드는 약 2 내지 약 8개의 탄소 원자의 알킬렌 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리알킬렌 옥사이드는 약 2 내지 약 4개의 탄소 원자의 알킬렌 기를 포함한다. 알킬렌기는 선형 또는 분지형일 수 있으나 바람직하게는 선형이다. 폴리에테르폴리올 잔기의 예에는 폴리에틸렌 옥사이드 폴리올 잔기, 폴리프로필렌 옥사이드 폴리올 잔기, 폴리테트라메틸렌 옥사이드 폴리올 잔기 등이 포함된다.

[0042] R'는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 선형 또는 분지형 또는 환형 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸 등을 나타낸다.

[0043] 아세트아세톡시-작용화된 올리고머는, 예를 들어 유럽 특허 제0 847 420 B1호에 기재된 바와 같이, 알킬 아세트아세테이트, 다이케텐, 또는 다른 아세트아세틸화 화합물을 사용한 폴리하이드록시 화합물의 아세트아세틸화에 의해서 제조될 수 있다.

[0044] 다른 폴리하이드록시 화합물은 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 및 하이드록실기를 포함하는 하나 이상의 불포화 단량체의 공중합체일 수 있다. 폴리하이드록시 중합체의 추가의 예에는 부타디엔 및 아크릴로니트릴의 하이드록실-말단 공중합체, 하이드록시-말단 유기폴리실록산, 폴리테트라하이드로푸란 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 카프로락톤계 폴리올이 포함된다.

[0045] 아세트아세톡시-작용화된 중합체는, 예를 들어 케이-플렉스(K-FLEX) XM-B301 및 K-FLEX 7301 (둘 모두 미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 입수가가능함)로서 구매될 수 있다. 다른 아세트아세톡시-작용화된 화합물에는 MaAcAc 1000 MW 올리고머, MaAcAc 2000 MW 올리고머, 우레탄 diAcAc #1, 및

우레탄 diAcAc #2가 포함되며, 이들 각각에 대한 합성은 실시예 11에 기재되어 있다.

- [0046] 본 발명의 반응성 액체 개질제에는 또한 옥사미드가 포함될 수 있다. 적합한 옥사미드계 개질제에는 옥사미도 에스테르 중결된 폴리프로필렌 옥사이드가 포함될 수 있으며, 이들의 합성은 또한 실시예 11에 기재되어 있다.
- [0047] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 7 중량% 내지 약 12 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 8 중량% 내지 약 10 중량%의 반응성 액체 개질제를 포함할 수 있다.
- [0048] 강인화제
- [0049] 강인화제는 경화된 에폭시 수지의 인성을 증가시킬 수 있는, 에폭시 수지 또는 반응성 액체 개질제 이외의 중합체이다. 인성은 경화된 조성물의 박리 강도에 의해 측정될 수 있다. 전형적인 강인화제에는 코어/셸 중합체, 부타디엔-니트릴 고무, 아크릴 중합체 및 공중합체 등이 포함된다. 구매가능한 강인화제에는 다이나마르 (Dynamar)<sup>TM</sup> 폴리테트라디아민 HC 1101 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠(3M) 코포레이션으로부터 입수가가능) 및 카르복실-중결된 부타디엔 아크릴로니트릴 (미국 메인주 알프레드 소재의 에머랄드 케미칼 (Emerald Chemical)로부터 입수가가능)이 포함된다.
- [0050] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 55 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 30 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다.
- [0051] 바람직한 강인화제는 코어/셸 중합체이다. 코어/셸 중합체는, 셸이 그 위에 그래프트될 수 있는 탄성중합체를 의미하는, 그래프트가능한 탄성중합체를 포함하는 코어를 갖는 그래프트 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 탄성중합체는 유리 전이 온도가 0℃ 미만일 수 있다. 전형적으로 코어는 부타디엔 중합체 또는 공중합체, 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체 또는 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함하거나 이로 이루어진다. 이들 중합체 또는 공중합체는 가교결합될 수 있거나 또는 가교결합되지 않을 수 있다. 바람직하게는, 코어 중합체는 가교결합된다.
- [0052] 코어 상에는 하나 이상의 중합체, "셸"이 그래프트된다. 셸 중합체는 전형적으로 높은 유리 전이 온도, 즉 26℃ 초과인 유리 전이 온도를 갖는다. 유리 전이 온도는 동적 기계적 열 분석(dynamic mechanical thermo analysis, DMTA)에 의해서 측정할 수 있다 (문헌[Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984]).
- [0053] "셸" 중합체는 스티렌 중합체 또는 공중합체, 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체, 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 또는 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이렇게 생성된 "셸"은 에폭시 기 또는 산 기로 추가로 작용화될 수 있다. "셸"의 작용화는, 예를 들어 글리시딜메타크릴레이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의해 달성될 수 있다. 특히, 셸은 아세토아세톡시 부분을 포함할 수 있으며, 이 경우에 아세토아세톡시-작용화된 중합체의 양이 감소될 수 있거나, 또는 셸이 아세토아세톡시-작용화된 코어/셸 중합체에 의해서 완전히 대체될 수 있다.
- [0054] 사용할 수 있는 전형적인 코어/셸 중합체는 에컨대 폴리메틸메타크릴레이트 셸과 같은 폴리아크릴레이트 셸을 포함하는 코어/셸 중합체이다. 폴리메틸메타크릴레이트 셸과 같은 폴리아크릴레이트 셸은 가교결합되지 않을 수 있다.
- [0055] 전형적으로, 사용될 수 있는 코어/셸 중합체는 부타디엔 중합체 코어 또는 부타디엔 공중합체 코어, 예를 들어 부타디엔-스티렌 공중합체 코어를 포함하거나 그것으로 이루어진다. 부타디엔 또는 부타디엔 공중합체 코어, 예를 들어 부타디엔-스티렌 코어는 가교결합될 수 있다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 코어/셸 중합체는 입자 크기가 약 10 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 코어/셸 중합체는 입자 크기가 약 150 nm 내지 약 500 nm일 수 있다.
- [0057] 적합한 코어/셸 중합체 및 그의 제조는, 예를 들어 미국 특허 제4,778,851호에 기재되어 있다. 구매가능한 코어/셸 중합체에는, 예를 들어 파라로이드(PARALOID) EXL 2600 및 파라로이드 EXL 2691 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)로부터 입수가가능) 및 카네 에이스(KANE ACE) MX120 (벨기에의 카네카(Kaneka)로부터 입수가가능)이 포함될 수 있다.

[0058] 경화제

[0059] 본 발명에 적합한 경화제에는 잠재성 아민 경화 성분들이 포함된다. 용어 "잠재성(latent)"은 경화 성분이 실온에서는 본질적으로 반응을 나타내지 않지만, 일단 예폭시 경화 반응의 개시 온도가 초과되면 급속히 반응하여 경화를 일으키는 것을 의미한다. 이는 구조용 접착제가 경화제를 활성화시키지 않고도 실온 (약  $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ )에서 또는 적당한 가온에 의해 (즉, 경화제에 대한 반응 온도보다 낮은 온도에서) 용이하게 적용될 수 있게 한다.

[0060] 적합한 잠재성 아민에는, 예를 들어 구아니딘, 치환된 구아니딘 (예컨대, 메틸구아니딘, 다이메틸구아니딘, 트라이메틸구아니딘, 테트라메틸구아니딘, 메틸아이소바이구아니딘, 다이메틸아이소바이구아니딘, 테트라메틸아이소바이구아니딘, 헥사메틸아이소바이구아니딘, 헵타메틸아이소바이구아니딘 및 다이시안다디아미드), 치환된 우레아, 펄라민 수지, 구아나민 유도체 (예컨대, 알킬화 벤조구아나민 수지, 벤조구아나민 수지 및 메톡시메틸에톡시메틸벤조구아나민), 환형 3차 아민, 방향족 아민, 치환된 우레아 (예컨대, p-클로로페닐-N,N-다이메틸우레아 (모누론), 3-페닐-1,1-다이메틸우레아 (페누론), 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸우레아 (다이우론)), 3차 아크릴- 또는 알킬-아민 (예컨대, 벤질다이메틸아민, 트리스(다이메틸아미노)페놀, 피페리딘 및 피페리딘 유도체), 이미다졸 유도체 (예컨대, 2-에틸-2-메틸이미다졸, N-부틸이미다졸, 벤즈이미다졸, N-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>-알킬이미다졸 및 N-아릴이미다졸), 및 그 조합이 포함된다. 구매가능한 잠재성 아민에는 영국 맨체스터 소재의 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 입수가 가능한 안카민(ANCA-MINE)(등록상표) 시리즈 (2014, 2337 및 2441) 또는 일본의 아데카 코퍼레이션(Adeka Corp.)으로부터 입수가 가능한 아데카 하드너 시리즈 (EH-3615, EH-4337S 및 EH-4342S)가 포함된다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 경화제를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 경화제를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 12 중량% 내지 약 18 중량%의 경화제를 포함할 수 있다.

[0062] 기타 성분

[0063] 조성물은 반응성 희석제, 무기 광물 섬유, 충전제 및 안료와 같은 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 반응성 희석제는 접착제 조성물의 유동 특성을 제어하기 위해 첨가될 수 있다. 적합한 희석제는 적어도 하나의 반응성 말단 부분을 가질 수 있으며, 바람직하게는, 포화 또는 불포화 환형 골격을 가질 수 있다. 반응성 말단 부분에는 글리시딜 에테르가 포함된다. 적합한 희석제의 예에는 레소르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르가 포함된다. 구매가능한 반응성 희석제는 예를 들어 반응성 희석제 107 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가 가능함) 및 에포딜(EPODIL) 757 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼 인크.(Air Products and Chemical Inc.)로부터 입수가 가능함)이다.

[0065] 무기 광물 섬유는 암석(rock), 점토(clay), 슬래그(slag) 또는 유리로부터 주로 만들어지는 섬유상 무기 물질이다. 광물 섬유에는 유리 섬유 (글라스울(glasswool) 및 유리 필라멘트), 미네랄울(mineral wool) (락울(rockwool) 및 슬래그울(slagwool)) 및 내열 세라믹 섬유가 포함될 수 있다. 특히 적합한 광물 섬유는 섬유 직경이 평균 10  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다. 광물 섬유는 약 37 중량% 내지 약 42 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 약 18 중량% 내지 약 23 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 약 34 중량% 내지 약 39 중량%의 CaO + MgO, 0 중량% 내지 약 1 중량%의 FeO, 및 약 3 중량%의 K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O를 포함할 수 있다. 구매가능한 섬유에는 예를 들어 코트포스(COATFORCE)(등록상표) CF50 및 코트포스(등록상표) CF10 (네덜란드 뢰어몬드 소재의 라피누스 피브레스 비브이(Lapinus Fibres BV)로부터 입수가 가능함)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 광물 섬유를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 2 중량% 내지 약 15 중량%의 광물 섬유를 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 약 4 중량% 내지 약 8 중량%의 광물 섬유를 포함할 수 있다.

[0066] 충전제에는 접착 촉진제, 부식 방지제 및 리올로지(rheology) 조절제가 포함될 수 있다. 충전제는 실리카-젤, Ca-실리케이트, 포스페이트, 몰리브데이트, 건식 실리카, 점토, 예컨대 벤토나이트 또는 규회석, 유기-점토, 알루미늄-3수화물, 중공 유리-미소구체; 중공 중합체성 미소구체 및 탄산칼슘이 포함될 수 있다. 예시적인 시판용 충전제에는 실드엑스(SHIELDDEX) AC5 (합성 비정질 실리카, 미국 매릴랜드주 콜럼비아 소재의 더블유. 알. 그레이스(W. R. Grace)로부터 입수가 가능한 수산화칼슘 혼합물); CAB-O-SIL TS 720 (독일 하나우 소재의 카보트 게엠베하(Cabot GmbH)로부터 입수가 가능한 폴리다이메틸-실록산-중합체로 처리된 소수성 건식 실리카); 에어로실

(AEROSIL) VP-R-2935 (독일 뒤셀도르프 소재의 데구사(Degussa)로부터 입수가 가능한 소수성 건식 실리카); 유리-비드 클래스 IV (250 내지 300 마이크로미터): 마이크로-빌즈 드 베르(Micro-billes de verre) 180/300 (프랑스의 씨브이피 에스. 에이. (CVP S. A.)로부터 입수가 가능함); 유리 버블 K37: 비정질 실리카 (독일의 노이스 소재의 쓰리엠 도이칠란트 게엠베하(3M Deutschland GmbH)로부터 입수가 가능함); 민실(MINSIL) SF 20 (미국 테네시주 510 미드웨이 소재의 민코 인크.(Minco Inc.)로부터 입수가 가능함); 비정질 건식 실리카; 및 아피랄(APYRAL) 24 ESF (독일 슈반도르프 소재의 나발텍 게엠베하(Nabaltec GmbH)로부터 입수가 가능한 에폭시실란-작용화된 (2 중량%) 알루미늄 3수화물)이 포함된다. 본 발명의 구조용 접착제는 약 0 중량% 내지 약 50 중량%의 충전제를 포함할 수 있다.

[0067] 안료에는 무기 또는 유기 안료가 포함될 수 있으며, 이들에는 산화제2철, 벽돌 가루(brick dust), 카본 블랙, 산화티타늄 등이 포함된다.

[0068] 구조용 접착제 조성물

[0069] 본 발명의 구조용 접착제는 적어도 하나의 에폭시 수지, 적어도 하나의 강인화제, 적어도 하나의 반응성 액체 개질제 및 적어도 하나의 잠재성 아민 경화제를 함께 조합함으로써 제조된다. 기타 성분들이 이 제형에 첨가될 수 있는데, 이 제형에는 무기 광물 섬유, 반응성 희석제, 충전제 및 안료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0070] 일반적으로, 본 발명의 구조용 접착제는 하나 이상의 에폭시 수지를 용기에 첨가함으로써 제조된다. 둘 이상의 에폭시 수지가 사용되는 경우, 이들 수지는 균질화될 때까지 혼합된다. 이어서, 하나 이상의 증점제가 약 15분의 기간에 걸쳐 에폭시 수지 내로 서서히 첨가되고 혼합된다. 이어서, 이 혼합물은 약 80℃로 가열되고 그 온도에서 약 90분의 기간 동안 유지된다. 이어서, 이 혼합물은 상기의 열로부터 치워지고 실온으로 냉각되게 된다. 실온에서, 하나 이상의 반응성 액체 개질제가 혼합물에 첨가되고 균질해질 때까지 혼합된다. 다음으로, 하나 이상의 경화제가 혼합물에 첨가되고 균질해질 때까지 혼합된다. 다른 성분들, 예를 들어 반응성 충전제 및/또는 광물 섬유가 이 시점에서 혼합물에 첨가되고 철저히 혼합될 수 있다. 모든 성분들이 첨가된 후, 혼합물이 탈기되고 밀폐형 용기 내에 밀봉된다. 생성된 접착제는 사용할 때까지 실온에서 저장될 수 있으며, 바람직하게는 이 접착제는 약 4℃에서 저장된다.

[0071] 본 발명의 구조용 접착제는 경화시 하기의 기계적 특성들 중 하나 이상을 가질 수 있다: 중첩 전단(overlap shear)에 의해 측정된 17.2 MPa (2500 psi) 이상의 응집 강도; 내노화성(resistance to ageing); 합리적인 경화 시간; 깨끗한 금속 표면에 대한 점착성; 및 탄화수소-함유 물질, 예를 들어 다양한 오일 및 윤활제로 오염된 금속 표면에 대한 점착성.

[0072] 경화

[0073] 부분 경화.

[0074] 본 발명에 따른 일부 실시 형태에서, 조성물은 짧은 가열 경화 기간 후 바람직한 응집 강도에 도달할 수 있다. 동일한 조건에서 더 긴 기간 동안 조성물을 경화시키는 경우 응집 강도가 여전히 증가할 수 있기 때문에, 이러한 종류의 경화를 본 명세서에서는 부분 경화라고 말한다. 원칙적으로 부분 경화는 임의의 종류의 가열에 의해서 실시될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유도 경화를 부분 경화에 사용할 수 있다. 유도 경화는 교류가 지나가는 유도 코일을 재료의 근처에 배치하여 전도 재료에서 열을 발생시키도록 전기력을 사용하는 비-접촉식 가열 방법이다. 작동 코일에서의 교류는 공작물(work piece)에 순환 전류를 생성하는 전자기장을 형성한다. 작업물에서의 이러한 순환 전류는 재료의 저항성에 대항하여 흘러 열을 발생시킨다. 유도 경화 설비는 상업적으로 입수될 수 있으며, 예를 들어 독일 이스마닝 소재의 아이에프에프-게엠베하(IFF-GmbH)로부터의 EWS이다.

[0075] 완전 경화.

[0076] 완전 경화는 동일한 조건에서 샘플을 계속 열경화시키는 경우 응집 강도 및/또는 점착 강도가 더 이상 증가하지 않을 때 달성된다. 완전 경화는 혼합물을 적절한 온도에서 적절한 기간 동안 가열함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전체 (완전) 경화는 접착제 조성물을 약 110℃ 내지 약 210℃ 범위의 온도로 가열함으로써 일어날 수 있다. 다른 실시 형태에서, 전체 경화는 접착제 조성물을 약 120℃ 내지 약 180℃ 범위의 온도로 가열함으로써 일어날 수 있다. 경화 온도에 따라서, 완전 경화에 영향을 주는 가열 기간은 10분 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가열 시간은 20분 이상이다. 다른 실시 형태에서, 가열 시간은 30분 이상이다. 또 다른 실시 형태에서, 경화 시간은 약 10분 내지 약 1 시간의 범위이다.

[0077] 접착 강도.



- [0078] 에폭시 접착제는 경화시 하나 이상의 기재에 강력하고 견고한 접착을 형성하는 것이 바람직하다. 접착은 그 접착이 중첩 전단 시험으로 시험될 때 높은 전단 값에서 그리고 T-박리 시험으로 시험될 때 높은 T-박리 값에서 응집적으로 파괴된다면 견고한 것으로 여겨진다. 접착은 3가지 상이한 모드로 파괴될 수 있다: (1) 접착제가 응집 파괴 모드로 갈라져서 금속 표면 둘 모두에 접착된 접착제의 부분들을 남기거나; (2) 접착제가 접착 파괴 모드로 어느 한 쪽의 금속 표면으로부터 떨어지거나; 또는 (3) 접착 파괴 및 응집 파괴의 조합. 본 발명의 구조용 접착제는 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 동안 접착 파괴 및 응집 파괴의 조합, 더 바람직하게는 응집 파괴를 나타낼 수 있다. 접착제는 깨끗한 기재 또는 오일 처리된(oiled) 기재에 적용될 수 있다.
- [0079] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 110℃에서 30분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 17.2 MPa (2500 psi) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 20.7 MPa (3000 psi) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 24.1 MPa (3500 psi) 이상일 수 있다.
- [0080] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 125℃에서 30분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 20.7 MPa (3000 psi) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 24.1 MPa (3500 psi) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 27.6 MPa (4000 psi) 이상일 수 있다.
- [0081] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 177℃에서 20분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 17.2 MPa (2500 psi) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 24.1 MPa (3500 psi) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 27.6 MPa (4000 psi) 이상일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, 구조용 접착제는 중첩 전단 강도가 31.0 MPa (4500 psi) 이상일 수 있다.
- [0082] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 110℃에서 30분 동안 경화될 때 T-박리 강도가 5.2 N/cm-폭 (3.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 12.2 N/cm-폭 (7.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 17.5 N/cm-폭 (10.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다.
- [0083] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 125℃에서 30분 동안 경화될 때 T-박리 강도가 26.3 N/cm-폭 (15.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 52.5 N/cm-폭 (30.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 70.0 N/cm-폭 (40.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다.
- [0084] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 구조용 접착제는 177℃에서 20분 동안 경화될 때 T-박리 강도가 43.8 N/cm-폭 (25.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 78.8 N/cm-폭 (45 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 구조용 접착제는 T-박리 강도가 96.3 N/cm-폭 (55 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 구조용 접착제는 110℃에서 30분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 17.2 MPa (2500 psi) 이상이고, T-박리 강도가 5.2 N/cm-폭 (3.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 추가적으로, 본 발명의 구조용 접착제는 125℃에서 30분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 20.7 MPa (3000 psi) 이상이고, T-박리 강도가 26.3 N/cm-폭 (15 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 더욱이, 본 발명의 구조용 접착제는 177℃에서 20분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 17.2 MPa (2500 psi) 이상이고, T-박리 강도가 43.8 N/cm-폭 (25.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다. 추가적으로, 본 발명의 구조용 접착제는 177℃에서 20분 동안 경화될 때 중첩 전단 강도가 31.0 MPa (4500 psi) 이상이고, T-박리 강도가 43.8 N/cm-폭 (25.0 lb<sub>f</sub>/in-폭) 이상일 수 있다.
- [0086] 접착제 조성물의 용도
- [0087] 접착제 조성물을 결합될 두 부품 사이에 적용하고 접착제를 경화시켜 접착된 결합부를 형성함으로써, 본 발명의 접착제 조성물은 용접 또는 기계적 패스너를 보완 또는 완전히 제거하도록 사용될 수 있다. 접착제는 표면 에너지가 약 42 dyne/cm 이상인 임의의 부품 (또는 기재)에 적용될 수 있다. 본 발명의 접착제가 적용될 수 있는 적합한 기재에는 금속 (예컨대, 강, 철, 구리, 알루미늄 등, 그 합금을 포함함), 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리, 에폭시 섬유 복합재, 및 그 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 이들 기재 중 적어도 하나는 금속이다. 다른 실시 형태에서, 기재의 둘 모두는 금속이다.

- [0088] 이들 기재의 표면은 구조용 접착제의 적용 전에 세정될 수 있다. 그러나, 본 발명의 구조용 접착제는 표면 상에 탄화수소-함유 물질을 갖는 기재에 접착제가 적용되는 용용에 또한 유용하다. 특히, 구조용 접착제는 밀링 오일(mill oil), 절삭유(cutting fluid), 드로잉 오일(draw oil) 등으로 오염된 강 표면에 적용될 수 있다.
- [0089] 접착제 접착 영역에, 접착제를 액체, 페이스트, 및 가열시 액화될 수 있는 반-고체 또는 고체로서 적용할 수 있거나 또는 접착제를 스프레이로서 적용할 수 있다. 본 접착제는 연속적인 비드(bead)로서, 중간 도트(dot), 스트라이프(stripe), 사선(diagonal) 또는 유용한 접착부의 형성을 충족시킬 임의의 다른 기하학적 형태로 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 액체 또는 페이스트 형태이다.
- [0090] 접착제 배치 선택사항은 용접 또는 기계적 체결에 의해 증강될 수 있다. 용접은 스폿 용접으로서, 연속 시임(seam) 용접으로서, 또는 접착제 조성물과 상호작용하여 기계적으로 견실한 결합을 형성할 수 있는 임의의 다른 용접 기술로서 일어날 수 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 조성물은 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 이것은 선박, 항공기, 또는 자동차, 모터 바이크 또는 자전거와 같은 차량의 조립과 같은 운송수단 조립에 있어서 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 접착제 조성물은 헴-플랜지(hem-flange) 접착제로서 사용될 수 있다. 접착제는 바디 프레임 구성에 또한 사용될 수 있다. 본 조성물은 건축에서 구조용 접착제로서 또는 가정용 및 산업용 응용에서 구조용 접착제로서 또한 사용될 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 조성물은 용접 첨가제(welding additive)로서 또한 사용될 수 있다.
- [0093] 본 조성물은 금속-금속 접착제, 금속-탄소 섬유 접착제, 탄소 섬유-탄소 섬유 접착제, 금속-유리 접착제, 탄소 섬유-유리 접착제로서 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 예시적인 실시 형태가 하기의 실시예에서 제공된다. 하기의 실시예는 본 발명과, 본 발명을 적용하는 방법을 예시하기 위해 그리고 이를 제조하고 사용하는 데 있어서 당업자를 돕기 위해 제시된다. 이들 실시예는 본 발명의 범주를 어떠한 방법으로든 달리 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0095] [실시예]
- [0096] 사용된 재료
- [0097] 에어로실 VP-R-2935 (독일 뒤셀도르프 소재의 데구사로부터 입수가능함)는 소수성 건식 실리카이다.
- [0098] 안카민 2441 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠로부터 입수가능함)은 개질된 잠재성 폴리아민이다.
- [0099] 아피랄 24 ES2 (독일 슈반도르프 소재의 나발텍 게엠베하로부터 입수가능함)는 에폭시실란-작용화된 (2% w/w의) 알루미늄 3수화물 충전제이다.
- [0100] CAB-O-SIL TS 720 (독일 하나우 소재의 카보트 게엠베하로부터 입수가능함)은 폴리다이메틸-실록산-중합체로 처리된 소수성 건식 실리카이다.
- [0101] 코트포스(등록상표) CF50 (네덜란드 피어몬트 소재의 라피누스 피브레스 비브이로부터 입수가능함)은 광물 섬유이다.
- [0102] DER 732 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 입수가능함).
- [0103] 에폰 828 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가능함)은 근사 에폭시 당량이 187.5인 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르이다.
- [0104] 에폰 872 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가능함)는 근사 에폭시 당량이 625 내지 725인 비스페놀 A의 지방산 개질된 다이글리시딜 에테르이다.
- [0105] 에폰 1001F (미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가능함)는 에폭사이드 당량이 525 내지 550인, 액체 에폭시 수지 및 비스페놀-A로부터 유도되는 저분자량 고체 에폭시 수지이다.
- [0106] 에포넥스 1510 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가능함)은 근사 에폭시 당량이 210인 수소화 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르이다.
- [0107] 직경이 212 내지 300  $\mu\text{m}$ 인 유리 비드 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터

입수가능함)가 스페이서(spacer)로서 사용된다.

- [0108] IOTGA (미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수가능함)는 티오글리시드산의 아이소옥틸 에스테르이다.
- [0109] 제파민(JEFFAMINE)(등록상표) D-400 폴리에테르아민 (미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 입수가능함).
- [0110] 케이-플렉스 XM-311 (미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터 입수가능함)은 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0111] 케이-플렉스 XMB-301 (미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터 입수가능함)은 트라이-아세토아세테이트 작용성 에스테르이다.
- [0112] 케이-플렉스 UD-320-1000 (미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터 입수가능함)은 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0113] MaAcAc (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수가능함)는 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트이다.
- [0114] 피아노선 (직경 0.13 mm (0.005") 및 0.25 mm (0.010")) (미국 플로리다주 미라머 소재의 스몰 파츠 인크.(Small Parts Inc.)로부터 입수가능함).
- [0115] 파라로이드 EXL 2600 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니로부터 입수가능함)은 입자 크기가 약 250 nm인 코어/셸 구조 (코어: 폴리부타디엔-코-폴리스티렌-공중합체로 이루어진 가교결합된 고무; 셸: 폴리메타크릴레이트)를 갖는 메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 중합체이다.
- [0116] 파라로이드 EXL 2691 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니로부터 입수가능함)은 입자 크기가 약 250 nm인 코어/셸 구조 (코어: 폴리부타디엔-코-폴리스티렌-공중합체로 이루어진 가교결합된 고무; 셸: 폴리메타크릴레이트)를 갖는 메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 중합체이다.
- [0117] PEG<sub>1000</sub>DGE (미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 폴리사이언시스, 인크. (Polysciences, Inc.)로부터 입수가능함)는 폴리(에틸렌 글리콜) (n) 다이글리시딜 에테르 (CAS No. 26403-72-5)로, 폴리(에틸렌 글리콜) 단위의 분자량 n이 1000이고, 근사 에폭시 당량이 600이다.
- [0118] 실드엑스 AC5 (미국 매릴랜드주 콜럼비아 소재의 더블유. 알. 그레이스로부터 입수가능함)는 칼슘-처리된 건식 실리카 부식 억제제이다.
- [0119] 실란(SILANE) Z-6040 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝(Dow Corning)으로부터 입수가능함)은 접착 촉진제/커플링제인 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란이다.
- [0120] SR602 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니, 인크.(Sartomer Company, Inc.)로부터 입수가능함)는 에톡실화 (10) 비스페놀 A 다이아크릴레이트이다.
- [0121] t-부틸 아세토아세테이트 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함).
- [0122] 바조(VAZO)-52 (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 케미칼스(DuPont Chemicals)로부터 입수가능함)는 아조 자유-라디칼 개시제이다.
- [0123] 바조-67 또는 AIBN (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 케미칼스로부터 입수가능함)은 아조아이소부티로니트릴이다.
- [0124] 젤러-그멜린(Zeller-Gmelin) KTL N16 (독일 아이스링겐 소재의 젤러 + 그멜린 게엠베하 & 코. 카게(Zeller + Gmelin GmbH & Co. KG)로부터 입수가능함)은 덤-드로잉 오일이다.
- [0125] 시험 시편(test specimen)의 제조
- [0126] 시험 시편의 제조는 ASTM 규격 D 6386-99 및 보호 코팅 표면 제조 규격 및 실무 표면 제조 규격 제1호에 관한 협회(Society for Protective Coatings Surface Preparation Specifications and Practices Surface Preparation Specification No. 1)에 기초하였다.
- [0127] 깨끗한 강 패널.



[0128] 인산철 처리된(iron phosphated) 강 패널 (타입 "RS" 강, 10 cm (4") x 2.5 cm (1") x 0.16 cm (0.063")), 정사각형 코너, 인산철 처리된 (B-1000), 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 큐-랩 코퍼레이션(Q-Lab Corporation)으로부터 입수가가능함) 또는 냉간 압연된 강 패널 (타입 "S" 강, 30.5 cm (12") x 2.5 cm (1") x 0.08 cm (0.032")), 정사각형 코너, 1010 CRS, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 큐-랩 코퍼레이션으로부터 입수가가능함)을 헤파탄 대 아세톤의 부피비 50:50의 혼합물로 닦았다. 이어서, 이들 패널을 80℃로 유지된 알칼리 클리너 조 (45 g/L의 삼인산나트륨 및 45 g/L의 알코녹스(Alconox) 클리너) 내에 60초 동안 침지하였다. 이어서, 이들 패널을 증류된 탈이온수에서 행구고, 80℃의 오븐 내에서 건조시켰다. 모든 시험에 대해서 패널의 연마 면(ground side)을 사용하였다.

[0129] 오일 처리된 강 패널.

[0130] 적절한 오일 MSDS로부터 획득된 밀도 데이터를 사용하여, 규정된 부피의 오일을 세정된 강에 적용하여 코팅할 영역에 대해 3 g/m<sup>2</sup>의 코팅을 달성함으로써, 오일 처리된 강 패널을 제조하였다. 니트릴 글러브(glove)의 깨끗한 손가락 끝을 사용하여 표면에 걸쳐 균일하게 오일을 조심스럽게 퍼발랐다. 이어서, 표면을 닦고, 강 패널을 사용 전에 실온에서 24시간 동안 보관하였다.

[0131] 예칭된 알루미늄 패널.

[0132] 알루미늄 패널 (10 cm (4") x 17.8 cm (7") x 0.16 cm (0.063")) 또는 7.6 cm (3") x 20.3 cm (8") x 0.064 cm (0.025")의 2024-T3 베어(bare) 알루미늄을 최적화된 FPL(Optimized Forest Products Laboratory) 공정을 사용하여 예칭하였다. 이 알루미늄 패널을 88℃로 유지된 알칼리성 그리스 제거제(degreaser) (166.6 내지 238.5 L (44 내지 63 갤런)의 물 중 15,308.74 g의 아이소프레프(ISOPREP)) 중에 10분 동안 함침하였다. 이 알루미늄 패널을 그리스 제거제로부터 꺼내고 수돗물로 행구었다. 이어서, 패널을 55 내지 60℃로 유지된 FPL 예칭조 (10,697 g의 이크롬산나트륨, 72,219 g의 96% 황산, 358 g의 2024T3 베어 알루미늄, 및 238.9 L (63.1 갤런)의 물) 중에 10분 동안 함침하였다. 예칭 조로부터 꺼낸 후, 이 패널을 수돗물로 행구고, 10분 동안 공기 건조시키고, 이어서 55 내지 60℃에서 추가 10분 동안 강제 건조시켰다.

[0133] 실시예 1: 접착제 조성물

[0134] 표 1에 요약되고 하기에 추가로 상세히 설명된 바와 같이, 6개의 접착제 조성물을 제조하였다.

**표 1**

	C1 (g)	K1 (g)	C2 (g)	K2 (g)	C3 (g)	K3 (g)
에폰 828	100	100	85	85	90	90
에포텍스 1510	0	0	15	15	0	0
PEG <sub>1000</sub> DGE	0	0	0	0	10	10
파라로이드 EXL 2691	15	15	15	15	15	15
케이-플렉스 XMB-301	0	13.1	0	13.1	0	13.1
안카민 2441	20	22.6	19.7	22.3	18.8	21.4
에어로실 VP-R-2935	2	2	2	2	2	2

[0135]

[0136] 에폭시 접착제 C1의 제조.

[0137] 100 g의 에폰 828을 1 파인트(pint)의 금속 캔에 첨가하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 20 g의 안카민 2441을 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300 μm)를 접착제 내로 철저하게 혼합하였다.

[0138] 에폭시 접착제 K1의 제조.

[0139] 100 g의 에폰 828을 1 파인트의 금속 캔에 첨가하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하

였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 다음으로, 22.6 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )를 접착제 내로 철저히 혼합하였다.

[0140] 에폭시 접착제 C2의 제조.

[0141] 85 g의 에폰 828 및 15 g의 에포넥스 1510을 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 19.7 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )를 접착제 내로 철저히 혼합하였다.

[0142] 에폭시 접착제 K2의 제조.

[0143] 85 g의 에폰 828 및 15 g의 에포넥스 1510을 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 다음으로, 22.3 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )를 접착제 내로 철저히 혼합하였다.

[0144] 에폭시 접착제 C3의 제조.

[0145] 90 g의 에폰 828 및 10 g의 PEG<sub>1000</sub>DGE를 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 18.8 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제 혼합물을 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )를 접착제 내로 철저히 혼합하였다.

[0146] 에폭시 접착제 K3의 제조.

[0147] 90 g의 에폰 828 및 10 g의 PEG<sub>1000</sub>DGE를 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 다음으로, 21.4 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 용액은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제 혼합물을 탈기하고, 사용할 때까지 4℃의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다. 사용 전에, 접착제를 실온으로 가온하고, 1 중량%의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )를 접착제 내로 철저히 혼합하였다.

[0148] 일반적으로, 케이-플렉스 XMB-301을 함유한 접착제 (즉, K1, K2 및 K3)는, 실시예 2 내지 실시예 5에서 하기에 요약된 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도 측정값에 의해 입증되는 바와 같이, 케이-플렉스 XMB-301을 함유하지 않

은 접착제 (즉, C1, C2 및 C3)에 비하여 증가된 성능을 나타낸다.

[0149] 실시예 2: 110℃에서 30분 동안 깨끗한 강 상에 경화된 실시예 1의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

[0150] 접착제의 중첩 전단 강도

[0151] 전술한 바와 같이 세정된, 10 cm (4") x 2.5 cm (1") x 0.16 cm (0.063")의 크기로 준비된 인산철 처리된 강 패널을 사용하여 중첩 전단 시편을 제조하였다. ASTM 규격 D 1002 - 05에 기재된 바와 같이 각각의 시편을 생성하였다. 접착제의 약 1.3 cm (½") 폭 및 0.025 cm (0.010") 두께의 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 피착체 중 각각의 피착체의 한 에지에 적용하였다. 접착제 내의 유리 비드 (직경 212 내지 300 μm)는 스페이서로서의 역할을 하였다. 포일로 덮인 판지 시트 상의 적당한 위치에 하나의 피착체를 테이핑하였다. 2개의 피착체들 사이에 1.3 cm (½") 접착제 접착 라인(bondline)이 중첩되도록 제2 피착체를 정렬하고, 그 접착부를 폐쇄하였다. 접착 라인을 건드리지 않도록 주의하면서, 제2 피착체를 적절한 위치에 조심스럽게 테이핑하였다. 이것은 각각의 시험 조건에 대하여 각각의 접착부에 대해 행하였으며, 이때 각각에 대하여 최소 5개의 접착부에 대해 행하였다. 110℃로 예열된 2개의 14# 강 판을 시편의 상부에 조심스럽게 놓고, 예열된 열 프레스(heat press) 내로 삽입하였으며, 이때 이들 강 판의 접촉을 확실히 하기 위해 충분한 압력을 가하였다. 이들 시편을 110℃에서 30분 동안 경화시켰다. 접착제를 경화되게 한 후, 0.25 cm/min (0.1 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크(Sintech) 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼(vernier caliper)를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 인용된 중첩 전단 강도를 파괴 하중 / (측정된 접착부 폭 x 측정된 접착부 길이)로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

[0152] 접착제의 T-박리 강도.

[0153] 전술한 바와 같이 세정된, 30.5 cm (12") x 2.5 cm (1") x 0.08 cm (.032")의 크기로 준비된 냉간 압연 강 시험 시편을 사용하여 T-박리 시편을 제조하였다. ASTM D-1876에 기재된 바와 같이 시편을 생성하였다. 2 세트의 시편을 나란히 놓고, 접착제의 약 2.5 cm (1") x 22.9 cm (9") x 0.25 mm (10 밀(mil))의 스트립을 각각의 피착체에 적용하였다. 접착제 내의 유리 비드 (직경 212 내지 300 μm)는 스페이서로서의 역할을 하였다. 접착부를 폐쇄하고, 경화 동안 접착 테이프를 적용하여 이들 피착체와 함께 유지하였다. 이 접착제 접착부를 알루미늄 포일의 시트들 사이에 그리고 또한 판지들 사이에 두었다. 110℃로 예열된 2개의 14# 강 판을 시편의 상부에 조심스럽게 놓고, 예열된 열 프레스 내로 삽입하였으며, 이때 이들 강 판의 접촉을 확실히 하기 위해 충분한 압력을 가하였다. 이들 시편을 110℃에서 30분 동안 경화시켰다. 접착제를 경화되게 한 후, 30.5 cm/min (12 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 하중 데이터의 초기 부분은 무시하였다. 약 2.5 cm (1")를 박리한 후 평균 하중을 측정하였다. 인용된 T-박리 강도는 2개의 박리 측정값의 평균이었다.

[0154] 깨끗한 강에 적용되고 110℃에서 30분 동안 경화된 각각의 접착제에 대한 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험의 결과가 표 2에 요약되어 있다.

표 2

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
C1	22.1 ± 0.5 (3203 ± 74)	1.7 ± 0.2 (0.95 ± 0.09)
K1	27.9 ± 1.8 (4052 ± 266)	9.4 ± 0.9 (5.36 ± 0.52)
C2	18.9 ± 3.1 (2747 ± 453)	1.8 ± 0.1 (1.04 ± 0.06)
K2	24.5 ± 3.1 (3552 ± 447)	12.4 ± 1.9 (7.08 ± 1.05)
C3	19.7 ± 0.8 (2854 ± 114)	2.6 ± 0.2 (1.51 ± 0.14)
K3	22.6 ± 1.4 (3282 ± 205)	20.6 ± 1.7 (11.80 ± 0.98)

[0155]

[0156] 모든 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 동안 응집 파괴를 나타냈다. 그러나, 접착제 조성물 C1, C2 및 C3은 T-박리 시험 동안 접착 파괴를 나타낸 반면 접착제 조성물 K1, K2 및 K3은 응집 파괴를 나타냈다.

[0157] 실시예 3: 125℃에서 30분 동안 깨끗한 강 상에 경화된 실시예 1의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

[0158] 접착제 접착부를 125℃에서 경화시킨 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 중첩 전단 및 T-박리 측정을 반복하였다. 그 결과를 표 3에 요약한다.

표 3

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
C1	24.8 ± 1.8 (3593 ± 261)	10.5 ± 2.5 (6.00 ± 1.41)
K1	33.5 ± 2.7 (4856 ± 392)	35.2 ± 5.8 (20.09 ± 3.33)
C2*	16.8 ± 1.7 (2438 ± 241)	7.0 ± 0.5 (4.01 ± 0.29)
K2	26.9 ± 2.4 (3895 ± 347)	55.6 ± 16.3 (31.76 ± 9.25)
C3	26.6 ± 1.8 (3855 ± 266)	10.9 ± 3.6 (6.26 ± 2.05)
K3	31.3 ± 1.7 (4543 ± 250)	79.5 ± 8.3 (45.41 ± 4.72)

\*는 단지 4개의 중첩 전단 샘플이 시험되었음을 나타낸다.

[0159]

[0160]

모든 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 동안 응집 파괴를 나타냈다. 접착제 조성물 C1 및 C2는 T-박리 시험 동안 접착 파괴를 나타낸 반면 접착제 조성물 C3, K1, K2 및 K3은 응집 파괴를 나타냈다.

[0161]

실시예 4: 110°C에서 30분 동안 오일 처리된 강 상에 경화된 실시예 1의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

[0162]

3 g/m<sup>2</sup>의 젤라-그멜린 KTL N16 오일로 오일 처리된 강 시험 시편 상에 실시예 2에 기재된 바와 같이 중첩 전단 및 T-박리 시험을 생성하였다. 이 접착제 접착부를 110°C에서 30분 동안 경화시켰다. 그 결과를 표 4에 요약한다.

표 4

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
C1	19.1 ± 2.5 (2767 ± 356)	8.9 ± 1.8 (5.05 ± 1.03)
K1*	25.1 ± 1.6 (3639 ± 239)	6.9 ± 1.9 (3.93 ± 1.07)
C2	14.8 ± 2.9 (2145 ± 415)	5.5 ± 1.5 (3.15 ± 0.87)
K2	21.6 ± 2.6 (3135 ± 376)	23.5 ± 3.5 (13.42 ± 1.98)
C3	19.3 ± 2.1 (2798 ± 304)	4.7 ± 0.9 (2.70 ± 0.49)
K3	20.1 ± 2.1 (2921 ± 309)	27.8 ± 6.3 (15.85 ± 3.62)

\*는 단지 4개의 중첩 전단 샘플이 시험되었음을 나타낸다.

[0163]

[0164]

모든 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 동안 응집 파괴를 나타냈다. 접착제 조성물 C3은 T-박리 시험 동안 접착 파괴를 나타낸 반면 접착제 조성물 C1, C2, K1, K2 및 K3은 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타냈다.

[0165]

실시예 5: 125°C에서 30분 동안 오일 처리된 강 상에 경화된 실시예 1의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

[0166]

접착제 접착부를 125°C에서 경화시킨 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 중첩 전단 및 T-박리 측정을 반복하였다. 그 결과를 표 5에 요약한다.

표 5

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
C1	25.7 ± 1.2 (3728 ± 168)	8.9 ± 1.0 (5.06 ± 0.59)
K1	28.6 ± 3.1 (4151 ± 444)	38.3 ± 6.2 (21.87 ± 3.56)
C2	16.4 ± 2.8 (2384 ± 404)	9.5 ± 0.4 (5.41 ± 0.25)
K2	25.8 ± 1.6 (3737 ± 230)	59.0 ± 3.6 (33.68 ± 2.07)
C3	19.4 ± 1.3 (2810 ± 193)	15.2 ± 0.9 (8.66 ± 0.51)
K3	25.8 ± 1.4 (3735 ± 197)	74.7 ± 5.7 (42.66 ± 3.27)

[0167]

[0168]

모든 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 동안 응집 파괴를 나타냈다. 모든 접착제 조성물은 T-박리 시험 동안 뚜렷한 혼합 모드 파괴를 나타냈다.

[0169]

실시예 6: 접착제 조성물

[0170]

표 6에 요약되고 하기에 추가로 상세히 설명된 바와 같이, 접착제 조성물을 제조하였다.

표 6

	K4 (g)
에폰 828	75
에포텍스 1510	15
에폰 872	10
파라로이드 EXL 2691	15
케이-플렉스 XMB-301	13.1
안카민 2441	26.24
에어로실 VP-R-2935	2

[0171]

[0172]

에폭시 접착제 K4의 제조.

[0173]

75 g의 에폰 828 및 15 g의 에포텍스 1510 및 10 g의 에폰 872를 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 다음으로, 26.24 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 2 g의 에어로실 VP-R-2935를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 혼합물은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 실온의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다.

[0174]

실시예 7: 177℃에서 20분 동안 깨끗한 강 상에 경화된 실시예 6의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

[0175]

접착제의 중첩 전단 강도.

[0176]

전술한 바와 같이 세정된, 10 cm (4") x 2.5 cm (1") x 0.16 cm (0.063")의 크기로 준비된 아연도금된 강 시험시편을 사용하여 중첩 전단 시험을 제조하였다. ASTM 규격 D 1002 - 05에 기재된 바와 같이 시험편을 생성하였다. 접착제의 약 1.3 cm (½") 폭 및 0.025 cm (0.010") 두께의 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 피착체 중 각각의 피착체의 한 에지에 적용하였다. 스페이서로서의 역할을 위해 2개의 0.013 cm (0.005") 피아노선을 (전단의 방향과 평행하게) 접착부의 각각의 에지 상에 놓았다. 접착부를 폐쇄하고, 2.5 cm (1")의 바인더 클립(binder clip)을 사용하여 클램핑하여, 접착체가 퍼지도록 압력을 가하였다. 각각의 시험 조건에 대하여 적어도 5개의 접착부에 대해 행하였다. 이어서, 접착제를 강제 공기 대류식 오븐 내에서 177℃에서 20분 동안 경화시켰다. 경화 후, 0.25 cm/min (0.1 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 인용된 중첩 전단 강도를 파괴 하중 / (측정된 접착부 폭 x 측정된 접착부 길이)로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

[0177]

접착제의 T-박리 강도.

[0178]

전술한 바와 같이 세정된, 30.5 cm (12") x 2.5 cm (1") x 0.08 cm (.032")의 크기로 준비된 냉간 압연 강 시험시편을 사용하여 T-박리 시험을 제조하였다. ASTM D-1876에 기재된 바와 같이 시험편을 생성하였다. 2 세트의 시험편을 나란히 놓고, 접착제의 약 2.5 cm (1") x 22.9 cm (9") x 0.25 mm (10 밀(mil))의 스트립을 각각의 피착체에 적용하였다. 스페이서로서의 역할을 하도록 3개의 0.025 cm (0.010") 피아노선을 접착부 내에 놓되, 하나는 접착부의 시작점에, 또 하나는 대략 접착부의 중간에 그리고 나머지 하나는 접착부의 종점에 박리 방향에 대해 수직으로 놓았다. 접착부를 폐쇄하고, 경화 동안 접착 테이프를 적용하여 이들 피착체와 함께 유지하였다. 이 접착제 접착부를 알루미늄 포일의 시트들 사이에 그리고 또한 판지들 사이에 두었다. 2개의 14# 강 판을 가하여 접착제 퍼짐을 촉진시켰다. 이어서, 접착제를 강제 공기 대류식 오븐 내에서 177℃에서 20분 동안 경화시켰다. 접착제를 경화되게 한 후, 30.5 cm/min (12 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 하중 데이터의 초기 부분은 무시하였다. 약 2.5 cm (1")를 박리한 후 평균 하중을 측정하였다. 인용된 T-박리 강도는 2회 박리 측정치의 평균이다.

[0179]

깨끗한 강에 적용되고 177℃에서 30분 동안 경화된 접착제에 대한 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험의



결과가 표 7에 요약되어 있다.

표 7

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
K4	36.1 ± 5.2 (5240 ± 761)	113.0 ± 9.8 (64.5 ± 5.6)

K4 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 둘 모두 동안 응집 파괴를 나타냈다.

실시예 8: 177°C에서 20분 동안 오일 처리된 강 상에 경화된 실시예 6의 접착제의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

3 g/m<sup>2</sup>의 젤러-그멜린 KTL N16 오일로 오일 처리된 강 시험 시편 상에서 실시예 7을 반복하였다. 이 접착제 접착부를 177°C에서 20분 동안 경화시켰다. 그 결과를 표 8에 요약한다.

표 8

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
K4	32.3 ± 1.4 (4684 ± 197)	93.0 ± 6.7 (53.1 ± 3.8)

K4 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 둘 모두 동안 응집 파괴를 나타냈다.

실시예 9: 광물 섬유를 포함하는 접착제 조성물

표 9에 요약되고 하기에 추가로 상세히 기재된 바와 같이, 2개의 접착제 조성물을 제조하였다.

표 9

	C5 (g)	K5 (g)
에폰 828	85	85
에포넥스 1510	15	15
파라로이드 EXL 2691	15	15
케이-플렉스 XMB-301	0	13.1
안카민 2441	19.7	22.3
코트포스(등록상표) CF50	8	8

에폭시 접착제 C5의 제조.

85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510과 1 파인트의 금속 캔 내에서 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80°C로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 19.7 g의 안카민 2441을 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 8 g의 라피누스 코트포스 CF50 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 섬유가 혼합물에 잘 분산될 때까지 (약 5분임) 800 RPM으로 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 혼합물은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 실온의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다.

에폭시 접착제 K5의 제조.

85 g의 에폰 828을 15 g의 에포넥스 1510과 1 파인트의 금속 캔 내에서 혼합하였다. 15 g의 파라로이드 EXL 2691을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80°C로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, 13.1 g의 케이-플렉스 XMB-301을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 다음으로, 22.3 g의 안카민 2441을 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 8 g의 라피누스 코트포스 CF50 섬유를 에폰 828 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 섬유가 혼합물에 잘 분산될 때까지 (약 5분임) 800 RPM으로 교반하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 혼합물은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생

성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 실온의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다.

실시예 10: 177℃에서 20분 동안 오일 처리된 강 상에 경화된 실시예 9의 접착제들의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

오일 처리된 강 패널에 적용된 각각의 접착제에 대하여 실시예 8에서의 절차에 따라 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험을 수행하였다. 접착제 접착부를 177℃에서 20분 동안 경화시켰다. 그 결과를 표 10에 요약한다.

**표 10**

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
C5	30.8 ± 1.5 (4472 ± 218)	30.9 ± 4.6 (17.7 ± 2.6)
K5	33.5 ± 2.5 (4863 ± 366)	49.2 ± 2.1 (28.1 ± 1.2)

접착제 조성물 C5 및 K5는 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 둘 모두에 대하여 응집 파괴를 나타냈다.

실시예 11: 접착제 조성물

표 11에 요약되고 하기에 추가로 상세히 설명된 바와 같이, 접착제 조성물을 제조하였다.

**표 11**

	K6 (g)
에폰 828	60
에포넥스 1510	10
에폰 1001F	20
DER 732	10
파라로이드 EXL 2600	25
MaAcAc 2000 MW 올리고머*	13.1
실란 Z-6040	3.8
아피탈 24 ES2	8
실드엑스 AC5	8
CAB-O-SIL TS720	8
안카민 2441	18.67

\* 실시예 13에서 합성됨.

에폭시 접착제 K6의 제조.

60 g의 에폰 828, 10 g의 에포넥스 1510, 20 g의 에폰 1001F 및 10 g의 DER 732를 1 파인트의 금속 캔에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 25 g의 파라로이드 EXL 2600을 15분 동안에 걸쳐 에폰 828 혼합물 내로 서서히 첨가하고 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃로 가열하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 에폰 828 혼합물을 상기의 열로부터 치우고 실온으로 냉각되게 하였다. 일단 실온이 되면, (실시예 13에 기재된 바와 같이 제조된) 13.1 g의 MaAcAc 2000 MW 올리고머를 이 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 3.8 g의 실란 Z-6040을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 8 g의 아피탈 24 ES2 및 8 g의 실드엑스 AC5를 이 혼합물에 첨가하고 3000 RPM으로 60초 동안 혼합하였다. 이어서, 8 g의 CAB-O-SIL TS720을 이 혼합물에 첨가하고 3000 RPM으로 60초 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 실온으로 되돌아오게 하였다. 다음으로, 18.67 g의 안카민 2441을 혼합물에 첨가하고, 균질해질 때까지 혼합하였다. 이 공정의 모든 단계에서, 혼합물은 연속적으로 교반하였다. 모든 성분들을 첨가한 후, 생성된 접착제를 탈기하고, 사용할 때까지 실온의 밀폐형 용기 내에서 저장하였다.

실시예 12: 177℃에서 20분 동안 깨끗한 강 및 알루미늄 상에 경화된 실시예 11의 접착제의 중첩 전단 강도 및 T-박리 강도

접착제의 중첩 전단 강도.

전술한 바와 같이 세정된, 10 cm (4") x 2.5 cm (1") x 0.16 cm (.063")의 크기로 준비된 아연도금된 강 시험 시편이나 또는 전술한 FPL 공정을 사용하여 에칭된 10 cm (4") x 17.8 cm (7") x 0.16 cm (.063")의 2024-T3



베어 알루미늄을 사용하여 중첩 전단 시편을 제조하였다.

[0205] ASTM 규격 D 1002 - 05에 기재된 바와 같이 각각의 시편을 생성하였다. 접착제의 약 1.3 cm ( $\frac{1}{2}$ ") 폭 및 0.025 cm (0.010") 두께의 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 피착체 중 각각의 피착체의 한 에지에 적용하였다. 접착제 내의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )는 스페이서로서의 역할을 하였다. 포일로 덮인 판지 시트 상의 적당한 위치에 하나의 피착체를 테이핑하였다. 2개의 피착체들 사이에 1.3 cm ( $\frac{1}{2}$ ") 접착제 접착 라인이 중첩 되도록 제2 피착체를 정렬하고, 그 접착부를 폐쇄하였다. 접착 라인을 건드리지 않도록 주의하면서, 제2 피착체를 적절한 위치에 조심스럽게 테이핑하였다. 이것은 각각의 시험 조건에 대하여 각각의 접착부에 대해 행하였으며, 이때 각각에 대하여 최소 5개의 접착부에 대해 행하였다. 177°C로 예열된 2개의 14# 강 판을 시편의 상부에 조심스럽게 놓고, 예열된 열 프레스 내로 삽입하였으며, 이때 이들 강 판의 접촉을 확실히 하기 위해 충분한 압력을 가하였다. 이들 시편을 177°C에서 20분 동안 경화시켰다. 접착제를 경화되게 한 후, 0.25 cm/min (0.1 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 인용된 중첩 전단 강도를 파괴 하중 / (측정된 접착부 폭 x 측정된 접착부 길이)로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

[0206] 접착제의 T-박리 강도.

[0207] 전술한 바와 같이 세정된, 30.5 cm (12") x 2.5 cm (1") x 0.08 cm (.032")의 크기로 준비된 냉간 압연된 강 시험 시편이나 또는 전술한 FPL 공정을 사용하여 예칭된 7.7 cm (3") x 20 cm (8") x 0.064 cm (0.025")의 2024-T3 베어 알루미늄을 사용하여 T-박리 시편을 제조하였다.

[0208] ASTM D-1876에 기재된 바와 같이 각각의 시편을 생성하였다. 냉간 압연된 강 시험 시편에 대해서는, 2 세트의 시편을 나란히 놓고, 접착제의 약 2.5 cm (1") x 22.9 cm (9") x 0.25 mm (10 밀)의 스트립을 각각의 피착체에 적용하였다. 접착제 내의 유리 비드 (직경 212 내지 300  $\mu\text{m}$ )는 스페이서로서의 역할을 하였다. 예칭된 알루미늄 시편에 대해서는, 접착제의 약 5 cm (2") x 12.7 cm (5") x 0.25 mm (10 밀)의 스트립을 2개의 피착체 둘 모두에 적용하였다. 황동 심(brass shim)으로 제조된 0.25 mm (10 밀) 두께의 스페이서를 접착 라인 두께 제어 를 위하여 접착된 영역의 에지에 적용하였다. 접착부를 폐쇄하고, 경화 동안 접착 테이프를 적용하여 이들 피착체와 함께 유지하였다. 이 접착제 접착부를 알루미늄 포일의 시트들 사이에 그리고 또한 판지들 사이에 두었다. 177°C로 예열된 2개의 14# 강 판을 시편의 상부에 조심스럽게 놓고, 예열된 열 프레스 내로 삽입하였으며, 이때 이들 강 판의 접촉을 확실히 하기 위해 충분한 압력을 가하였다. 이들 시편을 177°C에서 20분 동안 경화 시켰다. 접착제를 경화되게 한 후, 더 큰 시편을 2.5 cm (1") 폭의 샘플들이 되게 잘라서 2개의 2.5 cm (1") 폭의 시편을 생성하였다. 30.5 cm/min (12 in/min)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접착부를 시험하였다. 하중 데이터의 초기 부분은 무시하였다. 약 2.5 cm (1")를 박리한 후 평균 하중을 측정하였다. 인용된 T-박리 강도는 2회 박리 측정치의 평균이다.

[0209] 깨끗한 강 및 알루미늄 둘 모두 상에서 177°C에서 20분 동안 경화된 접착제에 대한 중첩 전단 강도 시험 및 T-박리 강도 시험의 결과가 표 12에 요약되어 있다.

**표 12**

접착제	중첩 전단 강도 (MPa (psi))	T-박리 강도 (N/cm-폭 (lb <sub>f</sub> /in-폭))
K6 (깨끗한 강)	18.4 ± 2.8 (2671 ± 413)	111.2 ± 3.0 (63.5 ± 1.7)
K6 (깨끗한 알루미늄)	18.0 ± 1.7 (2615 ± 249)	41.9 ± 10.5 (23.9 ± 6.0)

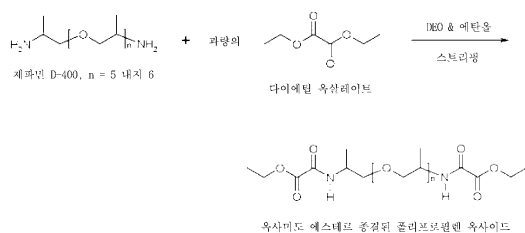
[0210]

[0211] 깨끗한 강 및 알루미늄 둘 모두 상의 접착제 조성물은 중첩 전단 시험 및 T-박리 시험 둘 모두 동안 응집 파괴를 나타냈다.

[0212] 실시예 13: 다양한 반응성 액체 개질제의 합성

[0213] 옥사미도 에스테르 중결된 폴리프로필렌 옥사이드.

[0214] 하기의 반응 도식에 따라 옥사미도 에스테르-중결된 프로필렌 옥사이드를 제조하였다:



[0215]

[0216] 2 L 플라스크에 730.70 g의 체 건조된(sieve dried) 다이에틸옥살레이트 및 충분한 아르곤을 첨가하여 헤드스페이스(headspace)를 퍼징하였다. 첨가 깔때기를 사용하여, 200.00 g의 제파민(등록상표) D-400을 격렬하게 교반하면서 90분에 걸쳐 플라스크에 첨가하였다. (표면 아래(sub-surface)의) 증류-아르곤 스파지(distillation-argon sparge)에 대한 장치를 사용하여, 과량의 다이에틸옥살레이트 및 에탄올을 증류해 제거하도록 플라스크 내의 내용물의 온도를 150℃로 서서히 증가시켰다. 얻어진 생성물은, 중량이 273.2 g이고 점도가 3,400 cP인 위스키 브라운(whisky brown)의 투명 액체였다.

[0217] MaAcAc 1000 MW 올리고머.

[0218] 20 g의 MaAcAc, 4.75 g의 IOTGA, 0.051 g의 바조 67 및 30 g의 에틸 아세테이트를 0.1 L (4 oz.)의 유리 중합 병에 충전시켰다. 병을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 밀봉하고, 60℃로 유지된 수조에 24시간 동안 넣어두었다. 이어서, 반응 혼합물을 수조로부터 꺼내고, 용매를 진공 하에서 스트리핑하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>중)에서 테일 단편(tail fragment) 양성자 대 골격 양성자의 피크 비는 분자당 반복 단위가 약 4.65개 또는 에폭사이드 당량(EEW)이 270임을 나타냈다.

[0219] MaAcAc 2000 MW 올리고머.

[0220] 20 g의 MaAcAc, 2.32 g의 IOTGA, 0.051 g의 바조 67 및 30 g의 에틸 아세테이트를 0.1 L (4 oz.)의 유리 중합 병에 충전시켰다. 이 병을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 밀봉하고, 60℃에서 유지된 수조에 24시간 동안 넣어두었다. 이어서, 반응 혼합물을 수조로부터 꺼내고, 용매를 진공 하에서 스트리핑하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 중)에서 테일 단편 양성자 대 골격 양성자의 피크 비는 EEW가 243임을 나타냈다.

[0221] 우레탄 diAcAc #1.

[0222] 35 g의 t-부틸 아세토아세테이트를 20 g의 케이-플렉스 UD-320-100에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 120℃로 가열하고, 비고르옥스(vigoreaux) 응축기를 사용하여 하룻밤 환류하였다. 이어서, 이 반응 생성물을 진공 하에서 증류시켜 과량의 t-부틸 아세토아세테이트를 제거하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 중)은 본질적으로 순수한 우레탄 diAcAc #1임을 확인시켜 준다.

[0223] 우레탄 diAcAc #2.

[0224] 50 g의 t-부틸 아세토아세테이트를 20 g의 케이-플렉스 XM-311에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 120℃로 가열하고, 비고르옥스 응축기를 사용하여 하룻밤 환류하였다. 이어서, 이 반응 생성물을 진공 하에서 증류시켜 과량의 t-부틸 아세토아세테이트를 제거하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 중)은 본질적으로 순수한 우레탄 diAcAc #2임을 확인시켜 준다.

[0225] 전술한 실시 형태는 단지 예로서 제시되며, 본 발명의 개념 및 원리에 대한 제한으로서 의도되지 않는다. 그렇기 때문에, 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 요소들 및 그들의 구성 및 배열에 있어서의 다양한 변경이 가능할 수 있음이 당업자에 의해 이해될 것이다.

[0226] 따라서, 본 발명은, 특히, 1액형 에폭시계 구조용 접착제 및 이 구조용 접착제를 사용하여 부품들을 접착시키는 방법을 제공한다. 본 발명의 다양한 특징 및 이점은 하기의 특허청구범위에 기재되어 있다.