



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월16일

(11) 등록번호 10-2363246

(24) 등록일자 2022년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/08 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/08 (2013.01)
C09J 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7003458
(22) 출원일자(국제) 2015년07월14일
심사청구일자 2020년06월30일
(85) 번역문제출일자 2017년02월08일
(65) 공개번호 10-2017-0039186
(43) 공개일자 2017년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/040361
(87) 국제공개번호 WO 2016/014290
국제공개일자 2016년01월28일
(30) 우선권주장
62/028,825 2014년07월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130141617 A*
KR1019980701360 A
KR1020020079582 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
러츠, 안드레아스
스위스 씨에이치-8810 호르겐 바흐토펠스트라세 3
슈나이더, 대니얼
스위스 씨에이치-8810 호르겐 바흐토펠스트라세 3
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 함유하는 1-성분 구조 접착제

(57) 요약

(a) 40 내지 95 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 및 (b) 5 내지 60 중량%의 지방족 디이소시아네이트의 중합 잔기를 갖는 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 포함하는 1-성분 구조 접착제.

명세서

청구범위

청구항 1

(i) (a) 프레폴리머의 중량을 기준으로 40 중량% 내지 90 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 및 (b) 프레폴리머의 중량을 기준으로 5 중량% 내지 50 중량%의 지방족 디이소시아네이트의 중합 잔기를 포함하는 이소시아네이트-종료된 프레폴리머; 및

(ii) 지르코늄, 비스무트, 주석 또는 아민 촉매

를 포함하는 1-성분 구조 접착제로서,

상기 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 3개 내지 6개의 하이드록시 기를 갖는 폴리올의 중합 단위를 0.1 중량% 내지 1.5 중량%로 더 포함하는, 1-성분 구조 접착제.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 지방족 디이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트인, 1-성분 구조 접착제.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜은, 500 내지 3000의 M_n 을 갖는, 1-성분 구조 접착제.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 (a) 프레폴리머의 중량을 기준으로 55 중량% 내지 86 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 및 (b) 프레폴리머의 중량을 기준으로 10 중량% 내지 40 중량%의 지방족 디이소시아네이트의 중합 잔기를 포함하는, 1-성분 구조 접착제.

청구항 5

섬유-강화된 플라스틱으로 구성된, 코팅되거나 페인팅된 부품을 결합하기 위한 방법으로서, 상기 부품에 1-성분 구조 접착제를 적용하는 단계를 포함하되,

상기 1-성분 구조 접착제는

(i) (a) 프레폴리머의 중량을 기준으로 40 중량% 내지 90 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 및 (b) 프레폴리머의 중량을 기준으로 5 중량% 내지 50 중량%의 지방족 디이소시아네이트의 중합 잔기를 포함하는 이소시아네이트-종료된 프레폴리머; 및

(ii) 지르코늄, 비스무트, 주석 또는 아민 촉매

를 포함하고, 상기 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 3개 내지 6개의 하이드록시 기를 갖는 폴리올의 중합 단위를 0.1 중량% 내지 1.5 중량%로 더 포함하는, 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 지방족 디이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트인, 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜은, 500 내지 3000의 M_n 을 갖는, 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 (a) 프레폴리머의 중량을 기준으로 55 중량% 내지 86 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 및 (b) 프레폴리머의 중량을 기준으로 10 중량% 내지 40 중량%의 지방족 디이소시아네이트의 중합 잔기를 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 섬유 강화된 플라스틱은 에폭시 복합체인, 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 접착제는 7 중량% 내지 40 중량%의 카본 블랙을 추가로 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

배경

[0002]

본 발명은 일반적으로 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 포함하는 1-성분 고 모듈러스 구조 접착제에 관한 것이다.

[0003]

폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (PTMEG)의 프레폴리머를 기반으로 한 1-성분 우레탄 접착제가 공지된다. 예를 들어 미국 특허 번호 5,288,797는, 이소시아네이트 성분이 방향족 이소시아네이트인, PTMEG계 프레폴리머를 포함하는 1-성분 우레탄 시스템을 개시한다. 그러나, 이 참조문헌은 본 발명에 기술된 접착제를 개시하지 않는다.

발명의 내용

[0004]

본 발명은 이는 하기의 중합 잔기를 포함하는 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 포함하는 1-성분 구조 접착제에 관한 것이다: (a) 40 내지 95 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 및 (b) 5 내지 60 중량%의 지방족 디이소시아네이트.

[0005]

본 발명은 추가로, 하기의 중합 잔기를 포함하는, 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 포함하는 1-성분 구조 접착제를 상기 부품에 적용함에 의하여 섬유-강화된 플라스틱으로 구성된, 코팅되거나 페인팅된 부품을 결합하기 위한 방법에 관한 것이다: (a) 40 내지 95 중량%의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜; 및 (b) 5 내지 60 중량%의 지방족 디이소시아네이트.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006]

달리 구체화되지 않으면, 백분율은 중량 백분율이고, 모든 온도는 °C이다. 모노머 단위 (예컨대, 이소시아네이트 및 폴리올)의 백분율은 고형물 기준, 즉, 용매 및 기타 첨가제를 제외한 폴리머의 중량을 기준으로 한다.

[0007]

본 발명에서 유용한 지방족 디이소시아네이트는 예를 들어, 하기를 포함한다: 헥사메틸렌 디이소시아네이트(“HDI”), 메틸렌 디사이클로헥실 디이소시아네이트 또는 (수소첨가 MDI, “HMDI”) 및 이소프론 디이소시아네이트 (“IPDI”). HDI가 특히 바람직하다.

[0008]

폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (PTMEG, 또한 PTHF로 불림)은, 통상적으로 테트라하이드로푸란의 중합으로부터 제조되고, $\text{HO}\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_n\text{H}$ 의 구조를 가지며, 여기서 n 은 약 3 내지 약 45에서 가변될 수 있다 (약 250 내지 약 3000의 수-평균 분자량 (M_n)의 상응함). 바람직하게는, PTMEG에 대한 M_n 은 500 내지 3000, 800 내지 2600, 바람직하게는 1100 내지 2500, 바람직하게는 1500 내지 2200이다.

[0009]

바람직하게는, 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는, 하기의 중합 잔기를 포함한다: 적어도 50 중량% PTMEG, 바람직하게는 적어도 55 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 바람직하게는 적어도 75 중량%, 바람직하게는 적어도 80 중량%; 바람직하게는 90 중량% 이하, 바람직하게는 86 중량% 이하, 바람직하게는 82 중량% 이하, 바람직하게는 78 중량% 이하. 프레폴리머는 또한 바람직하게는 하기의 3개 내지 6개의 하이드록실 기를 갖는 폴리올의 소량을 함유할 수 있다: C_3 - C_{10} 트리올 (바람직하게는 C_3 - C_8 트리올) 또는 테트라-올, 예컨대, 트리메틸올프로판, 펜타에리트룰. 바람직하게는, 3개 내지 6개의 하이드록시 기를 갖는 폴리올의 중합 단위는 하기의 양으로 존재한다: 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 중량%. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 프레폴리머는 하나 이상의 추가 폴리올, 바람직하게는 폴리카프로락톤 폴리올의 중합 단위를 바람직하게는 하기의 총량으로 함유한다: 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 적어도 5 중량%, 바람직하게는 적어도 8 중량%, 바람직하게는 적어도 11 중량%; 바람직하게는 35 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하, 바람직하게는 22 중량% 이하, 바람직하게는 19 중량%

% 이하. 바람직하게는, 이소시아네이트-종료된 프레폴리머 중 이소시아네이트 기의 중량은 1 내지 6 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 내지 4 중량%이다. 바람직하게는, 폴리카프로락톤에 대한 Mn은 400 내지 3000, 500 내지 2000, 바람직하게는 600 내지 1500, 바람직하게는 600 내지 1000이다. 바람직하게는, 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 하기의 중합 잔기를 포함한다: 적어도 8 중량% 지방족 디이소시아네이트, 바람직하게는 적어도 10 중량%, 바람직하게는 적어도 12 중량%, 바람직하게는 적어도 14 중량%, 바람직하게는 적어도 18 중량%, 바람직하게는 적어도 40 중량%; 바람직하게는 50 중량% 이하, 바람직하게는 45 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하.

[0010] 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 이소시아네이트 기 대 하이드록실 기의 몰비를 사용하여 제조될 수 있으며, 이는 목적에 따라 가변할 수 있으나, 바람직하게는 NCO/OH 기의 몰비가 2.5:1 내지 1.2:1, 바람직하게는 2.4:1 내지 1.3:1, 바람직하게는 2.3:1 내지 1.4:1, 바람직하게는 2.3:1 내지 1.5:1 이내이다. 바람직하게는, 적합한 촉매는 프레폴리머, 바람직하게는 주석, 또는 지르코늄 촉매, 바람직하게는 Zr(IV) 촉매, 예컨대 지르코늄 아세틸아세토네이트의 형성을 보조하는데 사용된다. 바람직하게는, 프레폴리머 중 촉매의 양은 0.005 내지 0.15 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.08 중량%이다.

[0011] 1-성분 구조 접착제는 하기와 함께 이소시아네이트-종료된 프레폴리머를 포함한다: 기타 전형적인 접착제 성분, 예를 들어, 충전제 (예컨대, 카본 블랙, 카올린, 흙드 실리카), 및 촉매 (예컨대, 비스무트, 주석, 또는 아민 촉매). 비스무트 촉매가 특히 바람직하며, 바람직하게는 Bi(III) 염, 바람직하게는 카복실레이트 염이 바람직하다. 촉매(들)의 총량은 바람직하게는 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%이고, 중량은 접착제의 총 중량을 기준으로 한다. 바람직하게는, 접착제의 우레아 및 우레탄 함량은 하기이다: 3 내지 40 중량%, 바람직하게는 적어도 3.2 중량%, 바람직하게는 적어도 3.4 중량%, 바람직하게는 적어도 3.6 중량%, 바람직하게는 적어도 3.8 중량%; 바람직하게는 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 바람직하게는 6 중량% 이하. 바람직하게는, 카본블랙은 하기의 양으로 존재한다: 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 적어도 7 중량%, 바람직하게는 적어도 9 중량%; 바람직하게는 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하. 바람직하게는, 카올린은 하기의 양으로 존재한다: 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 적어도 7 중량%, 바람직하게는 적어도 9 중량%; 바람직하게는 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하. 바람직하게는, 접착제의 이소시아네이트-종료된 프레폴리머는 하기의 양으로 존재한다: 20 내지 100 중량%, 바람직하게는 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 35 중량%, 바람직하게는 적어도 40 중량%, 바람직하게는 적어도 45 중량%; 바람직하게는 90 중량% 이하, 바람직하게는 85 중량% 이하, 바람직하게는 82 중량% 이하.

[0012] 본 발명은, 섬유-강화된 플라스틱으로 구성된, 코팅되거나 페인팅된 부품을 결합하기 위한 방법에 관한 것이다. 이러한 부품은 서로 결합하거나 비유사 재료, 예컨대 e-코팅된 스틸 프레임 또는 e-코팅된 금속 루프. 바람직한 섬유-강화 플라스틱은 에폭시 복합체 재료 또는 열가소성 재료, 예컨대 SMC이다. 기질은 유사 재료 또는 비유사 재료일 수 있다. 접착제 층의 바람직한 두께는 1 내지 5 mm, 바람직하게는 2 내지 4 mm이다. 본 발명의 조성물은 하기를 사용하여 목적 기질에 적용될 수 있다: 종래 적용 기술, 예컨대 자동화된 디스펜싱 기기 및 드럼 펌프로부터의 적용.

[0013] 실시예

[0014] 표 1: 원 재료 목록

표 1

프레폴리머		
폴리올	공급처	화학적질
Acclaim 6300	Bayer	6300 PPO 트리올 (낮은 모노-ol)
Voranol 4000LM	DOW	4000 PPO 디올 (낮은 모노-ol)
Voranol 3322	DOW	3500 PPO 트리올
Voranol 2000L	DOW	2000 PPO 디올
PolyTHF 2000	BASF	2000 PTHF 디올
트리메틸올프로판	Perstorp	단쇄 트리올
Capa 2077A	Perstorp	750 PCL 디올
이소시아네이트		

Isonate M125	DOW	MDI
Desmodure H	Bayer	HDI
Isonate M 143	DOW	액화 MDI
가소제		
Vestinol 9	Evonik	디이소노닐프탈레이트
촉매		
Metatin S-26	DOW	주석-(II) 옥토에이트
벤질 알코올 중 Zr(IV)AcAc 40%	Sigma Aldrich / DOW	Zr (IV) 아세틸아세토네이트
접착제		
가소제		
Vestinol 9	Evonik	디이소노닐프탈레이트
흡드 실리카		
HDK 20	Wacker Chemie	발열원성 실리카
카본블랙:		
Printex 30	Evonik	카본블랙
하소된 카울린:		
Polestar 200R	Imerys	하소된 카울린
비코팅된 카울린		
Carbital 140	Imerys	비코팅된 카울린
이소시아네이트		
Desmodure N3300	Bayer	삼량체화된 HDI
촉매:		
Cat2010	DOW	디메틸-주석-디라우레이트 / NMP / 베스티놀(Vestinol)
BiCat 8108M	Shepherd	Bi-(III)-네오데카노에이트
DMDEE	BASF	2,2'-디모르폴리노디에틸에테르

[0016] 본 발명의 제제 및 비교 제제

[0017] 7개 프레폴리머가 전형적인 1부 PU 접착제 제제 내에서 합성 및 평가되었다.

[0018] *비교 제제 A, B 및 C는 디이소시아네이트 화합물로서 방향족 MDI를 사용한다. 이들 모두는 PPO 폴리에테르-폴리올을 사용한다. 제제 A는 PPO 트리올을, B 및 C는 상이한 분자량을 갖는 PPO 디올을, 그리고 C는 추가로 A PPO 트리올을 사용한다.

[0019] *제제 D는 A와 유사하나, 방향족 (MDI) 대신에 지방족 디이소시아네이트, HDI를 사용한다

[0020] *제제 E는 결정질 폴리에스테르 및 지방족 디이소시아네이트 (HDI)와 함께 PPO 폴리에테르-폴리올을 사용한다

[0021] *본 제제 F는 E와 유사하나, PPO 대신 PTHF (PTMEG) 폴리에테르-디올을 사용하며, 폴리에스테르를 사용하지 않는다

[0022] *본 제제 G는 지방족 대신 PTHF, 폴리에스테르 및 방향족 디이소시아네이트를 사용한다

[0023] 표 2: 프레폴리머 제제

표 2

[0024]

프레폴리머	A	B	C	D	E	F	G
	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	본 발명	비교예
폴리올							
Acclaim 6300	74.69	---	---	91.52	61.04	---	---
Voranol 4000LM	---	79.44	---	---	---	---	---
Voranol 3322	---	---	42.40	---	---	---	---
Voranol 2000L	---	---	42.22	---	---	---	---
PolyTHF 2000	---	---	---	---	---	85.10	65.34
트리메틸올프로판	---	---	---	---	---	0.58	0.37
Capa 2077A	---	---	---	---	22.79	---	9.76
가소제							
Vestinol 9	15.04	10.00	---	---	---	---	---
이소시아네이트							
HDI	---	---	---	8.45	16.15	14.26	---
Isonate M125	10.26	10.55	15.37	---	---	---	
Isonate M143	---	---	---	---	---	---	24.47
촉매							
Metatin S-26	0.01	0.01	0.01	0.03	---	---	
BzOH 중 Zr-(IV)-AcAc 40 중량% (*)	---	---	---	---	0.02	0.06	0.06
총계:	100.00	100.00	100.00		100.00	100.00	100.00
Calc. NCO [%]	1.882	1.880	1.885	2.304	4.227	3.000	3.000
NCO/OH	2.20:1	2.13:1	1.57:1	2.22:1	2.10:1	1.723:1	1.716

BzOH 중 (*) Zr-(IV)-AcAc 40%: 벤질 알코올 중 용존 40% 지르코늄-(IV)-아세틸아세토네이트

일반적인 프레폴리머 제조:

폴리올 (1), 폴리올 (2) 및 가소제를 실험실 반응기에 조합한다. 진공 하에서 혼합물을 교반하고, 120° C까지 가열한다. 재료 온도가 120° C에 도달할 경우, 이를 진공 하에서 50° C까지 냉각시킨다. 이후 이소시아네이트를 첨가하고, 혼합물을 질소 하에서 5분간 교반한다. 촉매를 첨가하고 혼합물을 30분간 반응하도록 두고, 이후 이소시아네이트 함량을 측정한다. 이소시아네이트 함량이 산출된 값의 0.25% 미만 내지 0.1% 초과 범위일 경우 (과량의 디부틸아민 첨가 및 1N HCl 로의 역-적정에 의하여), 진공환경을 설치하고 혼합물이 추가 20분동안 혼합되도록 한다. 표 3은 프레폴리머 내의 우레탄 및 우레아 단위 (경질 세그먼트)의 함량을 제시한다. 칼럼 H 및 I은, 참조 및 본 발명의 프레폴리머 제제 간의 차이가 주로 총 우레아 & 우레탄 경질 세그먼트의 양에 있다는 것을 예증한다.

표 3: 참조 및 본 발명의 프레폴리머 중의 우레탄 & 우레아 함량

표 3

[0029]

	프레폴리머				접착제		
	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)
프레폴리머	프레폴리머 중 총 우레탄, 중량%	프레폴리머 경화 후 총 우레아, 중량%	경화 후 총 우레탄 & 우레아, 중량%	접착제 중 총 프레폴리머	접착제 경화 후 총 우레탄	경화 후 접착제 중 우레아	경화 후 접착제 중 총 우레탄 & 우레아
A	2.22	1.30	3.52	(1) 51.4	1.14	0.67	1.81
B	2.36	1.30	3.66	(2) 51.4	1.21	0.67	1.88
C	4.52	1.30	5.83	(3) 51.4	2.33	0.67	2.99
D	2.73	1.59	4.32	(4) 62.4	1.70	0.99	2.70

E	5.43	2.92	8.35	(5) 57.4	3.12	1.68	4.79
E	5.43	2.92	8.35	(6) 56.4	3.06	1.65	4.71
F	5.82	2.07	7.90	(7) 53.8	3.13	1.11	4.25
G	7.35	2.07	9.42	(8) 52.4	3.85	1.09	4.93
F	5.82	2.07	7.90	(9) 51.5	3.00	1.09	4.09

[0030] **접착제 제제**

[0031] 표 4는 제형화된 접착제의 제제 세부사항을 나타낸다. 프레폴리머의 낮은 염기성 점도로 인하여, 프레폴리머 D, E, 및 F를 사용하는 접착제 제제는 가소제를 필요로 하지 않는다.

[0032] 표 4: 접착제 제제 세부사항

표 4

	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	본 발명	비교예	본 발명
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
폴리올	PPO	PPO	PPO	PPO	PPO/ PCL	PPO/ PCL	PTHF	PTHF/PLC	PTHF
NCO 유형	MDI	MDI	MDI	HDI	HDI	HDI	HDI	MDI	HDI
P ¹ , 중량%	12.5	9.9	6.6	<0.5	0	0.7	0	5.7	3.47
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
(A)	51.4	---	---	---	---	---	---	---	---
(B)	---	51.4	---	---	---	---	---	---	---
(C)	---	---	51.4	---	---	---	---	---	---
(D)	---	---	---	62.4	---	---	---	---	---
(E)	---	---	---	---	57.4	56.8	---	---	---
(F)	---	---	---	---	---	---	53.8	---	51.5
(G)	---	---	---	---	---	---	---	52.4	---
Printex 30	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	18.0
Polestar R200	21.0	21.0	20.0	16.0	21.0	21.0	24.0	20.4	22.0
HDK 20H	0.5	0.5	0.5	16.0	---	---	---	---	2.0
Carbital 140	5.0	5.0	4.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.0
Desmodur N3300	1.0	1.0	1.0	---	---	---	---	---	---
Vestinol 9	4.1	4.1	6.0	---	---	---	---	5.0	2.0
Cat2010	0.9	0.9	0.9	0.5	---	1.0	1.0	1.0	2.0
BiCat 8108M	---	---	---	---	0.5	---	---	---	---
DMDEE	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.5
총계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00	100.0

[0034] 1. P=가소제

[0035] **접착제 제조:**

[0036] 프레폴리머, 카본 블랙, 발열원성 실리카, 비코팅된 카올린, 코팅된 카올린, 가소제 및 이소시아네이트를 조합하여 유성형 혼합기에 30° C, 질소 하에서 10분간 혼합한다. 진공환경을 설치하고, 이후 30° C에서 혼합물이 추가 30분간 혼합되도록 한다. 혼합물이 균질할 경우, 촉매 (1) 및 촉매 (2)를 혼합물에 첨가하여 질소 하에 30° C에서 10분간 혼합하도록 한다. 진공환경을 설치하고, 혼합물을 추가 20분간 혼합하도록 한다.

[0037] **시험 결과**

[0038] **적용된 방법**

[0039] DIN 53504에 따른, 인장 강도, e-모듈러스, 연신율

[0040] DIN ISO 34-1 후 인열 내성

[0041] DIN EN 1465 후 실험실 전단 강도:

[0042] 기질: e-코팅된 스틸, 결합 영역: 10*25 mm, 접착제 층 두께: 2 mm

[0043] **프레폴리머 결과**

[0044] 표 5 는 프레폴리머 그 자체에 대한 시험 데이터를 제시한다. MDI 보다 HDI를 사용하는 프레폴리머는, 기타 제제과 비교하여 현저한 점도의 감소를 나타내고, 따라서 가소제 첨가 없이, 프레폴리머 또는 접착제 제제에 사용될 수 있다.

[0045] 표 5: 프레폴리머에 대한 시험 결과

표 5

	NCO [%]	NCO	NCO/OH	GPC [Mn]	GPC [Mw]	GPC PDI	GPC: 샘플 회수 [Mn > 1000] %	점도 23° C: Newtonian [Pas]	디이소-노닐-프탈레이트 농도 [%]
(A)	1.821	MDI	2.2:1.0	17400	44400	2.6	75.8	132	15
(B)	1.922	MDI	2.1 :1.0	8800	11400	1.3	81.1	19	10
(C)	2.651	MDI	2.0:1.0	12400	29900	2.4	74.9	77	15
(D)	2.23	HDI	2.2:1.0	7700	27300	3.5	91.1	103	0
(E)	4.014	HDI	2.1:1.0	4400	13600	3.1	95.3	26	0
(F)	2.955	HDI	1.7:1	5400	11500	2.1	95.3	71	0
(G)	3.025	MDI	1.7:1	5400	16700	3.1	93.7	1298	0

[0047] **접착제 시험 결과**

[0048] 표 6은 제조된 접착제 제제에 대한 시험 데이터를 나타낸다. 하기가 수행될 수 있다:

[0049] *모든 본 발명의 제제는 20 MPa 초과인 탄성 모듈러스를 만족한다

[0050] *본 제제는 높은 탄성 모듈러스와 200%를 초과하는 높은 벌크 연신율을 조합한다.

[0051] *30 MPa 초과인 가장 높은 탄성 모듈러스는 방향족 (예를 들어, MDI) 디이소시아네이트 보다 지방족 (예를 들어, HDI) 디이소시아네이트를 포함한다

[0052] *PPO 보다 PTMEG계 폴리에테르 폴리에올을 사용하는 것은 추가로 벌크 연신율 및 인열 강도를 매우 현저하게 증가시킨다

[0053] *순수한 PPO계 프레폴리머는 탄성 모듈러스 조건을 만족시키지 않는다

[0054] *본 제제는 응집성 실패 모드와 조합된 높은 중첩 전단 강도(lap shear strength)를 나타낸다.

[0055] 표 6: 접착제 물리적 및 기계적 데이터

표 6

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	본 발명 7	비교예 8	본 발명 9
제제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
폴리에올	PPO	PPO	PPO	PPO	PPO/ PCL	PPO/ PCL	PTHF	PTHF/PCL	PTHF
NCO 유형	MDI	MDI	MDI	HDI	HDI	HDI	HDI	MDI	HDI
인장 강도 [MPa]	7.5	5.3	7.3	7.7	10.8	10.8	19.1	13.8	16.1
파단 연신율 [%]	210	666	301	173	273	251	424	303	467
E-모듈러스 [MPa]	10.3	7.7	7.4	11.5	39.2	41.8	44.3	25.8	28.3
인열 내성 [N/mm]	9.3	31.2	9.5	8.3	20.8	24.3	38.9	21.3	46.6

RT 에서 24시간 후 중첩 전단 강도 [MPa]	---	---	---	---	2.6	0.4	---	---	0.4
RT 에서 7d 후 중첩 전단 강도 [MPa]	---	---	---	---	8.1	7.5	---	---	9.5
RT 에서 14d 후 중 첩 전단 강도 [MPa]	---	---	---	---	7.8	8.1	---	---	13.6

[0057] 표 7는 벌크 접착제 데이터 및 프레폴리머 조성물에 대한 제한을 제시한다.

[0058] 표 7: 벌크 특성에 대한 요건

표 7

[0059]	인장 강도 [MPa]	>15
	파단 연신율 [%]	>350
	E-모듈러스 [MPa]	> 28
	인열 내성 [N/mm]	> 30