



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월05일
(11) 등록번호 10-1121395
(24) 등록일자 2012년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7000306
(22) 출원일자(국제) 2004년07월07일
심사청구일자 2009년06월25일
(85) 번역문제출일자 2006년01월06일
(65) 공개번호 10-2006-0033901
(43) 공개일자 2006년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/021659
(87) 국제공개번호 WO 2005/007766
국제공개일자 2005년01월27일
(30) 우선권주장
60/485,254 2003년07월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010093854 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
러츠, 안드레아스
스위스 체하-8852 알텐도르프 카트리네호프 84아
로흐레르, 파울
스위스 체하-8704 헤를리베르크 펠트스트라쎄 50
원베홀러, 한스
스위스 체하-8846 빌레르첼 제에스트라쎄 5
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 접착제 에폭시 조성물 및 그것의 적용 방법

(57) 요약

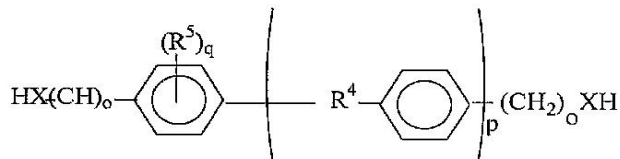
본 발명은, 하나 이상의 에폭시 수지; 하나 이상의 고무 개질 에폭시 수지; 하나 이상의 이소시아네이트 말단의 예비중합체, 및 하나 이상의 페놀계, 벤질 알코올, 아미노페닐 또는 벤질아미노기를 갖는 하나 이상의 캡핑 화합물의 반응 생성물을 포함하는 하나 이상의 강인화 조성물(여기에서, 반응 생성물은 말단이 캡핑 화합물로 되어 있음); 100℃ 이상의 온도에서 경화를 개시하는 하나 이상의 촉매 및 에폭시 수지를 위한 하나 이상의 경화제; 및 임의적으로, 에폭시 접착제 조성물에 유용한 충전제, 접착 촉진제, 습윤제 또는 유동성 첨가제를 포함하는 접착제의 스트립을 기재에 적용하는 것을 포함하는 조성물이며, 여기에서 접착제 조성물은 45℃에서 20 Pa.s 내지 400 Pa.s의 점도를 가진다. 조성물은 에일 접착제로 사용될 수 있고, 고속 스트리밍법을 이용하여 스트립으로 적용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A. 하나 이상의 에폭시 수지;
- B. 하나 이상의 고무 개질 에폭시 수지;
- C. 하나 이상의 이소시아네이트 말단의 예비중합체, 및 하나 이상의 캡핑 화합물의 반응 생성물을 포함하며, 상기 반응 생성물은 말단이 캡핑 화합물로 되어 있고, 가교 밀도가 2 이하인 하나 이상의 강인화 조성물; 및
- D. 100℃ 이상의 온도에서 경화를 개시하는 에폭시 수지를 위한 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 경화제를 포함하며,

상기 캡핑 화합물은 화학식



에 상응하며,

상기 화학식에서,

R^4 는 직접적 결합, 또는 알킬렌, 카르보닐, 산소, 카르복실옥시 또는 아미도 부분이며;

R^5 는 각 경우에 독립적으로 알킬, 알케닐, 알킬옥시 또는 아릴옥시 부분이고, 단 $p=1$ 이면, $q=0$ 이고;

X 는 0 또는 $-\text{NR}^6$ 이고, 단 p 가 1이면 X 는 0이며; p 가 0이면, X 가 적어도 한 경우에 0이고;

o 는 각 경우에 독립적으로, p 가 0이면 0 또는 1이고, p 가 1이면 0이며;

p 는 각 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

q 는 각 경우에 독립적으로 0 내지 1의 수인,

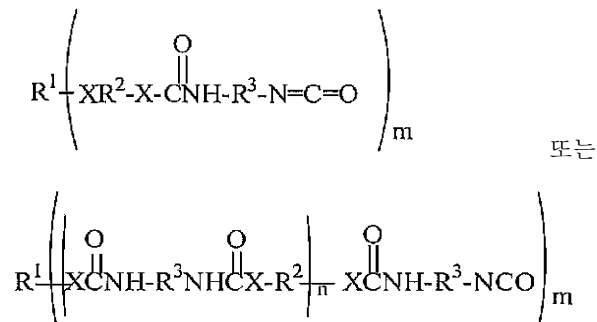
45℃에서 20 Pa.s 내지 400 Pa.s의 점도를 가지고, 45℃에서 200 Pa. 이상의 항복점을 가지는 접착제 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 이소시아네이트 말단의 예비중합체가 화학식



중 하나에 상응하며,

상기 화학식에서,

R^1 은 각 경우에 독립적으로 C_{2-20} m-가 알킬 부분이고;

R^2 는 각 경우에 독립적으로 폴리에테르 사슬이며;

R^3 은 각 경우에 독립적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 또는 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌 부분이고;

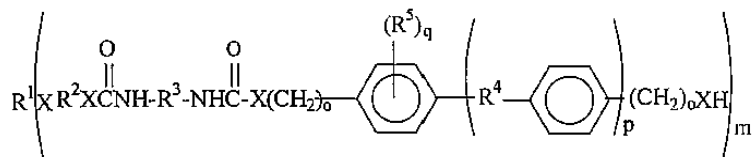
X는 0 또는 $-NR^6$ 이고, 단 p가 1이면 X는 0이며; p가 0이면, X가 적어도 한 경우에 0이고;

m은 각 경우에 독립적으로 1 내지 6의 수이고;

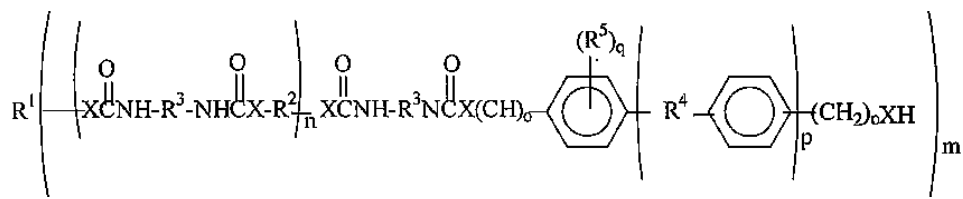
n은 각 경우에 독립적으로 1 이상의 수인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 강인화 조성물이 화학식



또는



중 하나에 상응하고, 상기 식에서,

R^1 은 각 경우에 독립적으로 C_{2-20} m-가 알킬 부분이고;

R^2 는 각 경우에 독립적으로 폴리에테르 사슬이며;

R^3 은 각 경우에 독립적으로, 임의적으로 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 함유하는, 알킬렌, 시클로알킬렌, 또는 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌 부분이고;

R^4 는 직접적 결합, 또는 알킬렌, 카르보닐, 산소, 카르복실옥시 또는 아미도 부분이며;

R^5 는 각 경우에 독립적으로 알킬, 알케닐, 알킬옥시 또는 아릴옥시 부분이고, 단 p=1이면, q=0이고;

X는 0 또는 $-NR^6$ 이고, 단 p가 1이면 X는 0이며; p가 0이면, X가 적어도 한 경우에 0이고;

R^6 은 각 경우에 독립적으로 수소 또는 알킬이며;

m은 각 경우에 독립적으로 1 내지 6의 수이고;

n은 각 경우에 독립적으로 1 이상의 수이며;

o는 각 경우에 독립적으로, p가 0이면 0 또는 1이고, p가 1이면 0이며;

p는 각 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

q는 각 경우에 독립적으로 0 내지 1의 수인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

R^1 가 각 경우에 독립적으로 2 내지 3가 C_{2-8} 알킬 부분이고;

R^2 는 400 내지 4000의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리알킬렌 폴리에테르 사슬이며;

R^3 은 각 경우에 독립적으로 C_{2-20} 알킬렌, 시클로알킬렌, 또는 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌 부분이고;

R^4 는 C_{1-20} 직선형 또는 분지쇄 알킬렌 부분이며;

R^5 는 각 경우에 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알콕시 또는 C_{6-20} 아릴옥시 부분이고, 단 p 가 0이면,

R^5 는 C_{1-20} 알킬 부분이고;

R^6 은 각 경우에 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬 부분이며;

m 은 각 경우에 독립적으로 2 내지 4이고;

n 은 각 경우에 독립적으로 1 내지 3이며;

p 는 각 경우에 독립적으로 0 또는 1의 수이고;

q 는 0 또는 1인 조성물.

청구항 6

제1항에 따른 접착제를 하나 이상의 기재 상에 적용하고;

기재를 하나 이상의 기재들 사이에 위치한 접착제와 접촉시키고;

접착제를 접착제 조성물이 경화하는 온도로 가열하는 것을 포함하는, 2개 이상의 기재들을 함께 결합시키는 방법.

청구항 7

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 접착제의 스트림을 기재에 적용하는 것을 포함하는 접착제 조성물의 적용 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 강인화제(toughening agent)를 포함하는 에폭시 기재의 접착제, 및 스트리밍법을 이용하는 그러한 접착제의 적용 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시 수지 기재의 접착제는 다양한 상이한 기재들을 함께 결합시키는데 사용된다. 자동차 산업에서, 에폭시 수지 접착제는 특정 부품들을 함께 결합시키는데 사용되고, 구조적 접착제로 알려져 있다. 구조적 접착제는 자동차체 구조의 부품들을 함께 결합시키는 접착제이다. 접착제 조성물에 사용되는 에폭시 수지에 있어서의 문제점은 에폭시 수지가 다소 연약하고(brittle), 충격을 받을 때 파손된다는 것이다. 이러한 파손 경향은 강인화제의 첨가에 의해 감소될 수 있다. 강인화제의 사용에 있어서의 문제점은, 그러한 강인화제가 조성물의 점도를 증가시키고, 증가된 점도가 적용 방법 및 속도를 제한한다는 것이다. 뮐하우프트(Muelhaupt)의 미국 특허 5,278,257는, (a) 하나 이상의 1,3-디엔 및 하나 이상의 극성의, 에틸렌성 불포화 공단량체 기재의 공중합체, 및 (b) 페놀-말단의 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레아 우레탄을 함유하는 에폭시 수지를 개시하고 있다. 뮐하우프트가 개시하는 접착제는 우수한 구조적 접착제이다. 이 접착제들은 매우 점성이기 때문에, 높은 적용 속도를 필요로 하는 일부 고부피 적용들에 유용하지 않다.

[0003] 특히, 이 물질들은 일반적으로 표면 상에 압출된 비이드(bead)로서 직접적으로 적용되고, 45℃에서 측정 시에

150 내지 600 Pa.s.의 점도를 가진다. 다른 한 용도에서, 이 접착제들은 100 Pa.s.의 점도에서 스월(swirl) 기술을 이용하여 적용된다. 압출된 비이드를 이용하여 접착제를 적용하는 방법은 많은 고속 용도들에 사용되기에 지나치게 느리다. 스월 방법은 보다 빠른 적용법이나, 고부피 구조적 적용들에 대해서는 이상적이지 않다.

[0004] 에폭시 수지 기재의 구조적 접착제를 적용하는 방법으로서, 접착제가 빠르게, 또한 고부피로 적용될 수 있는 방법이 요망된다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명은,

[0006] A) 하나 이상의 에폭시 수지;

[0007] B) 하나 이상의 고무 개질 에폭시 수지;

[0008] C) 하나 이상의 이소시아네이트 말단의 예비중합체, 및 하나 이상의 비스페놀계, 페놀계, 벤질 알코올, 아미노페닐 또는 벤질아미노 부분을 갖는 하나 이상의 캡핑(capping) 화합물의 반응 생성물을 포함하는 하나 이상의 강인화 조성물(여기에서, 반응 생성물은 말단이 캡핑 화합물로 되어 있음);

[0009] D) 100℃ 이상의 온도에서 경화를 개시하는 에폭시 수지를 위한 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 경화제; 및

[0010] E) 임의적으로, 에폭시 접착제 조성물에 유용한 충전제, 접착 촉진제, 습윤제 또는 유변학적(rheological) 첨가제를 포함하며, 45℃에서 20 Pa.s 내지 400 Pa.s, 바람직하게는 20 내지 150 Pa.s의 점도를 갖는 접착제 조성물의 스트림을 기재에 적용하는 것을 포함하는 접착제 조성물의 적용 방법이다. 이소시아네이트 말단의 예비중합체는 지방족 폴리이소시아네이트 및 히드록실 또는 아민 말단의 폴리에테르(여기에서, 폴리에테르는 골격 내에 우레아 또는 우레탄 연결기를 가질 수 있음)의 반응 생성물이다. 캡핑 화합물은 하나 이상의 히드록실, 아미노, 메틸 아민 또는 메틸올기가 방향족 환들 중 하나 이상에 부착되어 있는 하나 이상의 방향족 또는 비스방향족 환을 포함한다. 캡핑 화합물이 하나 초과인 방향족 환을 함유할 경우, 방향족 환은 방향족 환, 알킬렌, 산소, 카르보닐, 카르보닐옥시 또는 아미도기 상의 2개 탄소들 간에 탄소 대 탄소를 함께 결합되고, 방향족 환은 하나 이상의 알킬, 아미노, 알킬아미노 및(또는) 히드록실기로 추가 치환될 수 있으며, 다만 그러한 기들은 히드록실 및(또는) 아미노기와 이소시아네이트기의 반응을 저해하지 않아야 한다. 반응 생성물은 45℃에서 반응 생성물의 점도가 본원에 기재된 바와 같도록 하는 가교 밀도를 가진다.

[0011] 또한, 본 발명은 접착제들의 스트림의 형태로 기재에 적용함에 의한 접착제 조성물의 적용 방법이다. 이는 고속 스트리밍 장치를 이용하여 수행될 수 있다.

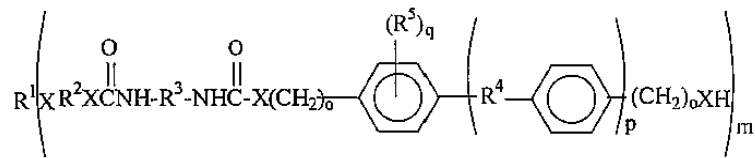
[0012] 스트리밍가능한 접착제는 200 내지 400 밀리미터(mm)/초의 속도로 적용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 접착제는 비교적 낮은 점도를 가지나 높은 강도 결합을 제공하도록 제형될 수 있다.

[0013] 강인화제는 하나 이상의 이소시아네이트 말단의 예비중합체와 하나 이상의 캡핑제의 반응 생성물을 포함하고, 여기에서 예비중합체를 제조하는데 사용되는 이소시아네이트는 지방족 및(또는) 지환족기를 가진다. 바람직하게, 예비중합체는 저점도 접착제 조성물을 수득하도록 하는 분자량을 가진다. 바람직하게, 예비중합체의 점도는 20 Pa.s. 이상, 더욱 바람직하게는 100 Pa.s. 이상이다. 바람직하게, 예비중합체는 1000 Pa.s. 이하, 더욱 바람직하게는 800 Pa.s. 이하의 점도를 가진다. 강인화제의 원하는 점도를 달성하기 위해, 이소시아네이트 예비중합체의 분지수, 및 궁극적 반응 생성물의 가교 밀도는 낮게 유지되어야 한다. 예비중합체의 분지수는 이소시아네이트 말단의 예비중합체를 제조하기 위해 사용된 원료의 관능가에 직접 관계된다. 관능가는 반응물 내의 반응기의 수를 가리킨다. 바람직하게, 예비중합체 내의 분지수는 6 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다. 바람직하게, 분지수는 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상이다. 가교 밀도는 중합체의 사슬들 간의 결합 수이다. 가교 밀도가 클수록, 반응 생성물의 점도가 더 크다. 가교 밀도는 예비중합체의 관능가 및 공정 조건에 의해 크게 영향을 받는다. 강인화제를 제조하기 위한 반응의 온도가 비교적 낮게 유지될 때, 가교가 최소화될 수 있다. 바람직하게, 가교 밀도가 2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하이다. 바람직하게, 예비중합체의 분자량은 8,000 (Mw) 이상, 더욱 바람직하게는 15,000 (Mw) 이상이다. 바람직하게, 예비중합체의 분자량은 40,000 (Mw) 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 (Mw) 이하이다. 본원에 사용되는 분자량은 GPC 분석에 따라 결정되는 중량 평균 분자량이다. 예비중합체와 반응하는 캡핑제의 양은 실질적으로 모두의 말단 이소시아네이트기를 캡핑하기에 충분해야 한다. 캡핑제로 말단 이소시아네이트기를 캡핑한다는 것은, 캡핑제가 이소시아네이트와 반응하여 중합체 말단에 캡핑제를 둘을 의미한다. 실질적으로 모든이란, 소량의 유리 이소시아네이트기가 예비중합체에 남음을 의미한다. 소량이란, 조성물의 성질에 전혀 유의한 식으로 영향을 주지 않도록 하는 양의 언급된 특성 또

는 성분이 존재함을 의미한다. 바람직하게, 캡핑제 당량 : 이소시아네이트 예비중합체 당량의 비는 1 : 1 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 : 1 이상이다. 바람직하게는, 캡핑제 : 예비중합체의 이소시아네이트의 당량비는 2.5 : 1 이하, 더욱 바람직하게는 2 : 1 이하이다.

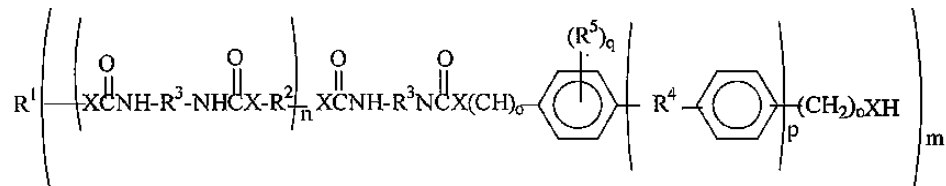
[0014] 바람직하게, 반응 생성물은 하기 화학식 I 또는 II 중 하나에 상응한다.

화학식 I



[0015]

화학식 II



[0016]

[0017] 식 중에서, R¹은 각 경우에 독립적으로 C₂₋₂₀ m-가 알킬 부분이고;

[0018] R²는 각 경우에 독립적으로 폴리에테르 사슬이며;

[0019] R³은 각 경우에 독립적으로, 임의적으로 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 함유하는, 알킬렌, 시클로알킬렌, 또는 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌 부분이고;

[0020] R⁴는 직접적 결합, 또는 알킬렌, 카르보닐, 산소, 카르복실옥시 또는 아미도 부분이며;

[0021] R⁵는 각 경우에 독립적으로 알킬, 알케닐, 알콕시, 아릴옥시 또는 아릴옥시 부분이고, 단 p=1이면, q=0이고;

[0022] X는 0 또는 -NR⁶이고, 단 p가 1이면 X는 0이며; p가 0이면, X가 적어도 한 경우에 0이고;

[0023] R⁶은 각 경우에 독립적으로 수소 또는 알킬이며;

[0024] m은 각 경우에 독립적으로 1 내지 6의 수이고;

[0025] n은 각 경우에 독립적으로 1 이상의 수이며;

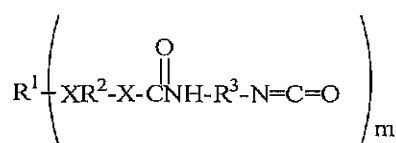
[0026] o는 각 경우에 독립적으로, p가 0이면 0 또는 1이고, p가 1이면 0이며;

[0027] p는 각 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

[0028] q는 각 경우에 독립적으로 0 내지 1의 수이다.

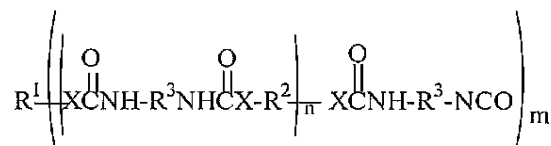
[0029] 이소시아네이트 말단의 예비중합체는 하기 화학식 III 및 IV 중 하나에 상응하고, 캡핑 화합물은 하기 화학식 V에 상응한다.

화학식 III

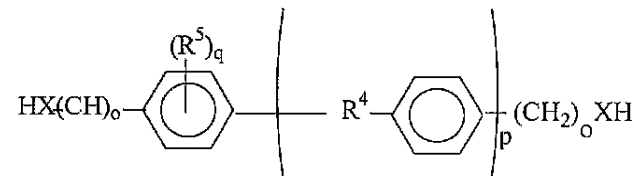


[0030]

화학식 IV



화학식 V



식 중에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , m , n , o , p 및 q 는 상기 정의된 바와 같다.

R^4 는 바람직하게 직접적 결합, 또는 알킬렌, 산소, 카르보닐, 카르보닐옥시, 또는 아미도 부분이다. 더욱 바람직하게, R^4 는 직접적 결합, 또는 C_{1-3} 직선형 또는 분지형 알킬렌 부분이다.

바람직하게, R^5 는 각 경우에 독립적으로 알킬, 알케닐, 알킬옥시 또는 아릴옥시 부분이고, 단 $p=1$ 이면 $q=0$ 이다. 더욱 바람직하게는, R^5 는 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알케닐, C_{1-20} 알콕시 또는 C_{6-20} 아릴옥시 부분이다. 더욱 바람직하게, R^5 는 C_{3-15} 알킬 또는 C_{2-15} 알케닐 부분이다.

바람직하게, o 는 0이다.

화학식 (III)의 이소시아네이트 말단의 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리에테르 폴리올 또는 폴리아민은 당업자에게 공지된 임의의 통상적 폴리에테르 폴리아민 또는 폴리올일 수 있다. 예비중합체를 제조하기 위해, 히드록실 또는 아미노기가 폴리이소시아네이트와 반응하여 화학식 (III)의 이소시아네이트 관능성 부가물을 형성하도록 하는 조건 하에, 다중첨가 촉매의 존재 하에 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리아민을 당량 과량의 폴리이소시아네이트와 반응한다. 출발 화합물이 2개 이상의 아미노기를 갖는 폴리에테르인 경우, 예비중합체는 우레아기를 함유한다. 그것이 폴리에테르 폴리올인 경우, 수득된 예비중합체는 우레탄기를 함유한다. 화학식 (IV)의 예비중합체를 생성시키기 위해, 출발 화합물은 C_{2-20} 모노 또는 폴리 알코올 또는 아민이다. 이 경우에, 이소시아네이트 관능성 예비중합체가 제조되도록 하는 조건 하에 다중첨가 촉매의 존재 하에, 출발 화합물이 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리아민 및 당량 과량의 폴리이소시아네이트와 반응한다. 이 반응 단계를 위해 통상적 다중첨가 조건이 사용된다. 예비중합체 제조 시에, 과량의 폴리이소시아네이트는 폴리에테르 폴리올 또는 폴리아민과 반응하여, 이소시아네이트 관능성 예비중합체의 제조를 제공하거나 이를 초래한다. 바람직하게, 총 히드록시 및(또는) 아미노기에 대한 폴리이소시아네이트의 당량비는 1.5 : 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 : 1 이상이다. 바람직하게, 당량비는 3.5 : 1 이하, 더욱 바람직하게는 3 : 1 이하이다.

본 발명에 유용한 폴리에테르 폴리올 또는 폴리아민은, 폴리이소시아네이트와 함께 예비중합체를 형성할 수 있고, 페놀로 캡핑 시에, 상술된 원하는 점도 특성을 갖는 예비중합체를 제공하는 임의의 폴리에테르 또는 폴리아민이다. 폴리에테르 폴리올 또는 폴리아민은 산소 원자에 의해 분리되고, 말단이 히드록실, 또는 1차 또는 2차 아민(바람직하게는, 1차 아민)으로 되어 있는 일련의 탄화수소기들을 포함한다. 바람직하게, 폴리에테르는 산소 원자와 교대하는 일련의 알킬렌기들인 폴리알킬렌 에테르이다. 바람직하게, 폴리알킬렌 폴리에테르는 400 (Mw(중량 평균)) 이상, 더욱 바람직하게는 1000 (Mw) 이상의 분자량을 가진다. 바람직하게, 폴리알킬렌 폴리에테르는 8000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 (Mw) 이하의 분자량(Mw)을 가진다. 이 문맥에서 사용되는 폴리알킬렌은 직선형 또는 분지쇄 알킬렌기를 함유하는 반복 단위를 갖는 폴리에테르를 가리킨다. 바람직하게, 알킬렌기는 탄소수가 2 내지 6이고 직선형 또는 분지쇄일 수 있고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2 내지 4, 가장 바람직하게는 3 내지 4이다. 바람직하게, 알킬렌기는 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌 산화물 또는 테트라히드로푸란으로부터 유래된다. 바람직하게, 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리에테르 폴리올 또는 폴

리아민은 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 3, 가장 바람직하게는 2의 관능기를 가진다. 폴리에테르 폴리올 또는 폴리아민은 또한 당업자에게 공지된 기술을 통해 폴리알킬렌 폴리에테르를 제조하기 위해 알킬렌 산화물 또는 테트라히드로푸란의 중합을 개시하는데 사용되는 개시제 화합물의 잔기를 함유할 수도 있다. 한 바람직한 구현예에서, 폴리에테르는 테트라히드로푸란으로부터 유래된다.

[0039] 본원에 사용된 화학식들에서, R^2 는 나타낸 중합체의 폴리에테르 단편의 잔기를 나타낸다. 본원에 사용되는 잔기는, 폴리에테르 나머지가 화학식 (I) 내지 (IV)에 따로 명시된 말단기 X를 제외한 부분임을 의미한다.

[0040] 폴리에테르 잔기는 바람직하게 400 이상, 더욱 바람직하게는 1000 이상, 가장 바람직하게는 1500 이상의 분자량(중량 평균)을 가진다. 폴리에테르 잔기는 바람직하게 8000 이하, 더욱 바람직하게는 6000 이하, 가장 바람직하게는 3000 이하의 분자량을 가진다.

[0041] 본 발명에서 화학식 II의 예비중합체를 생산하는데 유용한 출발 화합물은 1 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 8개, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 가장 바람직하게는 2 내지 3개의 활성 수소를 갖는 화합물이다. 바람직한 출발 화합물은 예를 들어 알코올, 글리콜, 저분자량 폴리올, 글리세린, 트리메틸 프로판, 펜타에리트리톨, 글루코시드, 슈가, 에틸렌 디아민, 에틸렌 트리아민 등을 포함한다. 특히, 적당한 글리콜은 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,2-펜틸렌 글리콜, 1,3-펜틸렌 글리콜, 1,4-펜틸렌 글리콜, 1,5-펜틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 및 각종 헥산 디올, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 바람직한 출발 화합물은 트리메틸올 프로판과 같은 삼관능성이다.

[0042] 본원에 사용된 화학식들에서, R^1 은 당업자에게 공지된 폴리에테르를 위한 출발 화합물 또는 다중첨가 개시제의 잔기이다. 본원에 유용한 출발 화합물 및 개시제는 바람직하게는 하기 화학식에 상응한다.

[0043] $R^1(XH)_m$

[0044] 식 중에서, R^1 , X 및 m은 상기 정의되어 있다. 바람직하게, 개시제는 히드록실 관능성이다. 바람직하게, R^1 은 각 경우에 독립적으로 C_{2-20} m-가 알킬기이다. 더욱 바람직하게, R^1 은 각 경우에 독립적으로 C_{2-8} m-가 알킬기, 더욱 더 바람직하게는 C_{2-6} 알킬기이다. R^1 은 각 경우에 독립적으로 2 내지 6가, 더욱 바람직하게는 2 내지 4가 가장 바람직하게는 2 내지 3가이다. 바람직하게, X는 0이다. 바람직하게, m은 2 내지 6의 수, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 4의 수, 가장 바람직하게는 2 내지 3이다.

[0045] 본 발명의 예비중합체 및 강인화제를 제조하는데 유용한 이소시아네이트는 모든 지방족 폴리이소시아네이트류를 포함한다. 본원에 사용되는 지방족은 이소시아네이트가 그 골격 내에 방향족이 아닌 부분, 바람직하게는 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 이들의 혼합물의 부분을 가짐을 의미한다. 또한, 지방족, 예컨대 알킬렌 및(또는) 시클로알킬렌 부분은 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 함유할 수 있다. 본원에 사용되는 폴리란, 2개 이상을 의미한다. 폴리이소시아네이트는 평균 2개 이상의 이소시아네이트기를 가지는 이소시아네이트를 의미한다. 바람직하게, 이소시아네이트는 평균 2 내지 3개의 이소시아네이트기, 더욱 바람직하게는 평균 2개의 이소시아네이트 부분을 갖는 이소시아네이트이다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 하기 화학식에 상응한다.

[0046] $R^3(NCO)_p$

[0047] 식 중에서, R^3 은 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게, R^3 은 각 경우에 독립적으로, 알킬렌 및(또는) 시클로알킬렌 사슬 내에 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 임의적으로 함유하는, C_{1-20} 알킬렌, 시클로알킬렌, 또는 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌 부분이다. 혼합 알킬렌 및 시클로알킬렌은, 직선형 및(또는) 분지쇄, 및 고리 알킬렌 환을 모두 함유하는 부분을 의미한다. 더욱 바람직하게, R^3 은 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌, 도데카메틸렌, 테트라데카메틸렌, 헥사데카메틸렌, 옥타데카메틸렌, 에이코사메틸렌; 화학식

[0048] $-(CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-$,

[0049] $-(CH(CH_3-CH_2-O)_s-CH(CH_3)-CH_2-$,

[0050] $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ 및

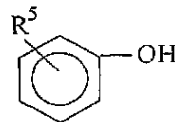
[0051] $-CH_2-CH_2-S)_s-CH_2-CH_2-$

[0052] (식 중에서, s는 각 경우에 독립적으로 1 내지 20임)에 상응하는 부분들; 또는 시클로헥탈렌, 시클로헥살렌, 시클로헵탈렌, 또는 직접적 결합을 통해 결합되거나 알킬렌기를 통해 결합된 그러한 시클로알킬렌기들 중 2개 이상이다.

[0053] 바람직한 이소시아네이트들 중에는, 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헵타메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 헥사데카메틸렌 디이소시아네이트, 옥타데카메틸렌 디이소시아네이트, 에이코사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헵탈렌 디이소시아네이트, 또는 시클로헵탈렌 디이소시아네이트, 또는 비스-시클로헥살렌, 시클로헥실메틸렌 디이소시아네이트 등이 있다. 가장 바람직한 이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트이다.

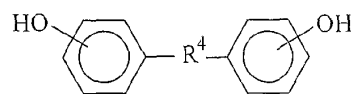
[0054] 본 발명에 유용한 캡핑제는, 액체이고 사용된 폴리에테르에 용해될 수 있으며 본원에 한정된 반응 조건 하에 예비중합체의 이소시아네이트기와 반응하여 이소시아네이트기를 캡핑하는, 임의의 페놀, 벤질 알코올, 방향족 아민 또는 벤질 아민이다.

[0055] 바람직하게, 캡핑제는 페놀 또는 벤질 알코올이다. 한 바람직한 구현예에서, 페놀은 알킬 치환 페놀이요, 바람직하게 알킬기는 C_{1-20} 알킬 부분, 더욱 바람직하게는 C_{2-15} 알킬 부분, 가장 바람직하게는 C_{8-12} 알킬 부분이다. 바람직하게, 페놀은 하기 화학식에 상응한다.



[0056]

[0057] 식 중에서, R^5 는 더욱 바람직하게는 C_{1-20} 알킬 부분, 더욱 더 바람직하게는 C_{2-15} 알킬, 가장 바람직하게는 C_{8-12} 알킬 부분이다. 페놀 상의 알킬기의 크기 및 위치는 페놀 상의 히드록실기와 예비중합체 상의 이소시아네이트 부분의 반응을 방해하거나 억제해서는 안된다. 다른 한 구현예에서, 페놀은 비스페놀이다. 비스페놀은 2개의 방향족 환이 직접적 결합에 의해, 또는 알킬렌, 카르복실, 술폰, 술폰 또는 알킬 치환 실란 부분을 통해 상호 결합되도록 구성된다. 바람직하게, 방향족 환은 직접적 결합, 또는 알킬렌 부분에 의해 결합된다. 바람직하게, 알킬렌 부분은 C_{1-20} 직선형 또는 분지쇄, 더욱 바람직하게는 C_{1-3} 직선형 또는 분지쇄 알킬렌이다. 바람직하게, 비스페놀계 화합물은 하기 화학식에 상응한다.



[0058]

[0059] 식 중에서, R^4 는 상기 정의되어 있다. 바람직한 페놀계 화합물들 중에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 3-(n-펜타-8'-테세닐)페놀 및 o-알릴페놀이 있다.

[0060] 강인화제는 하기 공정에 따라 제조된다. 첫 번째 단계는 사용되는 캡핑제가 고체 또는 액체인지를 결정하는 것이다. 사용되는 캡핑제가 고체인 경우, 그것을 사용되는 폴리에테르에 용해시킨다. 캡핑제를 용해시키는 이 공정은 승온, 즉 캡핑 화합물을 폴리에테르에 용해시키는데 필요한 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 그러한 온도는 100°C 이상, 가장 바람직하게는 130°C 이상, 바람직하게는 150°C 이하, 가장 바람직하게는 140°C 이하이다. 캡핑제가 액체인 경우, 그것은 공정에서 이후에 첨가된다.

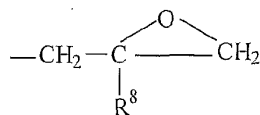
[0061] 고체 캡핑제 화합물이 안에 용해되어 있는 폴리에테르는 이후, 히드록실기 및 이소시아네이트기 간의 반응을 촉매하기에 적당한 촉매(촉합 촉매)의 존재 하에 폴리이소시아네이트와 접촉된다. 이 접촉은 일반적으로 발열을 초래한다. 폴리알킬렌 폴리에테르로부터 실질적으로 히드록실기 존재하지 않고 이소시아네이트 반응성 부분을 가지는 예비중합체가 형성될 때까지, 캡핑제 및 폴리이소시아네이트가 반응하도록 한다. 일반적으로, 이를 달성하기 위해 당량 과량의 이소시아네이트를 사용한다. 바람직하게, 0.5 이상의 당량 과량의 이소시아네이트가

바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 이상이 더 바람직하며, 2.5 이하가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2 이하이다. 일반적으로, 이 반응은 30분 이상, 더욱 바람직하게는 60분 이상, 바람직하게는 120분 이하, 더욱 바람직하게는 100분 이하가 소요된다.

[0062] 이 반응은 축합 축매의 존재 하에 수행된다. 그러한 축매의 예는 카르복실산의 제1 주석 염, 예컨대 제1 주석 옥토에이트, 제1 주석 올레에이트, 제1 주석 아세테이트, 및 제1 주석 라우레이트; 디알킬주석 디카르복실레이트, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 디아세테이트; 3차 아민 및 주석 페르캅타이드를 포함한다. 이 반응을 위해 바람직한 축합 축매는 디부틸주석-라우레이트, 주석-II-옥토에이트 및 디아자비시클로옥탄이다. 축매의 사용량은 일반적으로 이소시아네이트의 성질에 따라, 축매되는 혼합물의 0.005 내지 5 중량%이다. 더욱 바람직하게, 축매는 반응 혼합물의 0.002 중량% 이상, 가장 바람직하게는 반응 혼합물의 0.01 중량% 이상의 양으로 사용된다. 더욱 바람직하게, 축매는 반응 혼합물의 0.2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 반응 혼합물의 0.05 중량% 이하의 양으로 사용된다.

[0063] 캡핑 화합물이 폴리에테르에 용해되어 있는 경우, 이 반응을, 예비중합체가 상당한 가교결합을 겪는 온도 미만의 온도를 유지하도록 생각시키는 것이 중요하다. 바람직하게, 반응 혼합물을 90℃ 이하, 더욱 바람직하게는 80℃ 이하의 온도로 냉각시킨다. 폴리에테르와 폴리이소시아네이트의 반응 완료가 일어난 후에 사용되는 캡핑제가 액체인 경우, 반응 혼합물을 상당한 가교결합이 일어날 수 있는 온도 미만의 온도로 냉각시키고, 캡핑제를 반응 혼합물에 첨가한다. 바람직하게, 반응 혼합물을 90℃ 이하, 더욱 바람직하게는 80℃ 이하의 온도로 냉각시킨다. 캡핑제 및 이소시아네이트 관능성 예비중합체를 이소시아네이트 부분을 캡핑제로 캡핑하기 위해 충분한 시간 동안 반응시킨다. 바람직하게, 이 반응은 20분 이상, 더욱 바람직하게는 50분 이상의 시간 동안 계속되고, 바람직하게는 반응이 120분 이하, 더욱 바람직하게는 80분 이하의 시간 동안 계속된다. 이 단계의 반응을 촉매하기 위해 전 단계로부터의 촉매가 존재한다. 수득된 반응 혼합물은 이후 에폭시 접착제 제형물을 제조하는데 유용하다.

[0064] 접착제 조성물의 한 성분은 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 4,734,332, 특히 제2칼럼, 제66행 내지 제4칼럼, 제24행에 개시된 것들과 같은 에폭시드 수지이다. 본 발명의 조성물에 이용될 수 있는 에폭시드 수지는 하기 화학식으로 나타낸 기를 함유하는 것들이다.



[0065] 식 중에서, R⁸은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬, 바람직하게는 수소 또는 메틸, 가장 바람직하게는 수소이다. 바람직하게, 에폭시 수지는 경질 에폭시 수지, 또는 경질 에폭시 수지 및 가요성 에폭시 수지의 혼합물(여기에서, 에폭시 수지의 10 중량% 이하는 가요성 에폭시 수지를 포함함)이다. 본원에 사용되는 경질 에폭시 수지는 에폭시 수지의 골격 내에 비스페놀 부분을 갖는 에폭시 수지를 가리킨다. 본 발명에 유용한 바람직한 비스페놀 수지의 대표예는 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 5,308,895의 제8칼럼, 제6행에 개시되고 화학식 6에 의해 표시되는 것들이다. 바람직하게, 경질 에폭시 수지는 액체 에폭시 수지, 또는 액체 에폭시 수지 중에 분산된 고체 에폭시 수지의 혼합물이다. 가장 바람직한 경질 에폭시 수지는 비스페놀-A 기재의 에폭시 수지 및 비스페놀-F 기재의 에폭시 수지이다.

[0067] 본원에 사용되는 가요성 에폭시 수지는 골격 내에 탄성 사슬을 갖는 에폭시 수지를 가리킨다. 그러한 탄성 사슬의 대표예는 바람직하게 하나 이상의 알킬렌 산화물로부터 제조되는 폴리에테르 사슬이다. 이 가요성 에폭시 수지의 대표적 예는 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 5,308,895의 제8칼럼, 제9행, 및 화학식 9, 및 그 후 그 설명에 기재된 것들이다. 바람직하게, 가요성 에폭시 수지는 그 골격 내에 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

[0068] 다른 한 성분은 고무-개질 에폭시 수지이다. 바람직하게, 본 발명의 접착제는 에폭시 수지 및 디엔 고무 또는 공액 디엔/니트릴 고무의 에폭시-말단의 부가물을 포함한다. 이 부가물은 적당하게 상술된 바와 같이 평균 하나 초과와 에폭시기를 갖는 화합물인 폴리에폭시드와 카르복시-관능성 공액 디엔 고무 또는 공액 디엔/니트릴 고무의 반응에서 제조된다. 디엔 고무는 공액 디엔 단량체, 예컨대 부타디엔 및 이소프렌의 중합체이다. 부타디엔 고무가 바람직하다. 공액 디엔/니트릴 고무는 공액 디엔 및 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체의 공중합체이고, 이들 중 아크릴로니트릴이 가장 바람직한 것이다. 공액 디엔/니트릴 고무가 사용될 때, 조성물 내에 존재하는 하나 이상의 그러한 고무는 30 중량% 미만의 중합된 불포화 니트릴, 바람직하게는 26 중량% 이하의 중합

된 불포화 니트릴을 함유한다. 고무는 또한 에폭시드와 반응하여 그와 공유 결합을 형성하게 되는 말단기를 함유한다. 바람직하게, 고무는 평균적으로 분자당, 상기 말단기를 1.5개, 더욱 바람직하게는 1.8개 내지, 2.5개, 더욱 바람직하게는 2.2개를 함유한다. 카르복실-말단의 고무가 바람직하다. 고무는 바람직하게 실온에서 액체이고, 바람직하게 -25℃ 미만, 바람직하게는 -30 내지 -90℃의 유리 전이 온도를 가진다. 고무의 분자량(M_n)은 적당하게 2000 내지 6000, 더욱 바람직하게는 3000 내지 5000이다. 적당한 카르복실-관능성 부타디엔 및 부타디엔/아크릴로니트릴 고무는 노베온(Noveon)사로부터 상표명 하이카(Hycar)® 2000X162 카르복실-말단의 부타디엔 동중합체 및 하이카® 1300X31 카르복실-말단의 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체로 시중 입수가능하다. 한 적당한 아민-말단의 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체가 상표명 하이카® 1300X21로 시판된다. 니트릴 고무의 예는, 노베온으로부터 모두 시중 입수가능한, 하이카® 1300X8, 하이카® 1300X13, 하이카® 1300X9, 하이카® 1300X18 및 하이카® 1300X31 카르복실-말단의 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체이다.

[0069]

공액 디엔 또는 공액디엔/니트릴 고무는 과량의 폴리에폭시드와의 반응에 의해 에폭시-말단의 부가물로 형성된다. 광범위하게 다양한 폴리에폭시드 화합물, 예컨대 지환족 에폭시드, 에폭시화 노볼락 수지, 에폭시화 비스페놀 A 또는 비스페놀 F 수지, 부탄디올 폴리글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 폴리글리시딜 에테르 또는 가요성 에폭시 수지가 사용될 수 있으나, 일반적으로 비용 및 유용성에 근거하여 바람직한 것은 비스페놀 A 또는 비스페놀 F와 같은 비스페놀의 액체 또는 고체 글리시딜 에테르이다. 원할 경우, 난연성을 부여하기 위해 할로젠화, 특히 브롬화 수지를 사용할 수 있다. 부가물을 형성하기 위해, 액체 에폭시 수지(예컨대, 비스페놀 A-기계의 에폭시 수지, DER 331, 더 다우 케미칼 컴퍼니(The Dow Chemical Company)로부터 시중 입수가능함)가 부가물의 제조 시의 취급 용이성으로 인해 특히 바람직하다. 통상적으로, 고무 및 과량의 폴리에폭시드를 중합 촉매, 예컨대 치환 우레아 또는 포스핀 촉매와 함께 혼합하여, 100 내지 250℃의 온도로 가열하여, 부가물을 형성한다. 바람직한 촉매는 페닐 디메틸 우레아 및 트리페닐 포스핀을 포함한다. 바람직하게, 수득된 생성물이 총 분량의 폴리에폭시드 화합물을 사용하여 부가물 및 유리 폴리에폭시드 화합물의 혼합물이도록 하는 것이다.

[0070]

에폭시 접착제 조성물은 열활성화 경화제를 추가로 함유한다. 바람직하게, 열활성화 경화제는 경우에 따라 잠재성 경화제로 일컬어지는 질소 함유의 열활성화 경화제이다. 신규 조성물에 사용되는 경화제(b)는 통상 80℃ 이상, 바람직하게는 100℃ 이상의 특정 "역치" 온도 미만에서 에폭시드 수지에 대해 불활성 상태로 유지되나, 일단 그 역치 온도가 초과되면 급속히 반응하여 경화를 행하는 임의의 물질일 수 있다. 그러한 물질은 공지되어 있고, 시중 입수가능하며, 삼염화붕소/아민 및 삼불화붕소/아민 착물, 디시안디아미드, 멜라민, 디알릴멜라민, 구아나민, 예컨대 아세트구아나민 및 벤조구아나민, 아미노트리아졸, 예컨대 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드라지드, 예컨대 아디프산 디히드라지드, 스테아르산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 세미카르바지드, 시아노아세트아미드, 및 방향족 폴리아민, 예컨대 디아미노디페닐술포를 포함한다. 디시안디아미드, 이소프탈산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 및 4,4'-디아미노디페닐술포의 사용이 특히 바람직하다.

[0071]

본 발명에 유용한 접착제 조성물은 접착제 기술 분야에 통상적인 기타 첨가제를 추가 함유할 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물이 함유할 수 있는 다른 통상적 첨가제는 가소제, 신장제, 충전제 및 보강제, 예를 들어 코올 타르, 역청, 테스타일 섬유, 유리 섬유, 석면 섬유, 붕소 섬유, 탄소 섬유, 무기 실리케이트, 운모, 분말화 석영, 수화 산화알루미늄, 벤토나이트, 규회석, 카올린, 실리카 에어로겔 또는 금속 분말, 예를 들어 알루미늄 분말 또는 철 분말, 및 안료 및 염료, 예컨대 카본블랙, 산화물 색소 및 이산화티탄, 난연제, 요변성화제, 유동조절제, 예컨대 실리콘, 왁스 및 스테아레이트(이는 부분적으로 이형제로도 사용될 수 있음), 접착 촉진제, 산화방지제, 및 광안정화제이다.

[0072]

본 발명에 사용되는 에폭시 수지 또는 에폭시드 수지는 원하는 접착 및 강도 성질을 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게, 에폭시 수지는 접착제 조성물 100부당 30부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 40부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 50부 이상의 양으로 사용된다. 에폭시 수지는 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 80부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 70부 이하의 에폭시 수지, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 60부 이하의 양으로 사용된다.

[0073]

바람직하게, 고무-개질된 에폭시 수지는 접착제 조성물 100부당 0부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 5부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 10부 이상의 양으로 사용된다. 고무-개질된 에폭시 수지는 접착제 조성물 100부당 25부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 20부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 15부 이하의 양으로 사용된다. 경화제는 조성물을 경화시키기에 충분한 양으로

로 사용된다. 바람직하게, 경화제는 접착제 조성물 100부당 0부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 3부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 5부 이상의 양으로 사용된다. 경화제는 바람직하게 접착제 조성물 100부당 15부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 10부 이하, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 8부 이하의 양으로 사용된다.

[0074] 충전제는 원하는 유동학적 성질을 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 바람직한 충전제는 접착제 조성물 100부당 0부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 5부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 10부 이상의 양으로 사용된다. 충전제는 접착제 조성물 100부당 25부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 20부 이하, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 15부 이하의 양으로 존재한다.

[0075] 강인화제는 동력학적 하중 하에 강인화제 함유의 접착제 조성물의 성능을 향상시키기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게, 본 발명의 강인화제는 접착제 조성물 100부당 5부 이상, 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 7부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 10부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 강인화제는 접착제 조성물 100부당 35부 이하, 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 25부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 20부 이하의 양으로 존재한다.

[0076] 접착제 조성물은 반응의 경화를 위한 촉매를 추가로 포함한다. 에폭시 경화 반응을 위한 임의의 적당한 촉매가 사용될 수 있다. 에폭시 촉매는 잠재성 경화제가 경화를 개시하는 온도에 노출될 때, 경화 반응을 촉매하기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직한 에폭시 촉매들 중, 우레아, 예컨대 p-클로로페닐-N,N-디메틸우레아(모누론(Monuron)), 3-페닐-1,1-디메틸우레아(페누론(Phenuron)), 3,4-디클로로페닐-N,N-디메틸우레아(디우론(Diuron)), N-(3-클로로-4-메틸페닐)-N',N'-디메틸우레아(클로로톨루론(Chlortoluron)), tert-아크릴- 또는 알킬렌 아민, 예컨대 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 피페리딘 또는 그것의 유도체, 이미다졸 유도체, 일반적으로는 C₁-C₁₂ 알킬렌 이미다졸 또는 N-아릴이미다졸, 예컨대 2-에틸-2-메틸이미다졸, 또는 N-부틸이미다졸, 6-카프로락탐이 있고, 한 바람직한 촉매는 (유럽 특허 EP 0 197 892에 기재된 바와 같은) 폴리(p-비닐페놀) 매트릭스에 통합된 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀이다. 바람직하게, 촉매는 접착제 조성물 100부당 0부 이상, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 0.3부 이상, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 0.5부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 에폭시 경화 촉매는 접착제 조성물 100부당 2부 이하, 더욱 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 1.5부 이하, 가장 바람직하게는 접착제 조성물 100부당 1.3부 이하의 양으로 존재한다.

[0077] 바람직하게, 접착제 조성물은 45℃에서 150 Pa.s 이하, 더욱 바람직하게는 100 Pa.s 이하의 점도를 가진다. 바람직하게, 조성물은 45℃에서 20 Pa.s. 이상, 가장 바람직하게는 30 Pa.s. 이상의 점도를 가진다.

[0078] 접착제 조성물은 당 기술분야에 공지된 임의의 기술에 의해 적용될 수 있다. 그것은 로봇으로부터 기재 상에 비이드 형태로 압출함으로써 적용될 수 있거나, 코킹 건과 같은 기계적 적용 수단 또는 임의의 기타 수동 적용 수단을 이용하여 적용될 수 있거나, 또한 스핀 기술을 이용하여 적용될 수 있다. 스핀 기술은 당업자에게 공지된 장치, 예컨대 펌프, 컨트롤 시스템, 정량투여 건(dosing gun) 어셈블리, 원격 정량투여 장치 및 애플리케이션 건을 이용하여 적용된다. 바람직하게, 접착제는 스트리밍법을 이용하여 기재에 적용된다. 스트리밍법에 의한 적용은, 50 내지 300바의 압력, 200 내지 500 mm/s의 속도, 20℃ 내지 65℃의 적용 온도, 및 0.5 내지 1.5 mm의 노즐 직경을 이용하여, 3 내지 10 mm의 노즐에서 기재까지의 거리에서 비이드를 분무함을 의미한다. 스트리밍법을 통해 접착제를 적용하기 위해 당업자에게 공지된 장비가 사용될 수 있고, 이는 펌프, 컨트롤 시스템, 정량투여 건 어셈블리, 원격 정량투여 장치 및 애플리케이션 건을 포함한다. 일반적으로, 접착제는 일면 또는 양면 기재에 적용된다. 기재는 접착제가 함께 결합될 기재들 사이에 위치하도록 접촉된다. 그 후, 접착제 조성물을 열 경화성 또는 잠재성 경화제가 에폭시 수지 조성물의 경화를 개시하는 온도로 가열한다. 일반적으로, 이 온도는 80℃ 이상, 더욱 바람직하게는 100℃ 이상이다. 바람직하게, 온도는 220℃ 이하, 더욱 바람직하게는 180℃ 이하이다.

[0079] 본 발명의 접착제는 목재, 금속, 코팅 금속, 알루미늄, 다양한 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기재, 유리 섬유 등을 포함하는 다양한 기재들을 함께 결합시키기 위해 사용될 수 있다. 한 바람직한 구현예에 있어서, 접착제는 자동차의 부품들을 함께 결합시키거나, 부품들을 자동차에 결합시키기 위해 사용된다. 그러한 부품은 강, 코팅 강, 알루미늄, 코팅 알루미늄, 플라스틱 및 충전된 플라스틱 기재일 수 있다.

[0080] 일단 경화된 접착제 조성물은 하기 시험에 따라 측정 시에 바람직하게 1200 MPa의 e-탄성율을 가진다. 바람직하게, e-탄성율은 1400 MPa 이상이다. 바람직하게, 경화된 접착제는 30 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 35 MPa 이상, 가장 바람직하게는 40 MPa 이상의 인장 강도를 나타낸다. 바람직하게, 접착제는 DIN EN ISO 527-1에 따

라 측정 시에 3% 이상, 더욱 바람직하게는 5% 이상, 가장 바람직하게는 9% 이상의 신장율을 나타낸다. 바람직하게, 45℃에서의 항복점은 보오린(Bohlin) 점도계로 측정하고 카손(Casson)에 따라 측정 시에 200 Pa. 이상, 더욱 바람직하게는 250 Pa. 이상, 가장 바람직하게는 300 Pa. 이상이다. 바람직하게, 1.5 mm 두께의 경화된 접착제 층의 랩 전단 강도는 DIN EN 1465에 따라 측정 시에 15 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 20 MPa 이상, 가장 바람직하게는 25 MPa 이상이다. 바람직하게, 경화된 접착제의 실온에서의 충격 박리 강도는, ISO 11343에 따라 측정 시에 15 N/mm 이상, 더욱 바람직하게는 20 N/mm 이상, 가장 바람직하게는 30 N/mm 이상이다.

[0081] 본원에 인용되는 분자량은 45℃에 칼럼 물질로서의 혼합된 폴리스티렌, 희석제로서의 THF, 및 표준 물질로서의 선형 폴리스티렌을 이용하는 GPC 분석에 따라 측정되는 중량 평균 분자량이다.

실시예

[0082] 하기 실시예는 단지 설명하기 위한 목적으로 포함되는 것으로, 청구된 발명의 범주를 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율 및 부는 중량 기준이다.

[0083] 강인화제 A의 제조

[0084] 6000 (Mw) 분자량의 삼관능성 폴리에테르 폴리올(폴리프로필렌 산화물 기재)을 용기에 주입하였다. 11.1 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 첨가하였고, 혼합물을 60℃로 가열하였다. 이어서, 0.02 g의 디부틸주석-디라우레이트를 첨가하였다. 발열 반응이 개시되었고, 온도가 80 내지 90℃까지 증가하였다. 반응이 완료될 때까지 교반을 계속하였다. 혼합물을 60℃로 냉각시킨 후, 13.5 g의 2-알릴페놀을 첨가하였다. 용액을 30분 동안 80℃에서 교반하였다.

[0085] 강인화제 B의 제조

[0086] 대략 2000(Mw)의 분자량을 갖는 66.6 g의 폴리테트라히드로푸란을 90℃로 예비가열하였다. 이어서, 수득된 액체를 용기에 주입하였고, 20.7 g의 비스페놀 A 및 0.3 g의 트리메틸올프로판을 첨가하였다. 수득된 현탁액을 140℃로 가열하였고, 모든 비스페놀 A가 용해될 때까지 교반하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 12.3 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 첨가하였다. 혼합물이 균질해도록 교반하였다. 이어서, 0.02 g의 디부틸주석-디라우레이트를 첨가하였다. 발열 반응이 개시된 후, 온도가 20 내지 30℃에서 90℃로 증가하였다. 용액을 냉각시켰고, 1시간 동안 교반하여 반응 완료시켰다.

[0087] 강인화제 C의 제조

[0088] 64.2 g의 6000(Mw) 분자량의 삼관능성 폴리에테르 폴리올(폴리프로필렌 산화물 기재)을 용기에 주입하였다. 9.5 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 첨가하였고, 혼합물을 60℃로 가열하였다. 이어서, 0.02 g의 디부틸주석-디라우레이트를 첨가하였다. 발열 반응이 개시하였고, 온도가 80 내지 90℃로 증가하였다. 반응이 완료될 때까지 교반을 계속하였다. 혼합물을 60℃로 냉각시켰고, 26.3 g의 3-(n-펜타-8'-테세닐)페놀을 첨가하였다. 용액을 30분 동안 80℃에서 교반하였다.

[0089] 접착제의 제조

[0090] 12.5 g의 탄성체 개질된 비스페놀 F 기재의 에폭시 예비중합체, 53.6 g의, 대략 360(Mw)의 에폭시 당량 중량을 갖는 비스페놀 A 액체 에폭시 수지의 디글리시딜 에테르, 12.5 g의 강인화제 A, B, 또는 C를 30분 동안 실온에서 실험실 플래티너리 혼합물로 혼합시켰다. 이어서, 1.2 g의, 포화 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르, 0.7 g의 글리시딜 실릴 에테르를 첨가하였고, 혼합물을 추가 30분 동안 실온에서 교반하였다. 이어서, 9.9 g의 표면 개질된 흙드 실리카 및 2.9 g의 폴리비닐부티랄을 첨가하였고, 15분 동안 실온에서 교반하였다. 완료 시, 중합체성 매트릭스 내의 0.6 g의 트리스(2,4,6-디메틸아미노메틸)페놀 및 5.7 g의 디시안아미드를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하였다. 모든 혼합 단계들을 진공 하에 수행하였다.

[0091] 다양한 성질들에 대해 제조된 접착제 조성물을 시험하였다. 그 시험들은 DIN EN 1465에 따른 랩 전단 강도(1.5 mm CRS 1403, 오일 5103S), ISO 11343에 따른 충격 박리 강도(1.0 mm CRS 1403, 오일 5103S), 영 탄성율, 신장율, 및 DIN EN ISO 527-1에 따른 전단 강도였다.

[0092] 본 발명의 생성물 및 비교 생성물에 대한 시험 결과들이 하기 표에 포함되어 있다.

[0093]

강인화제	표준 강인화제 ¹	강인화제 A	강인화제 B	강인화제 C
Mw	72200	51000	49900	34500

Mn	32400	24300	25600	31200
다분산도	2.2	2.1	1.9	1.1
40℃에서의 점도[Pas]	900	60	610	9
60℃에서의 점도[Pas]	240	20	180	3
80℃에서의 점도[Pas]	80	10	60	1

[0094]

하기 성질들을 갖는 제형물	표준 강인화제	강인화제 A	강인화제 B	강인화제 C
랩 전단 강도[MPa]	28	28	26	27
충격 박리 강도[N/mm]	41	29	39	30
영 탄성율[MPa]	1600	2100	2200	2100
인장 강도[MPa]	32	47	51	47
신장율[%]	대략 10	9	9	6
점도[Pas]	200		30	20
항복점 응력[Pa]	80		480	460

[0095]

¹ 뮐하우프트의 미국 특허 5,278,257의 실시예 16에 따라 제조된, 반티코(Vantico)로부터 입수가 가능한 RAM 965 강인화제를 이용하여 제조된 접착제를 가리킨다.

[0096]

본 발명의 강인화제 B 및 C를 이용한 접착제를, 40 내지 65℃의 노즐 온도, 및 50 내지 200 바의 압력에서, 150 내지 400 mm/초의 속도로 인텍(Intec) 기기로 스트리밍에 대해 시험하였다. 쓰레드 거동 및 압착능이 우수한 것으로 판명되었다. 접착제를 15 mm × 0.4 mm 크기의 비이드로 금속 기재 상에 적용하였다.