



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월08일

(11) 등록번호 10-2120090

(24) 등록일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 216/00 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)

C08F 224/00 (2006.01) C08F 226/00 (2006.01)

C08F 230/00 (2006.01) C08F 230/06 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 216/00 (2013.01)

C08F 220/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7003540

(22) 출원일자(국제) 2014년07월01일

심사청구일자 2019년06월25일

(85) 번역문제출일자 2016년02월11일

(65) 공개번호 10-2016-0031521

(43) 공개일자 2016년03월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/045015

(87) 국제공개번호 WO 2015/006094

국제공개일자 2015년01월15일

(30) 우선권주장

61/845,768 2013년07월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05935711 A

US20050004332 A1

US20060266476 A1

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

칼프 그레고리 피.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

크롭 마이클 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 결합 조성물 및 그의 성분, 및 그의 사용 방법

(57) 요약

2-부분 결합 조성물은 부분 A 및 B 부분을 포함한다. 부분 A는 유기보란-염기 착물 및 반응성 희석제를 포함한다. 반응성 희석제는 트라이알릴 아이소시아누레이트, 트라이알릴 시아누레이트, 화학식 $R^1C(=O)N(R^2)CH_2CH=CH_2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, 또는 $-(CH_2)_5-$ 를 나타냄)를 갖는 N-알릴아미드, 및/또는 화학식 $R^3[OCH_2CH=CH_2]_n$ (여기서, R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고, n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄)을 갖는 알릴 에테르를 포함한다. B 부분은 자유라디칼 중합성 단량체, 및 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 부분 A와 부분 B를 조합하는 방법이 또한 개시되어 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 224/00 (2013.01)

C08F 226/00 (2013.01)

C08F 230/00 (2013.01)

C08F 230/06 (2013.01)

C09J 4/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2-부분 결합 조성물로서,

유기보란-염기 착물, 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물; 및

하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물

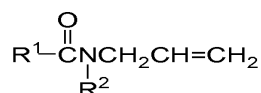
을 포함하며,

상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기 중 하나 이상을 포함하는, 2-부분 결합 조성물:

i) 트라이알릴 아이소시아누레이트;

ii) 트라이알릴 시아누레이트;

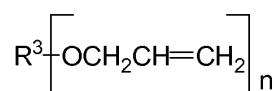
iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



상기 식에서,

R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄.

청구항 2

결합 조성물의 제조 방법으로서,

상기 방법은

유기보란-염기 착물, 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물; 및

하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물

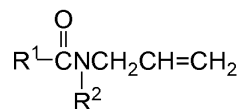
을 조합하는 단계를 포함하며,

상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기 중 하나 이상을 포함하는, 결합 조성물의 제조 방법:

i) 트라이알릴 아이소시아누레이트;

ii) 트라이알릴 시아누레이트;

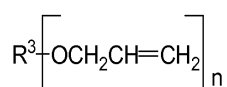
iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



상기 식에서,

R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄.

청구항 3

2-부분 결합 조성물에 사용하기 위한 부분 A 조성물로서,

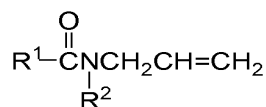
상기 부분 A 조성물은 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하며,

상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 부분 A 조성물:

i) 트라이알릴 아이소시아누레이트;

ii) 트라이알릴 시아누레이트;

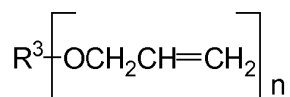
iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



상기 식에서,

R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타내고; 및

v) 이들의 조합.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

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

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 결합 조성물에 관한 것이고, 더 구체적으로 2-부분 아크릴계 결합 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 저 표면 에너지 기재를 접착 결합하는 다양한 방법이 개발되어 왔다. 한 가지 접근 방법은 아크릴 단량체, 보란-아민 착물, 및 보란으로부터 아민을 탈착물 화하고 이어서 아크릴 단량체의 중합을 개시하는 화합물을 포함하는 아크릴계 결합 조성물의 사용을 포함한다.

[0003] 그러한 아크릴계 결합 조성물은, 그의 불안정한 성질로 인하여, 사용 직전에 혼합되어야 하는 2-부분 시스템으로서 전형적으로 공급된다. 2-부분은 반응성 희석제에 아민-보란 착물을 함유하는 부분 A 조성물 (종종 '부분 A 조성물'로 불림) 및 중합성 단량체 및 중합체를 함유하는 제2 부분 (종종 '부분 B'로 불림)으로 구성된다. 미국 특허 제6,252,023호 (모렌(Moren))에 보고된 1,4-다이옥소-2-부텐-작용성 화합물 및 미국 특허 제 5,935,711호 (포시우스(Pocius) 등)에 보고된 아지리딘-작용성 화합물을 비롯하여 결합 조성물에 첨가될 수 있는 다양한 반응성 희석제가 기재되어 있다. PCT 공개 WO 01/68783호 (모렌)에 보고된 유형의 비닐 방향족 화합물이 또한 개시되어 있다. 이들 반응성 희석제 전부는 보란의 존재로 인한 불안정성 및/또는 독성을 비롯한 단점을 갖는다.

[0004] 부분 A 조성물의 경화를 조기에 일으키지 않거나, 또는 부분 A 조성물과 부분 B가 혼합될 때 접착제의 경화에

악영향을 미치지 않는 대안의 반응성 희석제에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

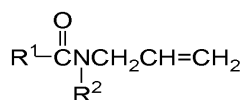
[0005] 제1 태양에서, 본 발명은 2-부분 결합 조성물을 제공하는데; 이 조성물은

[0006] 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물과, 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체 및 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물을 포함하며; 하나 이상의 반응성 희석제는

[0007] i) 트라이알릴 아이소시아누레이트,

[0008] ii) 트라이알릴 시아누레이트,

[0009] iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:

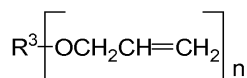


[0010]

[0011] (상기 식에서,

[0012] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타냄); 또는

[0013] iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



[0014]

[0015] (상기 식에서,

[0016] R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

[0017] n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄)

[0018] 중 적어도 하나를 포함한다.

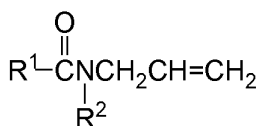
[0019] 다른 태양에서, 본 발명은 결합 조성물의 제조 방법을 제공하는데; 이 방법은

[0020] 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물과, 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체 및 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물을 조합하는 단계를 포함하며; 하나 이상의 반응성 희석제는

[0021] i) 트라이알릴 아이소시아누레이트,

[0022] ii) 트라이알릴 시아누레이트,

[0023] iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:



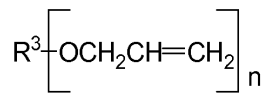
[0024]

[0025] (상기 식에서,

[0026] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로

2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)_5-$ 를 나타냄); 또는

iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



(상기 식에서,

R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄)

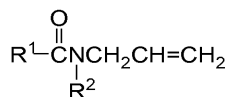
중 하나 이상을 포함한다.

또 다른 태양에서, 본 발명은 2-부분 결합 조성물에 사용하기 위한 부분 A 조성물을 제공하는데; 부분 A 조성물은 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하며; 하나 이상의 반응성 희석제는

i) 트라이알릴 아이소시아누레이트,

ii) 트라이알릴 시아누레이트,

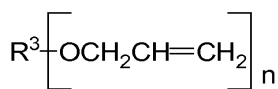
iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:



(상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)_5-$ 를 나타냄), 또는

iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



(상기 식에서,

R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타냄), 및

v) 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

유리하게는, 본 발명에 따른 결합 조성물 및 성분은 용이하게 이용가능하고, 상대적으로 저렴하고, 경화 거동에 상당한 영향을 미치지 않으면서 안정된 2-부분 결합 조성물 (및 2-부분 결합 조성물에 사용하기 위한 부분 A 조성물)에 사용하기에 적합하다.

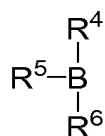
본 명세서에서 사용되는 바와 같이,

용어 "본질적으로 없는"은 0.5 중량% 미만 (예를 들어, 0.1 중량% 미만 또는 없음)을 함유하는 것을 의미한다.

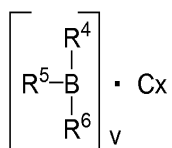
- [0049] 용어 "산 무수물"은 2개의 아실 기가 동일한 산소 원자에 결합된 유기 화합물을 지칭한다.
- [0050] 용어 "탄화수소성"은 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 것을 의미한다.
- [0051] 알킬 기와 관련하여 용어 "산소가 선택적으로 개재된"은 알킬 기에서 인접한 탄소 원자들 사이에 산소 원자가 삽입된 것을 의미한다. 예를 들어, CH_3CH_3 은 CH_3OCH_3 이 될 수 있다.
- [0052] 알킬 기와 관련하여 용어 "산소가 1 내지 6회 선택적으로 개재된"은 알킬 기에서 1 내지 6개의 상이한 위치에서 산소가 선택적으로 개재되는 것을 의미하며, 단일 위치에서 다수의 산소 원자 (예를 들어, $-\text{O}-\text{O}-$)에 의한 개재를 포함하지 않는다.
- [0053] 본 발명의 특징 및 이점은 발명의 상세한 설명뿐만 아니라 첨부된 청구범위를 고려할 때 더 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 본 발명에 따른 2-부분 결합 조성물은 부분 A 및 부분 B를 포함한다. 개별적으로, 부분 A 및 부분 B는 우수한 안정성을 갖지만, 조합되는 경우 안정성이 상실되고 경화가 시작된다.
- [0055] 부분 A 조성물은 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함한다.
- [0056] 유기보란-염기 착물은 염기를 산 또는 그의 등가물로 탈착물화할 때 유리되는 유기보란의 잠재적 형태이다. 자유 유기보란은 중합성 단량체(들)의 자유-라디칼 중합을 개시하여 예컨대 아크릴 접착제와 같은 결합 조성물로써 유용할 수 있는 중합체를 형성할 수 있는 개시제이다. 유기보란은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



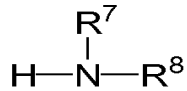
- [0057]
- [0058] 상기 식에서,
- [0059] R^4 는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^4 , R^5 및 R^6 은 1 내지 약 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 독립적으로 선택된다. 따라서, R^4 , R^5 및 R^6 은 모두 상이할 수 있거나, R^4 , R^5 및 R^6 중 하나 초과가 동일할 수 있다. 적합한 유기보란 개시제의 예에는 트라이메틸보란, 트라이에틸보란, 트라이-n-프로필보란, 트라이아이소프로필보란, 트라이-n-부틸보란, 트라이아이소부틸보란 및 트라이-sec-부틸보란이 포함된다.
- [0060] 유기보란 개시제는 염기성 착화제 (즉, 유기보란과 착화되는 염기)와 착화되어 안정된 유기보란-염기 착물을 형성한다. 유기보란-염기 착물은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



- [0061]
- [0062] 상기 식에서,
- [0063] R^4 , R^5 및 R^6 은 전술한 바와 같고, Cx는 염기성 착화제이다.
- [0064] 유용한 염기성 착화제 (Cx)는, 예를 들어 아민, 아미딘, 하이드록사이드 및/또는 알콕사이드를 포함한다. 착물에서 붕소 원자 대 착화제 (Cx)의 비는 v로 나타내고, 바람직하게는 효과적인 비의 착화제 및 붕소 원자를 제공하도록 선택된다. 착물에서 붕소 원자 대 착화제의 비는 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1:2 (예를 들어, 약 1:1)이다. 1:1 초과와 붕소 원자 대 착화제 비는 자유 유기보란, 즉 자연발화성인 경향이 있는 재료를 남길 수 있다.

[0065] 유용한 염기성 착화제는, 예를 들어 1° 및/또는 2° 아민, 하이드록사이드, 알콕사이드 및 아미딘을 포함한다.

[0066] 아민 착화제 (Cx)는 상이한 아민의 블렌드를 비롯하여 1차 또는 2차 아미노 기를 갖는 매우 다양한 재료에 의해 제공될 수 있다. 또한, 아민 착화제는 폴리아민 (즉, 2개 이상의 아민 기, 예컨대 2 내지 4개의 아민 기를 갖는 재료)일 수 있다. 폴리아민은 1° 및/또는 2° 아미노 기를 포함할 수 있다. 하나의 실시 형태에서, 아민 착화제는 하기 화학식으로 표시되는 1차 또는 2차 모노아민일 수 있다:

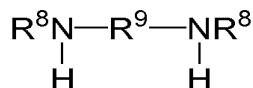


[0067]

[0068] 상기 식에서,

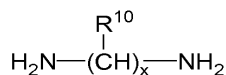
[0069] R^7 및 R^8 은 수소 및 유기 기, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 아민 기가 아틸 구조에 직접 부착되지 않는 알킬아틸 기, 및 폴리옥시알킬렌 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 대안적으로, R^7 및 R^8 은 이들이 부착된 질소 원자와 함께 결합하여 4 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 형성할 수 있다. 이들 아민의 특정한 예에는 암모니아, 에틸아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 벤질아민, 모르폴린, 피페리딘, 피롤리딘 및 폴리옥시알킬렌 모노아민 (예를 들어, 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)에 의해 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 시판되는 것)이 포함된다. 구체적인 예에는 제파민 M715 및 제파민 M2005 폴리옥시알킬렌 모노아민이 포함된다.

[0070] 다른 실시 형태에서, 아민은 하기 화학식으로 표시되는 것과 같은 폴리아민일 수 있다:



[0071]

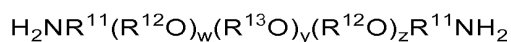
[0072] 상기 식에서, R^8 은 상기 정의한 바와 같고, R^9 는 2가 유기 기, 바람직하게는 2가 알킬렌, 아릴렌 또는 알킬레닐 아릴렌 기이다. 이들 재료 중에서, 분지형 또는 선형일 수 있고 하기 화학식의 일반 구조를 갖는 알칸다리아민이 바람직하다:



[0073]

[0074] 상기 식에서, x는 1 이상의, 보다 바람직하게는 약 2 내지 12의 정수이고, 각각의 R^{10} 은 독립적으로 수소 또는 알킬 기이다. 알칸다리아민의 특히 바람직한 예에는 1,2-에탄다리아민, 1,3-프로판다리아민, 1,5-펜탄다리아민, 1,6-헥산다리아민, 1,12-도데칸다리아민, 2-메틸-1,5-펜탄다리아민 및 3-메틸-1,5-펜탄다리아민이 포함된다. 알칸다리아민이 바람직하지만, 다른 알칸폴리아민, 예를 들어 트라이에틸렌테트라아민 또는 다이에틸렌트리아민이 사용될 수 있다.

[0075] 또한, 유용한 폴리아민에는 폴리옥시알킬렌폴리아민이 포함된다. 적합한 폴리옥시알킬렌폴리아민은 하기 화학 식들로 표시될 수 있다:



[0076]

[0077] (즉, 폴리옥시알킬렌다리아민); 또는



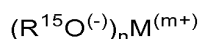
[0078]

[0079] 상기 식에서, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 나타내고, 이는 동일하거나 상이할

수 있다. 바람직하게는, R^{1*} 은 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 예컨대 에틸렌, n-프로필렌, 아이소프로필렌, n-부틸렌 또는 아이소부틸렌이다. 바람직하게는, R^{12} 및 R^{13} 은 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 예컨대 에틸렌, n-프로필렌 또는 아이소프로필렌이다. R^{14} 는 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 z-가 유기 기 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌폴리아민을 제조하는 데 사용되는 폴리올의 잔기)이다. R^{14} 는 분지형 또는 선형일 수 있고, (치환체는 바람직하게는 옥시알킬화 반응을 방해해서는 안 되지만) 치환 또는 비치환될 수 있다. w 값은 1 이상, 보다 바람직하게는 약 1 내지 150, 가장 바람직하게는 약 1 내지 20이다. x 및 y의 값은 둘 모두 0 이상이다. z 값은 2 초과, 바람직하게는 (폴리옥시알킬렌트리아민 및 폴리옥시알킬렌테트라아민을 각각 제공하도록) 3 또는 4 이다. w, x, y 및 z의 값은 생성되는 착물이 실온 ("실온"은 본 명세서에서 약 20 내지 25°C의 온도를 지칭함)에서 액체이도록 선택되는 것이 바람직한데, 이는 그의 취급 및 혼합을 간단하게 하기 때문이다. 보통은, 폴리옥시알킬렌폴리아민은 본래 상태가 액체이다. 폴리옥시알킬렌폴리아민의 경우, 약 5000 그램/몰 미만의 분자량이 사용될 수 있지만, 약 1000 그램/몰 이하의 분자량이 더 바람직하고, 약 140 내지 1000 그램/몰의 분자량이 가장 바람직하다. 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌폴리아민의 예에는 폴리(에틸렌 옥사이드)다이아민, 폴리(프로필렌 옥사이드)다이아민, 폴리(프로필렌 옥사이드)트리아민, 다이에틸렌 글리콜 다이프로필아민, 트리에틸렌 글리콜 다이프로필아민, 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)다이아민, 폴리(에틸렌 옥사이드-코-프로필렌 옥사이드)다이아민, 및 폴리(에틸렌 옥사이드-코-프로필렌 옥사이드)트리아민이 포함된다. 적합한 구매가능한 폴리옥시알킬렌폴리아민의 예에는 헨츠만 코포레이션에 의해 상표명 제파민으로 시판되는 것들, 예컨대 D-, ED- 및 EDR-시리즈 다이아민 (예를 들어, D-400, D-2000, D-5000, ED-600, ED-900, ED-2001 및 EDR-148) 및 T-시리즈 트리아민 (예를 들어, T-403)뿐만 아니라 미국 텍사스주 파사데나 소재의 딕시 케미칼 컴퍼니(Dixie Chemical Company)로부터의 DCA-221이 포함된다.

[0080] 미국 특허 제5,616,796호 (포시우스 등)에 보고된 바와 같이, 폴리아민은 또한 다이1차-아민-말단화된 재료 (즉, 2개의 말단 기는 1차 아미노 기임) 및 1차 아민과 반응성인 2개 이상의 기를 함유하는 하나 이상의 재료의 축합 반응 생성물을 포함할 수 있다.

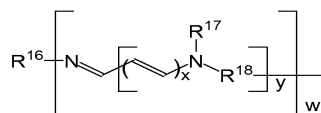
[0081] 적합한 하이드록사이드 및/또는 알콕사이드 착화제 (Cx)는, 예를 들어 미국 특허 제6,486,090B1호 (모렌)에 보고되어 있다. 바람직한 하이드록사이드 및/또는 알콕사이드 착화제는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0082]

[0083] 상기 식에서, R¹⁵는 수소 또는 유기 기 (예를 들어, 알킬 또는 알킬렌 기)로부터 독립적으로 선택되고, M^(m+)는 m+ 전하를 갖는 상대양이온(countercation)(예를 들어, 나트륨, 칼륨, 테트라알킬암모늄 또는 이들의 조합)을 나타내고, n은 0 초과와 정수이고, m은 0 초과와 정수이다.

[0084] 바람직한 아미딘 착화체 (Cx)는 미국 특허 제6,410,667호 (모렌)에 보고되어 있다. 바람직한 아미딘 착화제는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0085]

[0086] 상기 식에서, R¹⁶은 수소 또는 유기 기, 바람직하게는 수소 또는 알킬 또는 알킬렌 기이고, R¹⁷ 및 R¹⁸은 독립적으로 1가 유기 기 또는 화형 구조의 일부이고,

[0087] w, x 및 y는 양의 정수이다. 바람직하게는, w는 1이고, x는 1, 2 또는 3이다. 특히 바람직한 아미딘 착화제는 N,N,N',N'-테트라메틸구아니딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔, 2메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸린 및 4-(N,N-다이메틸아미노)-피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0088] 유기보란-염기 착물은 공지된 기법을 사용하여 용이하게 제조될 수 있다. 전형적으로, 착화제를 불활성 분위기(예를 들어, 질소를 사용하여 100 ppm 미만의 산소를 갖는 환경으로 플러싱한 글러브 박스)에서 유기보란과 함께 서서히 교반하면서 조합한다. 균압 적하 깔때기로부터 커플링제가 미리 칭량되어 있는 플라스크로 유기보란을 첨가할 수 있다. 종종, 발열이 관찰되고, 따라서 혼합물의 냉각이 권장된다. 유기보란의 첨가를 완화하여

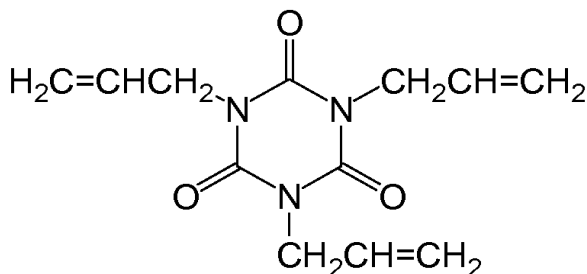
발열을 제어할 수 있다. 성분들이 높은 증기압을 갖는 경우, 반응 온도를 약 70 내지 80℃ 미만으로 유지하는 것이 바람직하다. 일단 재료들이 잘 혼합되면, 작물을 실온으로 냉각하는 것이 허용된다. 특별한 저장 조건이 요구되지 않지만, 작물을 차갑고 어두운 위치에서 캡핑된 용기에 보관하는 것이 바람직하다. 작물의 결정질 덩어리를 질소 환경의 바깥쪽에서 오일조를 사용하여 (예를 들어, 약 55℃ 까지) 가열하여 작물을 액화시키고, 질소로 플러싱될 수 있는 저장 바이알로의 전달을 촉진시킬 수 있다.

[0089] 유기보란-염기 작물은 일반적으로 유효량으로 사용되고, 이 유효량은 아크릴 단량체 중합을 용이하게 발생시켜 원하는 최종 용도를 위해 충분히 높은 분자량을 갖는 아크릴 중합체를 수득할 만큼 충분히 많은 양이다. 생성된 유기보란의 양이 너무 적은 경우, 중합은 불완전할 수 있거나, 또는 접착제의 경우 생성되는 조성물은 우수하지 않은 접착력을 가질 수 있다. 반면에, 그 양이 너무 많은 경우, 중합은 너무 빨리 진행되어 생성되는 조성물의 효과적인 혼합 및 사용을 허용할 수 없다. 유용한 중합 속도는 전형적으로 조성물을 기재에 도포하는 방법에 적어도 부분적으로 좌우될 것이다. 따라서, 조성물을 수동 도포기에 의해 도포하거나 또는 조성물을 수동으로 혼합하기보다는 오히려 산업용 고속의 자동화된 접착제 도포기를 사용함으로써 더 빠른 중합 속도가 받아들여질 수 있다.

[0090] 이들 매개변수 내에서, 유기보란-염기 작물의 유효량은 바람직하게는 약 0.003 내지 1.5 중량%의 붕소, 보다 바람직하게는 약 0.008 내지 0.5 중량%의 붕소, 가장 바람직하게는 약 0.01 내지 0.3 중량%의 붕소를 제공하는 양이다. 조성물 중 붕소의 중량%는 충전제, 비반응성 희석제 및 다른 비반응성 재료를 제외한 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 따라서, 중합성 단량체, 비닐 방향족 화합물 및, 존재한다면, 유기 증점제 (예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 코어-셸 중합체)는 포함되지만, 추출가능한 수소 원자 또는 에틸렌 불포화체 (ethylenic unsaturation)가 결여된 성분들은 포함되지 않는다.

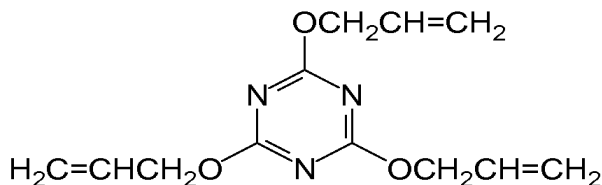
[0091] 유기보란-염기 작물은 (하나 이상의 반응성 희석제 및 선택적으로 비반응성 희석제(들)를 포함하는) 희석제에 의해 운반된다 (예를 들어, 희석제에 용해되거나 희석제로 희석된다). 희석제는 착화제에 대하여 실질적으로 비반응성이어야 한다.

[0092] 적합한 반응성 희석제는 하기 화학식의 화합물들을 포함한다:



[0093]

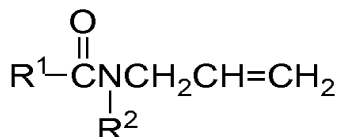
[0094] (즉, 트라이알릴 아이소시아누레이트), 및



[0095]

[0096] (즉, 트라이알릴 시아누레이트).

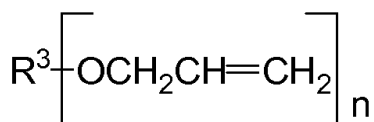
[0097] 또한, 적합한 반응성 희석제는 하기 화학식으로 표시되는 N-알릴아미드를 포함한다:



[0098]

[0099] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 및 헵틸)를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(CH_2)_3-$ (즉, 이는 또한 N-알릴-2-피롤리돈으로 공지된 N-알릴피롤리돈), $(CH_2)_4-$ (즉, N-알릴발레로락탐) 또는 $(CH_2)_5-$ (즉, N-알릴카프로락탐)를 나타낸다. 바람직하게는, R^2 는 메틸 또는 에틸이거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(CH_2)_3-$ 을 나타낸다.

[0100] 또한, 적합한 반응성 회석제는 하기 화학식으로 표시되는 알릴 에테르를 포함한다:



[0101]

[0102] 상기 식에서, R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자 (바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자)를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고, n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타낸다. 적합한 알릴 에테르 반응성 회석제의 예에는 페닐 알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 다이알릴 에테르, 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 다이펜타에리트리톨 헥사알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 트라이알릴 에테르, 에틸렌 글리콜 다이알릴 에테르 및 다이에틸렌 글리콜 다이알릴 에테르가 포함된다.

[0103] 바람직하게는, 반응성 회석제 또는 2개 이상의 반응성 회석제의 조합은 실온에서 액체이고, 유기보란-염기 착물을 용해시키거나 또는 분산시킬 수 있지만, 이는 필요 조건이 아니다. 반응성 회석제가 액체가 아니고/아니거나 유기보란-염기 착물을 용해시키지 않을 경우, 비반응성 회석제 (즉, 용매)가 유리할 수 있다. 일반적으로, 임의의 비반응성 회석제의 양은 최소화되어야 한다. 바람직하게는, 부분 A 중 반응성 회석제는, 반응성 회석제 (들)와 유기보란-염기 착물의 합한 총 중량을 기준으로, 적어도 30 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 60 내지 95 중량%, 보다 더 바람직하게는 80 내지 95 중량%이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물 (부분 A 및/또는 부분 B)에는 임의의 다작용성 아지리딘이 본질적으로 존재하지 않는다 (또는 심지어 완전히 존재하지 않는다).

[0104] 일반적으로, 반응성 회석제는 알킬보란-염기 착물을 탈착물화하지 않고, 착물에 대한 증량제(extender)로서 작용한다. 바람직하게는, 회석제는 일반적으로 중합성 조성물에 포함된 단량체를 용해시켜야 한다. 적합한 반응성 회석제는 적당한 시간 동안 유기보란-염기 착물과 반응하거나 단일중합하지 않아야 한다. 적당한 양의 시간은 1개월 초과, 바람직하게는 적어도 12개월까지의 안정성으로서 여겨질 수 있다.

[0105] 부분 B는 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체 및 유기보란-염기 착물에 대한 산성 탈착물화제를 포함한다.

[0106] 적합한 자유-라디칼 중합성 단량체는 전형적으로 에틸렌계 불포화 화합물이다. 바람직하게는, 부분 B는 하나 이상의 (메트)아크릴 단량체, 가장 바람직하게는 하나 이상의 메타크릴 단량체를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴" 및 이들의 복수 형태는 지정된 화합물의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 화학종(species)을 포함하는 것을 의미한다. 예를 들어, 용어 "에틸 (메트)아크릴레이트"는 에틸 아크릴레이트 및/또는 에틸 메타크릴레이트를 포함하는 것을 의미한다. (메트)아크릴산 유도체, 예컨대 에스테르 및/또는 아마이드를 포함하는 것들이 특히 바람직하다. 적합한 (메트)아크릴산 유도체는, 예를 들어, 1가 알코올, 특히 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알칸올의 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트; 헤테로원자를 추가로 포함하는 1가 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 및 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 다가 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 트라이메틸올프로판, 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 펜타프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜; 에톡실화된 또는 프로폭실화된 다이페닐올프로판 및 하이드록시-말단화된 폴리우레탄이다. 다가 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르는 이하 올리고머 (메트)아크

릴레이트로 지칭된다.

[0107] 또한, 중합성 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트 및 비닐 할라이드 (예를 들어, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드 및 비닐 브로마이드)가 적합하다. 그러나, 이들 화합물은 일반적으로 중합성 조성물에서 단지 소량으로만 사용된다.

[0108] 적합한 추가의 중합성 단량체에는, 예컨대 N,N-다이메틸아크릴아미드, N,N-다이에틸아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N-(아크릴로일)모르폴린 및 N-(아크릴로일)피페리딘과 같은 (메트)아크릴아미드가 포함된다. 분자 내에 1 또는 2개의 자유-라디칼 중합성 기를 갖는 단량체가 일반적으로 바람직하다. 더 높은 불포화 성분들의 추가 사용이 배제되지 않지만, 이는 그의 존재가 작동 수명 및/또는 물리적 성능에 악영향을 줄 수 있다는 것을 명심해야 한다.

[0109] 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 적합한 산성 화합물에는, 예를 들어 카르복실산 및 산 무수물이 포함된다.

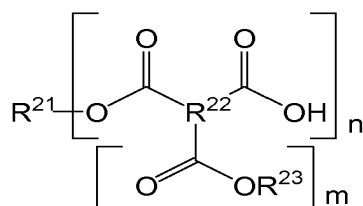
[0110] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "탈착물화제"는 유기보란 (즉, 자유-라디칼 개시제)을 그의 착화제로부터 유리시켜 결합 조성물의 중합성 단량체(들)의 중합을 개시할 수 있는 화합물을 지칭한다. 또한, 탈착물화제는 "활성화제"(activator) 또는 "유리제"(liberator)로 지칭될 수 있고, 이들 용어는 본 명세서에서 유의어로 사용될 수 있다. 전형적으로, 탈착물화제의 선택은 사용되는 특정한 유기보란-염기 착물에 좌우된다.

[0111] 유기보란을 아민으로 착화시키는 경우, 적합한 탈착물화제는 아민-반응성 화합물이다. 아민-반응성 화합물은, 아민과 반응하여 유기보란을 아민과의 화학 부착으로부터 제거함으로써 유기보란을 유리시킨다. 매우 다양한 재료를 사용하여 상이한 재료들의 조합을 포함하는 아민-반응성 화합물을 제공할 수 있다. 바람직한 아민-반응성 화합물은 주변 조건 하에서 용이하게 사용되고 경화될 수 있는 접착제와 같은 조성물을 제공하도록 실온 이하에서 아민과의 반응 생성물을 즉시 형성할 수 있는 재료들이다. 유용한 아민-반응성 화합물의 일반적인 부류에는 산 (예를 들어, 카르복실산), 무수물, 알데하이드 및 베타-케토 화합물이 포함된다. 또한, 아이소시아네이트, 산 클로라이드, 설폰일 클로라이드 등, 예컨대 아이소포론 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트 및 메타크릴로일 클로라이드가 사용될 수 있다.

[0112] 아민 기와 염을 형성함으로써 유기보란을 유리시킬 수 있는 임의의 산을 사용할 수 있다. 유용한 산에는 루이스(Lewis) 산 (예를 들어, SnCl_4 또는 TiCl_4) 및 브뢴스테드(Bronsted) 산 (예를 들어, 카르복실산, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , 포스폰산, 포스핀산 또는 규산)이 포함된다. 유용한 카르복실산에는 일반식 $\text{R}^{19}-\text{CO}_2\text{H}$ 를 갖는 것들이 포함되며, 여기서 R^{19} 는 수소, 1 내지 8개 (바람직하게는 1 내지 4개)의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 6 내지 10개 (바람직하게는 6 내지 8개)의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 나타낸다. 알킬 기는 직쇄를 포함할 수 있거나, 또는 이들은 분지될 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있다. 아릴 기는 치환체, 예컨대 알킬, 알콕시 또는 할로겐 모이어티(moiety)를 함유할 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 산에는 아크릴산, 메타크릴산, 아세트산, 벤조산 및 p-메톡시벤조산이 포함된다.

[0113] 또한, 유용한 카르복실산에는 일반식 $\text{R}^{20}-\text{CO}_2\text{H}$ 를 갖는 것들이 포함되며, 여기서 R^{20} 은 9 내지 36개의 탄소 원자, 바람직하게는 11 내지 24개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 15 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화 알케닐 기일 수 있다.

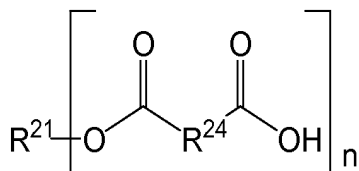
[0114] 아민-반응성 화합물로서 유용한 또 다른 카르복실산에는 다이카르복실산 및 카르복실산 에스테르가 포함된다. 그러한 화합물은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0115]

[0116] 상기 식에서, R^{21} 은 수소, (바람직하게는 약 18개 이하의 원자, 보다 바람직하게는 약 8개 이하의 원자를 갖는)

1가 유기 기, 또는 (바람직하게는 약 30개 이하의 원자, 보다 바람직하게는 약 10개 이하의 원자를 갖는) 다가 유기 기이다. R^{22} 는 (바람직하게는 약 8개 이하의 원자, 보다 바람직하게는 약 4개 이하의 원자를 갖는) 다가 (즉, (m+2)-가) 유기 기이다. R^{23} 은 수소 또는 (바람직하게는 약 18개 이하의 원자, 보다 바람직하게는 약 8개 이하의 원자를 갖는) 1가 유기 기이다. m의 값은 0, 1 또는 2이고, n의 값은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 또는 2이다. 보다 바람직하게는, m은 하기 화학식으로 표시되는 카르복실산을 수득하도록 0이 된다:



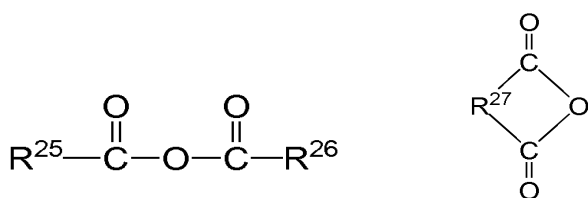
[0117]

[0118] 상기 식에서, R^{21} 및 n은 상기 정의된 바와 같다.

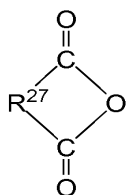
[0119] R^{24} 는 (바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는) 2가 유기 기이다.

[0120] R^{21} 내지 R^{24} 에 관련하여 지칭되는 "유기 기"는 지방족 (지환족 포함), 방향족, 또는 산소-, 질소- 또는 황-함유 헤테로사이클릭 기일 수 있다. R^{21} 이 수소이고, m이 0이고, n이 1인 경우, 생성되는 화합물은 다이카르복실산이다. 유용한 다이카르복실산에는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 아이소프탈산 및 테레프탈산이 포함된다. R^{21} 이 지방족 기이고, n이 1이고, m이 0인 경우, 생성되는 화합물은 카르복실산 에스테르이며, 이의 유용한 예에는 1,2-에틸렌 비스말리에이트, 1,2-프로필렌 비스말리에이트, 2,2'-다이에틸렌글리콜 비스말리에이트, 2,2'-다이프로필렌글리콜 비스말리에이트, 및 트라이메틸올프로판 트리말리에이트가 포함된다.

[0121] 또한, 하나 이상의 무수물 기를 갖는 재료가 아민-반응성 화합물로서 바람직하고, 그러한 재료는 바람직하게는 하기 화학식들 중 하나로 표시된다:



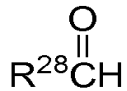
또는



[0122]

[0123] 상기 식에서, R^{25} 및 R^{26} 은 독립적으로 지방족 (지환족 포함) 또는 방향족일 수 있는 유기 라디칼이다. 바람직한 지방족 기는 1 내지 17개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 9개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 방향족 기에는 1 내지 4개의 탄소 원자 지방족 기로 선택적으로 치환된 페닐이 포함된다. R^{27} 은 무수물 기와 함께 환형 구조를 완성하여 예컨대 5-원 또는 6-원 고리를 형성하는 2가 유기 라디칼이다. R^{27} 은 지방족, 지환족 또는 방향족 기, 바람직하게는 1 내지 12개, 보다 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 기로 치환될 수 있다. 또한, R^{27} 은 산소 또는 질소와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있되, 단 어떠한 헤테로원자도 무수물 작용기와 인접하지 않는다. 또한, R^{27} 은 지환족 또는 방향족 융합된 고리 구조의 일부일 수 있고, 이들 중 어느 하나는 지방족 기로 선택적으로 치환될 수 있다. 무수물-작용성 아민 반응성 화합물 중 자유-라디칼 중합성 기의 존재는 이들이 아크릴 단량체와 함께 중합하게 할 수 있다.

[0124] 아민-반응성 화합물로서 유용한 적합한 알데하이드에는 하기 화학식으로 표시되는 것들이 포함될 수 있다:



[0125]

[0126] 상기 식에서, R^{28} 은 1가 유기 라디칼, 예컨대 1 내지 10개의 탄소 원자 (바람직하게는 1 내지 4개)를 갖는 알킬 기 또는 6 내지 10개의 탄소 원자 (바람직하게는 6 내지 8개) (바람직하게는 1개)를 갖는 아릴 기이다. 상기 화학식에서, 알킬 기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 할로젠, 하이드록시 및 알콕시와 같은 치환체를 함유할 수 있다. 아릴 기는 할로젠, 하이드록시, 알콕시, 알킬 및 니트로와 같은 치환체를 함유할 수 있다. 하나의 바람직한 R^{28} 기는 아릴이다. 이러한 유형의 예시적인 화합물에는 벤즈알데하이드; o-, m- 및 p-니트로벤즈알데하이드; 2,4-다이클로로벤즈알데하이드; p-톨릴알데하이드; 및 3-메톡시-4-하이드록시벤즈알데하이드가 포함된다. 차단된 알데하이드, 예컨대 아세탈 및 다이알데하이드가 또한 사용될 수 있다.

[0127] 다른 적합한 탈착물화제에는, 예를 들어 미국 특허 제6,849,569B2호 (모렌)에 기재된 베타-케토 화합물 (예를 들어, 베타-케톤)이 포함될 수 있다. 바람직한 베타-케토 화합물 탈착물화제는 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, t-부틸 아세토아세테이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 아세토아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 비스(아세토아세테이트), 폴리카프로락톤 트리스(아세토아세테이트), 폴리프로필렌 글리콜 비스(아세토아세테이트), 폴리(스티렌-코-알릴 아세토아세테이트), N,N-다이메틸아세토아세트아미드, N-메틸아세토아세트아미드, 아세토아세트아닐리드, 에틸렌 비스(아세토아세트아미드), 폴리프로필렌 글리콜 비스(아세토아세트아미드), 아세토아세트아미드 및 아세토아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0128] 전형적으로, 탈착물화제는 유효량 (즉, 최종적으로 중합된 조성물의 원하는 특성에 실질적으로 악영향을 주지 않으면서, 개시제를 그의 착화제로부터 유리시킴으로써 중합을 촉진하기에 효과적인 양)으로 사용된다. 당업자에 의해 인식될 수 있는 바와 같이, 너무 많은 탈착물화제는 중합을 너무 빠르게 진행시킬 수 있고, 접착체의 경우, 생성되는 재료는 저 에너지 표면에 대해 불충분한 접착력을 보여줄 수 있다. 그러나, 너무 적은 탈착물화제를 사용하는 경우, 중합 속도는 너무 느려질 수 있고, 생성되는 중합체는 특정 응용에 적당한 분자량을 갖지 않을 수 있다. 감소된 양의 탈착물화제는 중합 속도를 저하시키는 데 도움이 될 수 있는데, 그렇지 않으면 중합 속도가 너무 빠른 경우에 그러하다. 따라서, 이들 매개변수 내에서, 탈착물화제는 탈착물화제(들) 중 아민-, 아미딘-, 하이드록사이드- 또는 알콕사이드-반응성 기 대 착화제(들) 중 아민, 아미딘, 하이드록사이드 또는 알콕사이드 기의 비가 0.5:1.0 내지 10.0:1.0의 범위인 양으로 전형적으로 제공된다. 더 우수한 성능을 위해서, 바람직하게는 탈착물화제(들) 중 아민-, 아미딘-, 하이드록사이드- 또는 알콕사이드-반응성 기 대 착화제(들) 중 아민, 아미딘, 하이드록사이드 또는 알콕사이드 기의 비는 0.5:1.0 내지 4.0:1.0, 바람직하게는 약 1.0:1.0의 범위이다.

[0129] 본 발명에 따른 2-부분 결합 조성물의 부분 A 및/또는 부분 B는 선택적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0130] 특히 유용한 한 가지 첨가제는 증점제, 예컨대 중합성 단량체의 총 중량을 기준으로, 약 50 중량% 이하의 양으로 일반적으로 혼입될 수 있는 중간 분자량 (즉, 약 40,000 그램/몰) 폴리부틸 메타크릴레이트이다. 증점제를 사용하여, 생성되는 결합 조성물의 점도를 보다 용이하게 적용되는 점성 시럽-유사 주도(consistency)로 증가시킬 수 있다.

[0131] 특히 유용한 또 다른 첨가제는 탄성중합체 재료이다. 이들 재료는 이와 함께 만들어진 결합 조성물의 파괴 인성(fracture toughness)을 개선시킬 수 있고, 이는 예컨대 강성의 고 항복 강도 재료 (예를 들어, 가요성 중합성 기재와 같은 다른 재료만큼 용이하게 기계적으로 에너지를 흡수하지 않는 금속 기재)를 결합하는 경우 유리할 수 있다. 그러한 첨가제는 결합 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 이하의 양으로 일반적으로 혼입될 수 있다.

[0132] 또한, 코어-셸 중합체를 첨가하여 결합 조성물의 스프레딩(spreading) 및 유동 특성을 변경시킬 수 있다. 이들 향상된 특성은 결합 조성물이 주사기형 도포기로부터의 투여 시에 원하지 않는 "스트링"(string), 또는 수직 표면에 도포된 후의 처짐(sag) 또는 하락(slump)을 남기는 경향이 감소됨에 의해 명백해질 수 있다. 따라서, 결합 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 초과인 코어-셸 중합체 첨가제를 사용하는 것은 개선된 처짐-하락 저항성을 달성하기 위해 바람직할 수 있다. 또한, 코어-셸 중합체는 이와 함께 만들어진 결합 조성물의 파괴

인성을 개선시킬 수 있고, 이는 예컨대 강성의 고 항복 강도 재료 (예를 들어, 가요성 중합성 기재와 같은 다른 재료만큼 용이하게 기계적으로 에너지를 흡수하지 않는 금속 기재)를 결합하는 경우 유리할 수 있다.

- [0133] 소량의 억제제, 예컨대 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 및 트리스 (N-니트로소-N-페닐하이드록실아민) 알루미늄 염을 중합성 조성물에 사용하여, 예를 들어 저장 동안 중합성 단량체의 열화를 방지하거나 또는 감소할 수 있다. 억제제는 이와 함께 만들어진 중합체의 최종 특성 또는 중합 속도에 실질적으로 영향을 미치지 않는 양으로 첨가될 수 있다. 따라서, 억제제는 일반적으로 중합성 조성물 중 중합성 단량체의 총 중량을 기준으로 약 100 내지 10000 ppm의 양이 유용하다.
- [0134] 다른 가능한 첨가제에는 비반응성 착색제, 충전제 (예를 들어, 카본 블랙, 중공 유리/세라믹 비드, 실리카, 이산화티타늄, 고체 유리/세라믹 구, 전기 및/또는 열 전도성 미립자, 대전 방지 화합물 및 백악) 등이 포함된다. 다양한 선택적인 첨가제는 임의의 양으로 사용되지만, 일반적으로 이와 함께 만들어진 중합체의 원하는 특성 또는 중합 공정에 상당히 악영향을 주지 않는 양으로 사용된다.
- [0135] 또한, 경화 촉진제가 (전형적으로는, 존재한다면 부분 B에) 선택적으로 포함될 수 있다. 예시적인 적합한 경화 촉진제는 미국 특허 제6,734,268B2호 (모렌)에 기재된 금속 염이다.
- [0136] 본 발명에 따른 2-부분 결합 조성물은 예컨대 프라이밍(priming)과 같은 복잡한 표면 처리 기법을 사용하지 않으면서 전통적으로 결합하기 매우 곤란했던 저 표면 에너지 플라스틱 또는 중합성 기재를 접착 결합하는 데 특히 유용하다. 저 표면 에너지 기재는 표면 에너지가 45 밀리줄/제곱미터 (mJ/m^2) 미만, 보다 전형적으로 40 mJ/m^2 미만, 또는 35 mJ/m^2 미만인 재료를 의미한다. 그러한 재료 중에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴로 니트릴-부타다이엔-스티렌, 및 플루오르화된 중합체, 예컨대 표면 에너지가 20 mJ/m^2 미만인 폴리테트라플루오로 에틸렌이 포함된다. 용어 "표면 에너지"는 종종 당업계에서 "임계 습윤 장력"(critical wetting tension)과 유의적으로 사용된다. 본 발명에 따른 조성물과 함께 용용하게 결합될 수 있는 다소 높은 표면 에너지의 다른 중합체에는 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리비닐 클로라이드가 포함된다.
- [0137] 본 발명에 따른 2-부분 결합 조성물은 부분 A 및 부분 B로서 제공되며, 이들 부분들은 결합 조성물을 기재로 도포하기 전에 혼합된다. 이러한 방식으로, 유기보란의 활성화는, 부분 A 및 부분 B가 조합되고 이어서 기재(들)에 도포되어 결합을 형성할 때까지 지연될 수 있다.
- [0138] 상업적 및 산업적 환경에서 가장 용이하게 사용되는 본 발명에 기재된 것과 같은 2-부분 결합 조성물에 있어서, 이들 부분들이 조합되는 비는 편리한 정수이어야 한다. 이는 구매가능한 통상적인 디스펜서(dispenser)를 이용한 접착제의 도포를 용이하게 한다. 그러한 디스펜서는 미국 특허 제4,538,920호 (드레이크(Drake)) 및 제 5,082,147호 (제이콥스(Jacobs))에 나타나 있고, 콘프로테크 인크.(ConProTec, Inc.)(미국 뉴 햄프셔주 살렘 소재)로부터 상표명 믹스팩(MIXPAC)으로 입수가능하며, 때때로 이중 주사기형 도포기로서 기재된다.
- [0139] 전형적으로, 이들 디스펜서는 나란히 정렬된 한 쌍의 관형 용기(receptacle)를 사용하는 데, 이때 각각의 관은 접착제의 두 부분 중 하나를 수용하고자 하는 것이다. 각각의 관마다 하나씩 있는 2개의 플런저는 (예를 들어, 수동으로 또는 수동식 래칭(ratcheting) 메커니즘에 의해) 동시에 전진하여 관의 내용물을 일반적인 중공의 긴 혼합 챔버로 배출시키고, 이 챔버는 또한 2개의 부분들의 블렌딩을 촉진하는 정적 혼합기를 포함할 수 있다. 블렌딩된 결합 조성물은 혼합 챔버로부터 기재 상으로 압출된다. 관들이 비게 되면, 이들은 새로운 관으로 대체될 수 있고, 도포 과정이 계속된다.
- [0140] 결합 조성물의 2개의 부분들이 조합되는 비는 관의 직경에 의해 조절될 수 있다. 각각의 플런저는 정해진 직경의 관 내에 수용되도록 크기가 정해지고, 플런저들은 동일한 속도로 관으로 전진한다. 단일 디스펜서는 종종 여러 가지 상이한 2-부분 결합 조성물과 함께 사용하고자 하는 것이고, 플런저들은 편리한 혼합 비로 결합 조성물의 2개의 부분을 운반하도록 크기가 정해진다. 일부 보통의 혼합 비는 1:1, 1:2, 1:4 및 1:10이다.
- [0141] 결합 조성물의 2개의 부분이 특이한 혼합 비 (예를 들어, 3.5:100)로 조합되는 경우, 최종 사용자는 아마도 접착제의 2개의 부분을 수동으로 칭량할 것이다. 따라서, 가장 우수한 상업적이고 산업적인 유용성을 위해 그리고 현재 입수가능한 투여 장비와의 사용 용이성을 위해, 결합 조성물의 2개의 부분은 보통의 정수 혼합 비, 예컨대 1:1, 1:2, 1:4 및 1:10으로 조합될 수 있어야 한다.
- [0142] 2개의 부분들이 조합되면, 결합 조성물은 바람직하게는 결합 조성물의 작동 수명 이하의 기간 내에 사용되어야 한다. 결합 조성물은 하나의 또는 둘 모두의 기재에 도포되고, 이어서 이들 기재는 과량의 조성물을 결합선(bond line) 밖으로 강제로 밀어내는 압력으로 함께 합쳐진다. 또한, 이는 공기에 노출되었고, 경화 시에 너무

멀리 전진할 수 있는 결합 조성물을 대체하는 이점을 갖는다. 일반적으로, 결합은 조성물을 기재에 도포한 후 즉시, 바람직하게는 결합 조성물의 작동 수명과 이하의 기간 내에 이루어져야 한다. 전형적인 결합선 두께는 약 0.1 내지 0.3 mm이지만, 갭 충전이 필요한 경우 1.0 mm를 초과할 수 있다. 이 결합 과정은 실온에서 용이하게 수행될 수 있고, 중합도를 향상시키기 위해서 온도를 약 40℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만, 가장 바람직하게는 25℃ 미만으로 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 전체 강도는 주변 조건 하에서 약 24시간 내에 도달될 것이다. 또한, 승온에서의 후-경화(post-curing)는 원한다면 사용할 수 있다.

[0143] 본 발명의 선택된 실시 형태

[0144] 제1 실시 형태에서, 본 발명은

[0145] 유기보란-염기 착물, 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물; 및

[0146] 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물

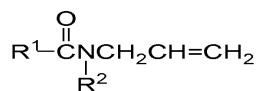
[0147] 을 포함하는 2-부분 결합 조성물을 제공하며,

[0148] 상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기 중 하나 이상을 포함한다:

[0149] i) 트라이알릴 아이소시아누레이드;

[0150] ii) 트라이알릴 시아누레이드;

[0151] iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:

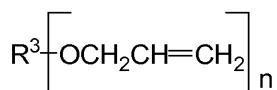


[0152]

[0153] 상기 식에서,

[0154] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

[0155] iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



[0156]

[0157] 상기 식에서,

[0158] R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

[0159] n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타낸다.

[0160] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 아이소시아누레이드를 포함하는, 제1 실시 형태에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0161] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 시아누레이드를 포함하는, 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0162] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 N-알릴피롤리돈, N-알릴발레로락탐 또는 N-알릴카프로락탐 중 하나 이상을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 하나에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

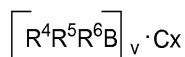
[0163] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 상기 알릴 에테르를 포함하는, 제1 실시 형

태 내지 제4 실시 형태 중 어느 하나에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0164] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 알릴 에테르가 페닐 알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 다이알릴 에테르 또는 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르 중 하나 이상을 포함하는, 제5 실시 형태에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0165] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 상기 하나 이상의 화합물이 카르복실산 또는 산 무수물 중 하나 이상을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0166] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 유기보란-염기 착물이 하기 화학식으로 표시되는, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 하나에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다:



[0167]

상기 식에서,

[0168]

R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고,

[0169]

R^5 및 R^6 은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 아릴 기를 나타내고,

[0170]

Cx는 비환형 아민 착화제를 나타내고,

[0171]

v는 $0 < v \leq 1$ 인 수이다.

[0172]

제9 실시 형태에서, 본 발명은, Cx가 하나 이상의 1차 또는 2차 아미노 기를 포함하는 폴리아민인, 제8 실시 형태에 따른 2-부분 결합 조성물을 제공한다.

[0173]

제10 실시 형태에서, 본 발명은 결합 조성물의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0174]

유기보란-염기 착물, 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하는 부분 A 조성물; 및

[0175]

하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 부분 B 조성물

[0176]

을 조합하는 단계를 포함하며,

[0177]

상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기 중 하나 이상을 포함한다:

[0178]

i) 트라이알릴 아이소시아누레이트;

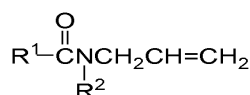
[0179]

ii) 트라이알릴 시아누레이트;

[0180]

iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:

[0181]



[0182]

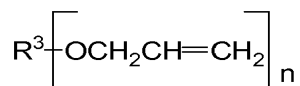
상기 식에서,

[0183]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

[0184]

[0185] iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



[0186]

[0187] 상기 식에서,

[0188] R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

[0189] n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타낸다.

[0190] 제11 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 아이소시아누레이트를 포함하는, 제10 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0191] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 시아누레이트를 포함하는, 제10 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

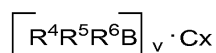
[0192] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 N-알릴피롤리돈, N-알릴발레로락탐 또는 N-알릴카프로락탐 중 하나 이상을 포함하는, 제10 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.

[0193] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 상기 알릴 에테르를 포함하는, 제10 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.

[0194] 제15 실시 형태에서, 본 발명은 알릴 에테르가 페닐 알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 다이알릴 에테르 또는 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르 중 하나 이상을 포함하는, 제14 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0195] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 유기보란-염기 착물을 탈착물화할 수 있는 상기 하나 이상의 화합물이 카르복실산 또는 산 무수물 중 하나 이상을 포함하는, 제10 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다.

[0196] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 유기보란-염기 착물이 하기 화학식으로 표시되는, 제10 실시 형태 내지 제16 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법을 제공한다:



[0197]

[0198] 상기 식에서,

[0199] R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고,

[0200] R^5 및 R^6 은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 아릴 기를 나타내고,

[0201] C_x 는 비환형 아민 착화제를 나타내고,

[0202] v는 $0 < v \leq 1$ 인 수이다.

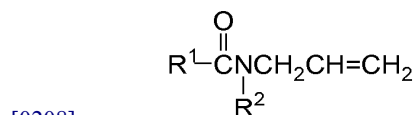
[0203] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, C_x 가 하나 이상의 1차 또는 2차 아미노 기를 포함하는 폴리아민인, 제17 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0204] 제19 실시 형태에서, 본 발명은 2-부분 결합 조성물에 사용하기 위한 부분 A 조성물을 제공하며, 상기 부분 A 조성물은 유기보란-염기 착물 및 하나 이상의 반응성 희석제를 포함하며, 상기 하나 이상의 반응성 희석제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0205] i) 트라이알릴 아이소시아누레이트;

[0206] ii) 트라이알릴 시아누레이트;

[0207] iii) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 N-알릴아미드:

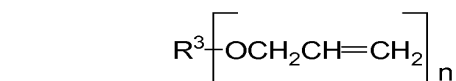


[0208]

[0209] 상기 식에서,

[0210] R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 3회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 2회 이하 선택적으로 치환된 알킬 기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 취해져서 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $(\text{CH}_2)_5-$ 를 나타내고; 또는

[0211] iv) 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 알릴 에테르:



[0212]

[0213] 상기 식에서,

[0214] R^3 은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 산소가 8회 이하 선택적으로 개재되고, 하이드록실 기로 6회 이하 선택적으로 치환된 n-가 탄화수소성 기를 나타내고,

[0215] n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6을 나타내고; 및

[0216] v) 이들의 조합.

[0217] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 아이소시아누레이트를 포함하는, 제19 실시 형태에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.

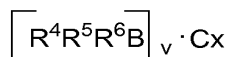
[0218] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 트라이알릴 시아누레이트를 포함하는, 제19 실시 형태에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.

[0219] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 N-알릴피롤리돈, N-알릴발레로락탐 또는 N-알릴카프로락탐 중 하나 이상을 포함하는, 제19 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.

[0220] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 하나 이상의 반응성 희석제가 상기 알릴 에테르를 포함하는, 제19 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.

[0221] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 알릴 에테르가 페닐 알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 다이알릴 에테르 또는 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르 중 하나 이상을 포함하는, 제21 실시 형태에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.

[0222] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 유기보란-염기 착물이 하기 화학식으로 표시되는, 제19 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 하나에 따른 부분 A 조성물을 제공한다:



[0223]

[0224] 상기 식에서,

[0225] R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고,

[0226] R^5 및 R^6 은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 아릴 기를 나타내고,

[0227] Cx는 비환형 아민 착화제를 나타내고,

- [0228] v 는 $0 < v \leq 1$ 인 수이다.
- [0229] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, Cx가 하나 이상의 1차 또는 2차 아미노 기를 포함하는 폴리아민인, 제25 실시 형태에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.
- [0230] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 부분 A 조성물에는 다작용성 아지리딘이 본질적으로 존재하지 않는, 제19 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나에 따른 부분 A 조성물을 제공한다.
- [0231] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예들에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0232] 실시예
- [0233] 달리 기재되지 않는다면, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.
- [0234] 하기의 재료들을 실시예에서 사용하였다.

[0235] [표 1]

약어	설명
TEB-DAP	독일 루드비히사펜 소재의 바스프 에스이(BASF SE)로부터의 트라이에틸붕소-1,3-다이아미노프로판 착물
APE	스웨덴 스칸 소재의 페르스토르프 스페셜티 케미칼스 에이비(Perstorp Specialty Chemicals AB)로부터의 알릴 펜타에리트리톨
THFMA	미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 SR 203 으로서 입수한 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트
트라이알릴 아이소시아누레이트	사토머 컴퍼니로부터 SR533 으로서 입수한 트라이알릴 아이소시아누레이트
DP8005 B-사이드(Side)	쓰리엠 컴퍼니(3M 컴퍼니)로부터의 스카치-웰드(SCOTCH-WELD) 구조 플라스틱 접착제 DP8005
TnBB-MOPA	바스프 인오르가닉스 디비전(BASF Inorganics Division)으로부터의 트라이-n-부틸보란 메톡시프로필아민
TEB-DETA	독일 루드비히사펜 소재의 바스프 에스이로부터의 트라이에틸붕소 2,2'-다이아미노다이에틸아민 착물
베오바(Veova) 10	미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼스 인크.(Momentive Specialty Chemicals Inc.)로부터의 비닐 네오데카노에이트
트라이알릴 시아누레이트	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수한 2,4,6-트라이알릴옥시-1,3,5-트라이아진
트라이알릴 트라이멜리테이트	미국 매사추세츠주 하버힐 소재의 란캐스터 신세스 인크.(Lancaster Synthesis Inc.)로부터의 트라이알릴 1,2,4-벤젠트라이카르복실레이트
TMPDE 90	페르스토르프 스페셜티 케미칼스로부터의 [2,2-비스(알릴옥시메틸)-부탄-1-올
알릴 부티레이트	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 알릴 부티레이트
N-알릴아닐린	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 N-알릴아닐린
알릴 페닐 에테르	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수한 알릴 페닐 에테르
N-알릴이미다졸	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 N-알릴이미다졸
아지리딘	네덜란드 즈볼레 소재의 디에스엠 네오레진스(DSM Neoresins)로부터의 CX-100 가교결합제 다작용성 아지리딘,

[0236]

	트라이메틸올프로판 트리스(2-메틸-1-아지리딘프로피오네이트)
다이알릴 아이소프탈레이트	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 다이알릴 아이소프탈레이트
다이알릴 프탈레이트	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 다이알릴 프탈레이트
N-알릴-2-피롤리디논	미국 펜실베이니아주 브리스톨 소재의 아스타테크 인크.(Astatech, Inc.)로부터의 N-알릴-2-피롤리디논
다이비닐벤젠	독일 칼스루에 소재의 알파 에이사 게엠베하 운트코. 카게(Alfa Aesar GmbH & Co. KG)로부터 입수한 다이비닐벤젠
2-EHMA	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 이네오스 아메리카스(INEOS Americas) (비피 케미칼스 인크.(BP Chemicals Inc.))로부터의 2-에틸헥실 메타크릴레이트
블렌덱스(BLENDEX) 262	미국 오하이오주 더블린 소재의 지이 스페셜티 케미칼스(GE Specialty Chemicals)로부터의 아크릴로니트릴-부타다이엔-스티렌 공중합체
E-스피어(SPHERE)	호주 린드필드 엔에스더블유 소재의 엔바이로스피어스 파티와이 리미티드(Envirospheres PTY Ltd.)로부터의 E-스피어 SL300, 세라믹 미소구체
NK 에스테르	일본 와카야마 소재의 신-나카무라 케미칼 컴퍼니 리미티드(Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd.)로부터의 NK 에스테르 SA, 베타-메타크릴로일 옥시에틸 수소 석시네이트
DBI	알드리치 케미칼 컴퍼니로부터의 다이부틸 이타코네이트
CuN	미국 코네티컷주 워터버리 소재의 프탈썬 앤드 바우어 인크.(Pfaltz & Bauer, Inc.)로부터의 미네랄 스피릿 중 나프텐산구리, 6% 구리

[0237]

[0238]

비교예 A

[0239]

트라이알릴 아이소시아누레이트 10 ml에 석신산 무수물 0.10 g을 용해시킴으로써 중합성 조성물을 제조하였다. 석신산 무수물이 용액이 될 때까지 열을 가하였다. 이 용액을 실온으로 냉각되게 하고, TEB-DAP 0.10 ml를 첨가하였다. 1 내지 2개월의 시간이 지남에 따라, 조성물이 겔화되었다.

[0240]

비교예 B

[0241]

APE 10 g에 석신산 무수물 0.10 g을 용해시킴으로써 중합성 조성물을 제조하였다. 석신산 무수물이 용액이 될 때까지 열을 가하였다. 이를 냉각되게 하고, TEB-DAP 1.0 g을 첨가하였다. TEB-DAP를 첨가할 때, 겔이 형성되어 바이알의 바닥에 가라앉았다.

[0242]

비교예 C

[0243]

THFMA 10 ml에 석신산 무수물 0.10 g을 용해시킴으로써 중합성 조성물을 제조하였다. TEB-DAP 0.10 ml의 첨가시, 발열이 발생하였고 샘플은 3시간 만에 경화되었다.

[0244]

비교예 D

[0245]

바이알에서 THFMA 10 ml에 석신산 무수물 0.10 g을 용해시킴으로써 중합성 조성물을 제조하였다. 두 번째 바이알에 트라이알릴 아이소시아누레이트 14 g 및 TEB-DAP 1.0 g을 첨가하였다. 두 번째 바이알의 분취량, 1.0 ml를 첫 번째 바이알에 첨가하였다. 발열이 발생하였고, 용액을 3시간 만에 경화되었다.

[0246]

실시예 1 내지 실시예 10 및 비교예 E 내지 비교예 M

[0247]

2-드랩 (7-ml) 바이알에 반응성 희석제 2 g 및 유기보란-염기 착물/반응성 희석제 조성물 (부분 A) 1 g을 표 2에 보고된 바와 같이 첨가하였다. 바이알을 교반하였다. 두 번째 2-드랩 (7-ml) 바이알에 3M DP8005 (탈착물 화제를 함유하는 부분 B) 5.0 ml를 첨가하였다. 부분 A의 분취량 0.5 ml를 부분 B에 첨가하였다. 이는 목재 도포기를 사용하여 혼합하였다. 겔 정도를 1시간, 4시간 및 24시간 후에 모니터하였다. 경화 또는 겔 정도에

등급을 매겼다. 등급 척도는 1 (= 경화 없음) 내지 10 (= 완전 경화)이었다. 결과는 (하기) 표 2에 보고된다.

[0248] [표 2]

예	유기보란-염기 착물	반응성 희석제	시간 경과에 따른 경화		
			1 시간	4 시간	24 시간
1	TEB-DAP	트라이알릴 아이소시아누레이트	8	9	10
비교예 E	TEB-DAP	아지리딘	5	7	10
2	TEB-DAP	APE	7	8	10
3	TEB-DAP	N-알릴-2-피롤리디논	5	7	10
비교예 F	TEB-DAP	N-알릴이미다졸	1	1	1
비교예 G	TEB-DAP	N-알릴아닐린	2	3	5
4	TEB-DAP	알릴 페닐 에테르	7	8	8
비교예 H	TEB-DAP	트라이알릴 트라이멜리테이트	7	8	10
비교예 I	TEB-DAP	베오마 10	7	8	10
5	TEB-DAP	TMPDE 90	0	9	10
6	TEB-DAP	트라이알릴 시아누레이트	6	7	10
비교예 J	TEB-DAP	알릴 부티레이트	8	8	10
비교예 K	TEB-DAP	다이알릴 아이소프탈레이트	7	8	10
비교예 L	TEB-DAP	다이알릴 프탈레이트	6	8	10
7	TnBB-MOPA	트라이알릴 아이소시아누레이트	7	8	9
8	TnBB-MOPA	N-알릴-2-피롤리디논	7	8	9
9	TEB-DETA	트라이알릴 아이소시아누레이트	7	9	10
10	TEB-DETA	N-알릴-2-피롤리디논	7	9	10
비교예 M	TEB-DAP	다이비닐벤젠	4	8	10

[0249]

[0250]

상기 제조된 반응성 희석제/유기보란-염기 착물 혼합물을 2:1의 비로 핵자기 공명 (NMR) 관에 넣고, 120°F (49 °C) 오븐에 놓았다. ¹H 및 ¹¹B NMR 스펙트럼을 0일, 3일, 7일 및 14일째에 취득하였다. 알킬보란-염기 착물과 희석제의 반응성 및/또는 불안정성을 나타내는, NMR 스펙트럼에서 피크의 추가 또는 피크의 확장과 관련된 관찰을 행하였다. 결과는 (하기) 표 3 및 표 4에 보고되고, 여기서 Y는 '예'이고, N은 '아니오'이고, NT는 '시험하지 않음'을 의미한다.

[0251] [표 3]

예	유기보란-염기 착물	반응성 회석제	NMR 안정성		
			¹ H	¹¹ B	설명
1	TEB-DAP	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	투명한 황색; 추가 피크 없음
비교예 E	TEB-DAP	아지리딘	N	Y	투명; ¹ H, 점도 증가를 나타내는 시간에 따른 확장의 증가
2	TEB-DAP	APE	Y	Y	투명; 추가 피크 없음
3	TEB-DAP	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	투명; 추가 피크 없음
비교예 F	TEB-DAP	1-알릴-이미다졸	N	Y	황색; 다수의 보란 피크는 회석제 또는 상 분리에 의한 부가물의 교환 및 형성 결과일 수 있다.
비교예 G	TEB-DAP	N-알릴아닐린	Y	Y	적색; 추가 피크 없음
4	TEB-DAP	알릴 페닐 에테르	Y	Y	적색; 추가 피크 없음
비교예 H	TEB-DAP	트라이알릴 트라이멜리테이트	N	Y	황색; ¹ H, 3.5 내지 4.0 ppm에서 피크 변화
비교예 I	TEB-DAP	베오바 10	N	Y	투명; 봉소 피크 확장, 3.0 내지 4.0 ppm에서 성장하는 피크
5	TEB-DAP	TMPDE 90	Y	Y	투명; 추가 피크 없음
6	TEB-DAP	트라이알릴 시아누레이트	NT	NT	고체
비교예 J	TEB-DAP	알릴 부티레이트	N	Y	투명; ¹ H, 시간에 따른 피크 성장, 2.5 내지 4.5 ppm; ¹¹ B, 피크 확장
비교예 K	TEB-DAP	다이알릴 아이소프탈레이트	N	Y	투명, 침전물 형성; ¹ H, 시간에 따른 피크 성장, 4.0 내지 4.5 ppm, 5.7 ppm
비교예 L	TEB-DAP	다이알릴 프탈레이트	N	Y	투명, 침전물 형성; ¹ H, 피크 성장, 8.6, 9.6 및 11.7 ppm
7	TnBB-MOPA	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	투명; 추가 피크 없음
8	TnBB-MOPA	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	적-황색; 추가 피크 없음
9	TEB-DETA	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	투명; 추가 피크 없음
10	TEB-DETA	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	황색; 추가 피크 없음
비교예 M	TEB-DAP	다이비닐벤젠	N	N	고체 형성; ¹ H, 피크 성장, 봉소 피크 성장

[0252]

[0253] [표 4]

예	유기보란-염기 착물	반응성 희석제	경화됨	안정됨	둘 모두	화학적 분류
1	TEB-DAP	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	Y	N-알릴 아미드
비교예 E	TEB-DAP	아지리딘	Y	N	N	폴리아지리딘
2	TEB-DAP	APE	Y	Y	Y	알릴 에테르
3	TEB-DAP	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	Y	N-알릴 아미드
비교예 F	TEB-DAP	1-알릴-이미다졸	N	N	N	N-알릴아민
비교예 G	TEB-DAP	N-알릴아닐린	N	Y	N	N-알릴아민
4	TEB-DAP	알릴 페닐 에테르	Y	Y	Y	알릴 에테르
비교예 H	TEB-DAP	트라이알릴 트라이멜리테이트	Y	N	N	알릴 에스테르
비교예 I	TEB-DAP	베오바 10	Y	N	N	알릴 에스테르
5	TEB-DAP	TMPDE 90	Y	Y	Y	알릴 에테르
6	TEB-DAP	트라이알릴 시아누레이트	Y	NT	Y	트라이알릴 시아누레이트
비교예 J	TEB-DAP	알릴 부티레이트	Y	N	N	알릴 에스테르
비교예 K	TEB-DAP	다이알릴 아이소프탈레이트	Y	N	N	알릴 에스테르
비교예 L	TEB-DAP	다이알릴 프탈레이트	Y	N	N	알릴 에스테르
7	TnBB-MOPA	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	Y	트라이알릴 아이소시아누레이트
8	TnBB-MOPA	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	Y	알릴 아미드
9	TEB-DETA	트라이알릴 아이소시아누레이트	Y	Y	Y	알릴 아미드
10	TEB-DETA	N-알릴-2-피롤리디논	Y	Y	Y	알릴 아미드
비교예 M	TEB-DAP	다이비닐벤젠	Y	N	N	알켄

[0254]

[0255] 표 4에서, 탈착물화제의 존재 하에 희석제/알킬보란의 경화 정도 (표 2) 및 ^1H 및 ^{11}B NMR에 의한 단지 알킬보란만의 단독 존재 하에 희석제의 안정성 (표 3 및 표 4)을 요약하는 열의 제목 "경화됨" 및 "안정됨"이 보고되어 있고, "Yes"는 샘플이 24시간 이내에 경화되었고 시간이 지남에 따라 (120°F (49°C)에서 14일에 걸쳐) 안정하다는 것을 나타내고, "No"는 2개의 조건 중 하나가 만족되지 않음을 나타낸다.

[0256] 예기치 않게, 비록 탈착물화제를 함유하는 부분 B의 존재 하에서 경화가 관찰될지라도, 알릴 아미드 또는 알릴 에테르의 동일한 모이어티를 갖는 희석제를 함유하는 유기보란-염기 착물 TEB-DAP 및 TEB-DETA는 착물과의 안정성이 증명되었고, 착물에 대한 증량제로서 작용하였다.

[0257] 실시예 11

[0258] 2-부분 조성물을 하기와 같이 제조하였다:

[0259] APE 11.1 g, 트라이알릴 아이소시아누레이트 77.5 g, TEB-DAP 6.33 g 및 TS-720 5.1 g을 조합하여 부분 A를 제조하였다. 이를 수동으로 혼합한 후, 수 분 동안 1100 rpm에서 고전단 혼합기에서 혼합하였다.

[0260] THFMA 48 g, 2-EHMA 16 g, 석신산 무수물 0.5 g, 블렌덱스 262 21.3 g, E-스피어 2 g, NK 에스테르 7 g, DBI 4.2 g 및 CuN 1.0 g을 조합하여 부분 B를 제조하였다. 이를 수동으로 혼합한 후, 수 분 동안 2500 rpm에서 고전단 혼합기를 사용하여 혼합하였다.

[0261] 부분 A 및 부분 B를 스위스 빈터투르 소재의 솔처 아게(Sulzer AG)로부터의 솔처 믹스팩 10:1 카트리지 시스템

에서 패키징하였다. 카트리지의 더 큰 실린더는 부분 B를 담았고, 더 작은 실린더는 부분 A를 담았다. 원심분리에 의해 기포를 제거하였다. 이 2개의 부분은 (둘 모두 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수된) 3M EPX PLUS II 도포기를 사용하여 3M S/W EPX 혼합 노즐 9164를 통해 동시에 압출하여 조합하였다.

[0262] 중첩 전단 결합 강도 시험

[0263] 접착제 결합의 중첩 전단 강도를, 이들을 공칭 치수 1 인치 × 4 인치 × 0.125 인치 두께 (2.5 cm × 10.2 cm × 0.3 cm 두께)의 판을 사용하여 생성한 것을 제외하고는, 본질적으로 ASTM D1002-10 "Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)"에 따라 측정하였다. 결합 조성물을 하나의 비처리 판으로 바로 도포하고, 두 번째 비처리 시험 판을 상기 결합 조성물에 대하여 즉시 배치하여 중첩된 면적이 0.5 인치 × 1 인치 (1.3 cm × 2.5 cm)가 되게 하였다. 이 결합체를 바인더 클립(binder clip)으로 고정시키고, 달리 언급되지 않는 한 48시간 이상 동안 실온 (22℃)에서 경화되게 하였고, 이때 클립을 제거하였다. 결합선으로부터 압착되어 나온 소량의 결합 조성물을 그대로 있게 하였다.

[0264] 상이한 유형의 판, 즉 둘 모두 미국 미네소타주 에텐 프레리 소재의 플라스틱 인터내셔널(Plastic International)로부터 입수가 가능한 고 밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 및 폴리프로필렌 (PP)에 대해 중첩 전단 시험 (overlap shear testing)을 행하였다. 각 유형의 판 및 각각의 결합 조성물을 이용하여 3개의 결합체를 만들었다. 각각의 판을 아이소프로필 알코올로 세정하고 건조되게 하였다.

[0265] 또한, 둘 모두 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 라이어슨 메탈스(Ryerson Metals)로부터 입수가 가능한, AICAD, 알루미늄 피복 SHT 2024 T3, 0.063 인치 × 1 인치 × 4 인치 (0.16 cm × 2.5 cm × 4 cm × 10 cm) 판 및 스테인리스 태그(Stainless Tag), 스테인리스 SHT CR 304 2B P1, 20 GA × 1 인치 × 4 인치 (0.005 mm × 4 cm × 10 cm)에 대하여 중첩 전단 강도를 측정하였다. 이들 결합체의 표면을 쓰리엠 컴퍼니로부터의 3M 스카치-브라이트 스카우어 패드(3M SCOTCH-BRITE SCOUR PAD)를 사용하여 마멸시킨 후, 아이소프로필 알코올로 세정하였다. 이어서, 기재들을 건조되게 하였다.

[0266] 최소 48시간의 경화 후, 인장 시험기를 사용하여 결합체를 파괴(failure) 또는 기재 항복(yield)에 대하여 시험하였다. 스테인리스 강 및 알루미늄에 대하여, 크로스-헤드 속도는 0.5 인치/분 (1.27 cm/min)이었다. HDPE 및 PP에 대하여, 크로스-헤드 속도는 2.0 인치/분이었다. 실온에서 시험을 수행하였다. 최대 중첩 전단 값을 제공인치당 파운드 (psi)로 보고하였다. 기재의 파괴 모드를 다음과 같이 나타냈다: S = 기재 항복; C = 응집 파괴; M = 기재 파괴 및 응집 파괴; A = 접착 파괴.

[0267] 시험 표본을 준비하고 중첩 전단 결합 강도, 작동 수명 방법(Work-life method) 및 강도 축적 속도 시험 방법 (Rate of Strength Build Test Method)에 따라 시험하였다. 결과는 (하기) 표 5에 보고된다.

[0268] [표 5]

기재	중첩 전단 결합 강도, psi (MPa)	파괴 모드	평균 중첩 전단 결합 강도, psi (MPa)
HDPE	1130 (7.8) 1134 (7.8) 1136 (7.8)	C C S	1133 (7.8)
PP	1162 (8.0) 1096 (7.6) 1218 (8.4)	S S S	1159 (8.0)
SS	1818 (12.5) 1810 (12.5) 1906 (13.1)	M M M	1845 (12.7)
Al	1792 (12.4) 2044 (14.1) 1816 (12.5)	M M M	1884 (13.0)
녹색 FP	2112 (14.6) 2570 (17.7) 2430 (16.8)	C C C	2371 (16.3)

[0269]

[0270] 작동 수명 시험

[0271] 두 번째 비처리 시험 판을 결합 조성물에 대하여 즉시 배치하지 않고 오히려 결합 조성물을 갖는 첫 번째 판을 개별 실시예에서 명시한 시간 동안 공기 중에 정치되게 하는 것을 제외하고는, (상기) 중첩 전단 결합 강도 시

험 절차에서 약속한 방법이 이어졌다. 경과 시간 (즉, 개방(open) 시간)의 마지막에, 두 번째 비처리 판을 결합 조성물에 대하여 배치하여 중첩된 면적을 제공하였고, 클립을 부착하였고, 달리 언급되지 않는 한 실온에서 48시간 이상 동안 결합체를 경화시켰다. 시험 판은 HDPE이었다. 기재의 파괴 모드를 다음과 같이 나타냈다: S = 기재 항복; C = 응집 파괴; M = 기재 파괴 및 응집 파괴; A = 접착 파괴.

결과는 (하기) 표 6에 보고된다.

[표 6]

중첩 전단 결합 강도			
개 방 시 간, 분	HDPE, psi (MPa)	파 괴 모 드	평 균 HDPE, psi (MPa)
0	1130 (7.8)	C	1133 (7.8)
	1134 (7.8)	C	
	1136 (7.8)	S	
1	1132 (7.8)	C	1132 (7.8)
	1132 (7.8)	C	
3	1136 (7.8)	C	1136 (7.8)
	1136 (7.8)	S	
5	1132 (7.8)	C	1132 (7.8)
	1132 (7.8)	S	
7	1122 (7.7)	C	1074 (7.4)
	1026 (7.1)	C	
10	898 (6.2)	M	951 (6.6)
	1004 (6.9)	M	
15	700 (4.8)	A	690 (4.8)
	680 (4.7)	A	
30	284 (2.0)	A	234 (1.6)
	184 (1.3)	A	

강도 증가 속도 시험

결합체를 48시간 미만 동안 경화시키는 것을 제외하고는, 상기 중첩 전단 결합 강도 시험에서 사용한 방법이 이어졌다. 실시예에서 명시한 시간 동안 결합체를 경화시켰다. 경과 시간 (즉, 경화 시간)의 말미에, 클립을 제거하였고, 결합체를 상기와 같이 시험하였다. 시험 판은 HDPE이었다. 기재의 파괴 모드를 다음과 같이 나타냈다: S = 기재 항복; C = 응집 파괴; M = 기재 파괴 및 응집 파괴; A = 접착 파괴.

결과는 (하기) 표 7에 보고된다.

[표 7]

중첩 전단 결합 강도			
경 화 시 간, 시 간	HDPE, psi (MPa)	파 괴 모 드	평 균 HDPE, psi (MPa)
0.5	8 (0.1)	C	11 (0.1)
	14 (0.1)	C	
1.0	38 (0.3)	C	37 (0.3)
	36 (0.2)	C	
1.5	92 (0.6)	C	78 (0.5)
	64 (0.4)	C	
2.0	268 (1.8)	C	214 (1.5)
	160 (1.1)	C	
2.5	252 (1.7)	C	225 (1.6)
	198 (1.4)	C	
3.0	358 (2.5)	C	284 (2.0)
	210 (1.4)	C	
4.0	460 (3.2)	C	417 (2.9)
	374 (2.6)	C	
6.0	682 (4.7)	C	666 (4.6)
	650 (4.3)	C	
24.0	1066 (7.3)	C	1012 (7.0)
	958 (6.6)	C	

상기의 특허 출원에서 인용된 모든 참고 문헌, 특허 또는 특허 출원은 전체적으로 일관된 방식으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 포함된 참고 문헌의 부분들과 본 출원 사이에 불일치 또는 모순이 있는 경우, 전술한 설명에

서의 정보가 우선하여야 한다. 당업자가 청구된 본 발명을 실시할 수 있게 하도록 주어진 기술한 설명은 청구 범위 및 그에 대한 모든 등가물에 의해 규정되는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.