



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월06일

(11) 등록번호 10-1794389

(24) 등록일자 2017년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 59/56* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7014946
 (22) 출원일자(국제) 2013년11월08일
 심사청구일자 2016년09월07일
 (85) 번역문제출일자 2013년06월11일
 (65) 공개번호 10-2014-0000274
 (43) 공개일자 2014년01월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/059746
 (87) 국제공개번호 WO 2012/064717
 국제공개일자 2012년05월18일
 (30) 우선권주장
 61/413,038 2010년11월12일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090126245 A
 W02010011710 A2
 Progress in Organic Coatings 44 (2002) 49-54

(73) 특허권자
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
 캠프벨 크리스토퍼 제이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 레완도우스키 케빈 엠
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 오우수-아덤 크와메
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물 및 경화된 조성물**

(57) 요약

경화성 조성물, 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 포함하는 물품이 기재된다. 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지, b) 경화제, c) 반응성 액체 개질제 및 d) 강인화제를 함유한다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르이다. 경화된 조성물은 접착제, 예컨대 구조용 접착제 또는 폴리머 코팅으로 사용될 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

제1 부분 및 제2 부분을 갖는 경화성 조성물로서,

- a) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하는 에폭시 수지;
 - b) 화학식 $-NR^1H(R^1$ 은 수소, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴로부터 선택됨)의 적어도 2개의 기를 갖고, 경화성 조성물의 제2 부분에 존재하는 경화제;
 - c) 경화성 조성물의 제1 부분, 제2 부분, 또는 제1 부분 및 제2 부분 둘 모두에 존재하고, 코어-셸(core-shell) 폴리머, 부타다이엔-니트릴 러버(rubber), 아크릴 폴리머 또는 코폴리머, 아미노-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물, 또는 카르복시-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물인 강인화제(toughening agent); 및
 - d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하고, 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하는 반응성 액체 개질제를 포함하고,
- 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하고,
- 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는 경화성 조성물.

청구항 2

- a) 에폭시 수지;
 - b) 화학식 $-NR^1H(R^1$ 은 수소, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴로부터 선택됨)의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제;
 - c) 코어-셸 폴리머, 부타다이엔-니트릴 러버, 아크릴 폴리머 또는 코폴리머, 아미노-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물, 또는 카르복시-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물인 강인화제; 및
 - d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하고, 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하는 반응성 액체 개질제를 포함하고,
- 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하고,
- 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는 경화성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 경화된 조성물.

청구항 3

제1 기재 및 제1 기재에 인접하여 배치된 경화된 조성물을 포함하는 물품으로서,

경화된 조성물이

- a) 에폭시 수지;
 - b) 화학식 $-NR^1H(R^1$ 은 수소, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴로부터 선택됨)의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제;
 - c) 코어-셸 폴리머, 부타다이엔-니트릴 러버, 아크릴 폴리머 또는 코폴리머, 아미노-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물, 또는 카르복시-말단 물질과 에폭시 수지의 부가물인 강인화제; 및
 - d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하고, 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하는 반응성 액체 개질제를 포함하고,
- 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하고,
- 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는 경화성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 물품.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2010년 11월 12일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/413038호의 이익을 주장하며, 상기 가특허 출원의 개시내용은 본 명세서에 참조 문헌으로서 그 전체가 포함된다.

[0003] 경화성 조성물, 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 포함하는 물품이 기재된다.

배경 기술

[0004] 다양한 조성물을 탄화수소-함유 물질, 예컨대 다양한 오일 및 윤활제로 오염될 수 있는 기재에 적용한다. 오일 오염은 자동차와 같은 차량의 부품인 기재에서는 드물지 않다. 이러한 오일 오염의 존재는 기재에 대한 코팅

또는 접착제의 우수한 접합을 방지할 수 있다.

[0005] 기재의 표면으로부터 탄화수소-함유 물질을 제거하는 것은 어려울 수 있다. 건식 와이핑(dry wiping) 및/또는 압축 공기를 사용하는 것과 같은 기계적 방법은 표면 상에 얇은 탄화수소-함유 물질층을 남겨 두는 경향이 있다. 액체 세정 조성물은 효과적일 수 있지만, 이들 조성물은 전형적으로 수집하여 재활용하거나 폐기할 필요가 있다. 또한, 건조 단계는 전형적으로 세정 단계 후에 필요하다.

[0006] 접착제가 적용되는 기재의 표면으로부터 모든 탄화수소-함유 물질을 제거하지 않고 사용될 수 있는 다양한 접착제 조성물이 공지되어 있다. 예에는 PCT 특허 출원 공개 WO 2010/011710 A2호(캠벨(Campbell) 등), WO 2010/039614 A2호(콜로우로트(Kolowrot) 등) 및 WO 2009/059007 A2호(프레슬리(Pressley) 등)가 포함된다.

발명의 내용

[0007] 경화성 조성물 및 경화된 조성물이 기재된다. 경화성 조성물은 전형적으로 이액형 에폭시계 제형이다. 경화된 조성물은 경화성 조성물이 깨끗한 표면 또는 탄화수소-함유 물질로 오염된 표면 중 어느 하나에 적용되는 것과 같은 다양한 응용에 사용될 수 있다. 경화된 조성물은 예를 들어, 구조용 접착제로, 또는 코팅으로 사용될 수 있다. 구조용 접착제 및 코팅은 전형적으로 둘 모두 심지어 탄화수소-함유 물질의 존재 하에서도 기재에 효율적으로 접합한다.

[0008] 제1 태양에서, 제1 부분 및 제2 부분을 포함하는 경화성 조성물이 제공된다. 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지, b) 경화제, c) 강인화제 및 d) 반응성 액체 개질제를 함유한다. 에폭시 수지 및 반응성 액체 개질제는 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하며, 경화제는 경화성 조성물의 제2 부분에 존재한다. 강인화제는 경화성 조성물의 제1 부분, 제2 부분 또는 제1 부분 및 제2 부분 둘 모두에 존재할 수 있다. 경화제는 화학식 $-NR^1H$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르이다. 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0009] 제2 태양에서, 경화성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 경화된 조성물이 제공된다. 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지, b) 경화제, c) 강인화제 및 d) 반응성 액체 개질제를 함유한다. 경화제는 화학식 $-NR^1H$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르이다. 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0010] 제3 태양에서, 제1 기재 및 제1 기재에 인접하여 배치된 경화된 조성물을 포함하는 물품이 제공된다. 경화된 조성물은 경화성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지, b) 경화제, c) 강인화제 및 d) 반응성 액체 개질제를 함유한다. 경화제는 화학식 $-NR^1H$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르이다. 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0011] 본 발명의 상기 요약은 본 발명의 각각의 실시형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 발명의 상세한 설명 및 실시예는 이들 실시형태를 보다 구체적으로 예시한다.

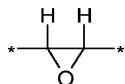
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 경화성 조성물, 및 경화성 조성물의 반응 생성물인 경화된 접착제 조성물이 기재된다. 더욱 자세하게, 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지, b) 경화제, c) 강인화제 및 d) 반응성 액체 개질제를 함유한다. 경화성 조성물은 전형적으로 기재의 적어도 하나의 표면에 적용된 다음 경화된다. 적어도 하나의 표면은 깨끗하거나, 탄화수소-함유 물질로 오염될 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화된 조성물은 표면 상의 코팅으로 사용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 경화된 조성물은 2개의 표면을 함께 접합시키기 위한 구조용 접착제로 사용될 수 있다. 구조용 접착제는 예를 들어, 다양한 표면을 함께 접합시키는데 있어서 용접(weld) 또는 기계적 체결구(mechanical fastener)와 같은 통상적인 체결 수단을 대체하거나 또는 증강시키는데 사용될 수 있다.

[0013] 경화성 조성물은 종종 이액형 조성물의 형태이다. 에폭시 수지는 전형적으로 경화성 조성물의 사용 전에 경화제로부터 분리된다. 즉, 에폭시 수지는 전형적으로 제1 부분에 존재하며, 경화제는 전형적으로 경화성 조성물

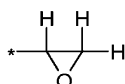
의 제2 부분에 존재한다. 제1 부분은 에폭시 수지와 반응하지 않거나 오직 일부의 에폭시 수지와만 반응하는 다른 구성성분을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 제2 부분은 경화제와 반응하지 않거나, 오직 일부의 경화제와만 반응하는 다른 구성성분을 포함할 수 있다. 반응성 액체 개질제는 전형적으로 제1 부분에 첨가되어, 경화제와의 조기 반응을 피한다. 강인화제 및 기타 임의의 구성성분, 이를 테면 오일 치환제(oil displacing agent) 또는 필러(filler)가 제1 부분, 제2 부분, 또는 제1 부분과 제2 부분 둘 모두에 포함될 수 있다. 제1 부분과 제2 부분이 함께 혼합되는 경우, 다양한 구성성분이 반응하여, 경화된 조성물을 형성한다.

[0014] 제1 부분에 포함되는 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 에폭시 작용기(즉, 옥시란기)를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 용어 옥시란기는 하기의 2개의 기를 말한다.



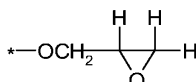
[0015]

[0016] 별표는 다른 기에 대한 옥시란기의 부착 부위를 나타낸다. 옥시란기가 에폭시 수지의 말단 위치에 있다면, 옥시란기는 전형적으로 수소 원자에 결합된다.



[0017]

[0018] 이러한 말단 옥시란기는 종종 글리시딜기의 부분이다.



[0019]

[0020] 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 옥시란기를 가지며, 종종 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖는다. 예를 들어, 에폭시 수지는 분자당 1 내지 10개, 2 내지 10개, 1 내지 6개, 2 내지 6개, 1 내지 4개, 또는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있다. 옥시란기는 통상 글리시딜기의 부분이다.

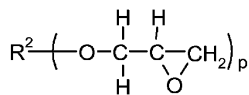
[0021] 에폭시 수지는 경화 전에 원하는 점도 특징을 제공하고, 경화 후에 원하는 기계적 특성을 제공하도록 선택되는 단일의 물질이거나 물질들의 혼합물일 수 있다. 에폭시 수지가 물질들의 혼합물이라면, 혼합물 중의 에폭시 수지 중 적어도 하나는 전형적으로, 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖도록 선택된다. 예를 들어, 혼합물 중의 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있으며, 혼합물 중의 제2 에폭시 수지는 1 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있다. 이들 예의 일부에서, 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 글리시딜기를 갖는 제1 글리시딜 에테르이고, 제2 에폭시 수지는 1 내지 4개의 글리시딜기를 갖는 제2 글리시딜 에테르이다.

[0022] 옥시란기가 아닌 에폭시 수지 분자의 부분(즉, 옥시란기를 제한 에폭시 수지 분자)은 방향족, 지방족 또는 이들의 조합일 수 있고, 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 에폭시 수지의 방향족 및 지방족 부분은 옥시란기와 반응성이 아닌 헤테로원자 또는 다른 기를 포함할 수 있다. 즉, 에폭시 수지는 할로기, 에테르 연결기에서와 같은 옥시기, 티오 에테르 연결기에서와 같은 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 또한 실리콘계 물질, 예컨대 폴리다이오르가노실록산계 물질일 수 있다.

[0023] 에폭시 수지는 임의의 적합한 분자량을 가질 수 있지만, 중량 평균 분자량은 통상 적어도 100 g/mole, 적어도 150 g/mole, 적어도 175 g/mole, 적어도 200 g/mole, 적어도 250 g/mole 또는 적어도 300 g/mole이다. 폴리머 에폭시 수지에 대한 중량 평균 분자량은 최대 50,000 g/mole이거나 심지어는 더 클 수 있다. 중량 평균 분자량은 종종 최대 40,000 g/mole, 최대 20,000 g/mole, 최대 10,000 g/mole, 최대 5,000 g/mole, 최대 3,000 g/mole 또는 최대 1,000 g/mole이다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은 100 내지 50,000 g/mole의 범위, 100 내지 20,000 g/mole의 범위, 10 내지 10,000 g/mole의 범위, 100 내지 5,000 g/mole의 범위, 200 내지 5,000 g/mole의 범위, 100 내지 2,000 g/mole의 범위, 200 내지 2,000 g/mole의 범위, 100 내지 1,000 g/mole의 범위 또는 200 내지 1,000 g/mole의 범위일 수 있다.

[0024] 적합한 에폭시 수지는 전형적으로 실온(예를 들어, 약 20°C 내지 약 25°C)에서 액체이다. 그러나, 적합한 용매에서 용해될 수 있는 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다. 대부분의 실시형태에서, 에폭시 수지는 글리시딜 에테르이다. 예시적인 글리시딜 에테르는 화학식 I의 것일 수 있다.

[0025] [화학식 I]



[0026]

[0027] 상기 화학식 I에서, 기 R^2 는 방향족, 지방족 또는 이들의 조합인 p-가의 기이다. 기 R^2 는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 기 R^2 는 임의로 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 변수 p는 1 이상의 임의의 적합한 정수일 수 있지만, p는 종종 2 내지 10 범위, 2 내지 6 범위, 또는 2 내지 4 범위의 정수이다.

[0028] 화학식 I의 일부 예시적인 에폭시 수지에서, 변수 p는 2이고(즉, 에폭시 수지는 다이글리시딜 에테르이다), R^2 는 알킬렌(즉, 알킬렌은 알칸의 2가 라디칼이며, 알칸-다이일로 지칭될 수 있다), 헤테로알킬렌(즉, 헤테로알킬렌은 헤테로알칸의 2가 라디칼이며, 헤테로알칸-다이일로 지칭될 수 있다), 아릴렌(즉, 아렌 화합물의 2가 라디칼), 또는 이들의 조합을 포함한다. 적합한 알킬렌기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 20이거나, 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 적합한 헤테로알킬렌기는 종종 탄소 원자수가 2 내지 50이거나, 탄소 원자수가 2 내지 40이거나, 탄소 원자수가 2 내지 30이거나, 탄소 원자수가 2 내지 20이거나, 탄소 원자수가 2 내지 10이거나, 또는 탄소 원자수가 2 내지 6이며, 헤테로원자는 1 내지 10개이거나, 헤테로원자는 1 내지 6개이거나, 또는 헤테로원자는 1 내지 4개이다. 헤테로알킬렌 중의 헤테로원자는 옥시, 티오, 또는 -NH- 기로부터 선택될 수 있으나, 종종 옥시기이다. 적합한 아릴렌기는 종종 탄소 원자수가 6 내지 18이거나 또는 탄소 원자수가 6 내지 12이다. 예를 들어, 아릴렌은 페닐렌 또는 바이페닐렌일 수 있다. 기 R^2 는 임의로 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 추가로 포함할 수 있다. 변수 p는 통상 2 내지 4 범위의 정수이다.

[0029] 화학식 I의 일부 에폭시 수지는 R^2 가 (a) 아릴렌기 또는 (b) 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 둘 모두와 조합된 아릴렌기를 포함하는 다이글리시딜 에테르이다. 기 R^2 는 추가로 임의의 기, 예컨대, 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 이들 에폭시 수지는 예를 들어, 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 방향족 화합물을 과잉의 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써, 제조될 수 있다. 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 유용한 방향족 화합물의 예에는 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설포, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설포 및 p,p'-다이하이드록시벤조페논이 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 또다른 예에는 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' 이성질체가 포함된다.

[0030] 일부 구매가능한 화학식 I의 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 A(즉, 비스페놀 A는 4,4'-다이하이드록시다이페닐메탄이다)로부터 유도된다. 예에는 헥시온 스페셜티 케미컬즈, 인코포레이티드(Hexion Specialty Chemicals, Inc.)(Houston, TX)로부터 상표명 에폰(EPON)(예를 들어, 에폰 828, 에폰 872 및 에폰 1001)으로 입수할 수 있는 것들, 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Co.)(Midland, MI)로부터 상표명 데르(DER)(예를 들어, 데르 331, 데르 332 및 데르 336)로 입수할 수 있는 것들 및 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈 인코포레이티드(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)(Chiba, Japan)로부터 상표명 에피클론(EPICLON)(예를 들어, 에피클론 850)으로 입수할 수 있는 것들이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 구매가능한 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 F(즉, 비스페놀 F는 2,2'-다이하이드록시다이페닐메탄이다)로부터 유도된다. 예에는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상표명 데르(예를 들어, 데르 334)로 입수할 수 있는 것들 및 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈 인코포레이티드로부터 상표명 에피클론(예를 들어, 에피클론 830)으로 입수할 수 있는 것들이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

[0031] 화학식 I의 다른 에폭시 수지는 폴리(알킬렌 옥사이드) 다이올의 다이글리시딜 에테르이다. 이들 에폭시 수지는 또한 폴리(알킬렌 글리콜) 다이올의 다이글리시딜 에테르로 지칭될 수 있다. 변수 p는 2이고, R^2 는 산소 헤테로원자

테로원자를 갖는 헤테로알킬렌이다. 폴리(알킬렌 글리콜) 부분은 코폴리머 또는 호모폴리머일 수 있으며, 종종 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌 단위를 포함한다. 예에는 폴리(에틸렌 옥사이드) 다이올의 다이글리시딜 에테르, 폴리(프로필렌 옥사이드) 다이올의 다이글리시딜 에테르 및 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 다이올의 다이글리시딜 에테르가 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 유형의 에폭시 수지, 예컨대 중량 평균 분자량이 약 400 g/mole, 약 600 g/mole 또는 약 1000 g/mole인 폴리(프로필렌 옥사이드) 다이올 또는 폴리(에틸렌 옥사이드) 다이올로부터 유래된 것들은 폴리사이언스즈 인코포레이티드(Polysciences, Inc.)(Warrington, PA)로부터 구매할 수 있다.

[0032] 화학식 I의 또다른 에폭시 수지는 알칸 다이올의 다이글리시딜 에테르이다(R^2 는 알킬렌이고, 변수 p는 2이다). 예에는 1,4-다이메탄올 사이클로헥실의 다이글리시딜 에테르, 1,4-부탄다이올의 다이글리시딜 에테르, 및 수소화된 비스페놀 A로부터 형성된 지환족 다이올의 다이글리시딜 에테르, 예컨대 헥시온 스페셜티 케미컬즈 인코포레이티드(Hexion Specialty Chemicals, Inc.)(Columbus, OH)로부터 상표명 에포넥스 1510으로 구매할 수 있는 것들이 포함된다.

[0033] 또다른 에폭시 수지에는 적어도 2개의 글리시딜기를 갖는 실리콘 수지 및 적어도 2개의 글리시딜기를 갖는 난연성 에폭시 수지(예를 들어, 적어도 2개의 글리시딜기를 갖는 브롬화된 비스페놀형 에폭시 수지, 예컨대 상표명 테르 580으로 다우 케미컬 컴퍼니(Midland, MI)로부터 구매가능한 것)가 포함된다.

[0034] 에폭시 수지는 종종 물질들의 혼합물이다. 예를 들어, 에폭시 수지는 경화 전에 원하는 점도 또는 유동 특성을 제공하는 혼합물이 되도록 선택될 수 있다. 혼합물은 더 낮은 점도를 갖는 반응성 희석제로 지칭되는 적어도 하나의 제1 에폭시 수지 및 더 높은 점도를 갖는 적어도 하나의 제2 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 반응성 희석제는 에폭시 수지 혼합물의 점도를 낮추는 경향이 있으며, 종종 포화된 분지형 백본(backbone) 또는 포화되거나 포화되지 않은 환형 백본 중 어느 하나를 갖는다. 예에는 레조르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르 및 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르가 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르는 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Columbus, OH)로부터 상표명 헬록시 모디파이어(HELOXY MODIFIER) 107 및 에어 프로덕츠 앤드 케미컬 인코포레이티드(Air Products and Chemical Inc.)(Allentown, PA)로부터 상표명 에포딜(EPDIL) 757로 구매할 수 있다. 다른 반응성 희석제는 오직 하나의 작용기(즉, 옥시란기), 예를 들어, 다양한 모노글리시딜 에테르를 갖는다. 일부 예시적인 모노글리시딜 에테르에는 탄소 원자수 1 내지 20, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기를 갖는 알킬 글리시딜 에테르가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 일부 예시적인 모노글리시딜 에테르는 에어 프로덕츠 앤드 케미컬 인코포레이티드(Allentown, PA)로부터 상표명 에포딜, 예컨대 에포딜 746(2-에틸헥실 글리시딜 에테르), 에포딜 747(지방족 글리시딜 에테르) 및 에포딜 748(지방족 글리시딜 에테르)로 구매가능하다.

[0035] 대부분의 실시형태에서, 에폭시 수지에는 하나 이상의 글리시딜 에테르가 포함되며, 에폭시 알칸 및 에폭시 에스테르가 포함되지 않는다. 그러나, 에폭시 알칸 및 에폭시 에스테르는 경화성 조성물에 오일 치환제로서 포함될 수 있다.

[0036] 경화성 조성물은 전형적으로 제1 부분 및 제2 부분의 합한 중량을 기준으로(즉, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로), 적어도 20 중량%의 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 적어도 50 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 경화성 조성물은 종종 최대 90 중량%의 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 최대 80 중량%, 최대 75 중량%, 최대 70 중량%, 최대 65 중량% 또는 최대 60 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 일부 예시적인 경화성 조성물은 20 내지 90 중량%, 20 내지 80 중량%, 20 내지 70 중량%, 30 내지 90 중량%, 30 내지 80 중량%, 30 내지 70 중량%, 30 내지 60 중량%, 40 내지 90 중량%, 40 내지 80 중량%, 40 내지 70 중량%, 50 내지 90 중량%, 50 내지 80 중량% 또는 50 내지 70 중량%의 에폭시 수지를 포함한다.

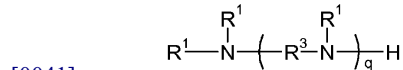
[0037] 에폭시 수지는 전형적으로 경화성 조성물의 제2 부분에 존재하는 경화제와 반응함으로써 경화된다. 에폭시 수지는 전형적으로 보관 동안, 또는 경화성 조성물을 사용하기 전에, 경화제로부터 분리된다. 경화제는 적어도 2개의 1차 아미노기, 적어도 2개의 2차 아미노기 또는 이들의 조합을 갖는다. 즉, 경화제는 화학식 $-NR^1H$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는다. 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 알킬기는 환형, 분지형, 선형 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 아릴기는 통상 페

닐기 또는 바이페닐기와 같이 탄소 원자수가 6 내지 12이다. 적합한 알킬아릴기는 아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 동일한 아릴 및 알킬기는 알킬아릴기에서 사용될 수 있다.

[0038] 경화성 조성물의 제1 부분 및 제2 부분이 함께 혼합되는 경우, 경화제의 1차 및/또는 2차 아미노기는 에폭시 수지의 옥시란기와 반응한다. 이러한 반응은 옥시란기를 개환시켜, 경화제를 에폭시 수지에 공유 결합시킨다. 반응에 의해, 화학식 $-OCH_2-CH_2-NR^1-$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다)의 2가 기의 형성이 야기된다.

[0039] 적어도 2개의 아미노기를 제한 경화제(즉, 아미노기가 아닌 경화제의 부분)는 임의의 적합한 방향족기, 지방족기 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 아민 경화제는 적어도 2개의 1차 아미노기, 적어도 2개의 2차 아미노기, 또는 적어도 하나의 1차 아미노기 및 적어도 하나의 2차 아미노기가 있다는 추가의 제한과 함께 화학식 III의 것이다

[0040] [화학식 III]



[0042] R^1 기는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R^1 에 대한 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 알킬기는 환형, 분지형, 선형 또는 이들의 조합일 수 있다. R^1 에 대한 적합한 아릴기는 종종 페닐기 또는 바이페닐기와 같이 탄소 원자수가 6 내지 12이다. R^1 에 대한 적합한 알킬아릴기는 아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 동일한 아릴기 및 알킬기는 알킬아릴기에서 사용될 수 있다. R^3 은 각각 독립적으로 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적합한 알킬렌기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 18이거나, 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 적합한 헤테로알킬렌기는 2개의 알킬렌기 사이에 위치하는 적어도 하나의 옥시, 티오 또는 -NH- 기를 갖는다. 적합한 헤테로알킬렌기는 종종 탄소 원자수가 2 내지 50이거나, 탄소 원자수가 2 내지 40이거나, 탄소 원자수가 2 내지 30이거나, 탄소 원자수가 2 내지 20이거나, 또는 탄소 원자수가 2 내지 10이며, 헤테로원자는 최대 20개이거나, 헤테로원자는 최대 16개이거나, 헤테로원자는 최대 12개이거나, 또는 헤테로원자는 최대 10개이다. 헤테로원자는 종종 옥시기이다. 변수 q는 1 이상의 정수이며, 최대 10 또는 그 이상, 최대 5, 최대 4 또는 최대 3일 수 있다.

[0043] 일부 아민 경화제는 알킬렌기로부터 선택된 R^3 기를 가질 수 있다. 예에는 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트라이아민, 트라이에틸렌 테트라민, 프로필렌 다이아민, 테트라에틸렌 펜타민, 헥사에틸렌 헵타민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 다이아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산(아이소포렌 다이아민으로도 지칭됨) 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 다른 아민 경화제는 산소 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬렌과 같은 헤테로알킬렌기로부터 선택되는 R^3 기를 가질 수 있다. 예를 들어, 경화제는 아미노에틸피페라진, 티씨아이 아메리카(TCI America)(Portland, OR)로부터 입수할 수 있는 4,7,10-트라이옥사트라이데칸-1,13-다이아민(TTD) 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 다이아민(폴리에테르 다이아민으로도 지칭함), 예컨대 폴리(에틸렌 옥사이드) 다이아민, 폴리(프로필렌 옥사이드) 다이아민 또는 이들의 코폴리머와 같은 화합물일 수 있다. 구매가능한 폴리에테르 다이아민은 헌츠맨 코포레이션(Huntsman Corporation)(The Woodlands, TX)으로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 구매가능하다.

[0044] 또다른 아민 경화제는 폴리아민(즉, 폴리아민은 1차 아미노기 및 2차 아미노기로부터 선택되는 적어도 2개의 아미노기를 갖는 아민을 지칭한다)을 다른 반응물질과 반응시켜, 적어도 2개의 아미노기를 갖는 아민-함유 부가물을 형성함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 폴리아민은 에폭시 수지와 반응하여, 적어도 2개의 아미노기를 갖는 부가물을 형성할 수 있다. 폴리머 다이아민을 2:1 이상의 다이아민 대 다이카르복실산의 몰비로 다이카르복실산과 반응시키면, 2개의 아미노기를 갖는 폴리아미도아민이 형성될 수 있다. 다른 예에서, 폴리머 다이아민을 2:1 이상의 다이아민 대 에폭시 수지의 몰비로 2개의 글리시딜기를 갖는 에폭시 수지와 반응시키면, 2개의 아미노기를 갖는 아민-함유 부가물이 형성될 수 있다. 이러한 폴리아미도아민은 예를 들어, 미국 특허 제 5,629,380호(발드윈(Baldwin) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 몰 과량의 폴리머 다이아민을 종종 사

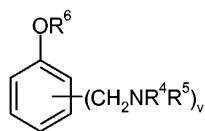
용하여, 경화제가 아민-함유 부가물에 더하여, 유리(미반응된) 폴리머 다이아민 둘 모두를 포함하게 한다. 예를 들어, 다이아민 대 2개의 글리시딜기를 갖는 에폭시 수지의 몰비는 2.5:1 초과, 3:1 초과, 3.5:1 초과, 또는 4:1 초과일 수 있다. 심지어 에폭시 수지가 경화성 조성물의 제2 부분에 아민-함유 부가물을 형성하기 위해 사용되는 경우에도, 추가의 에폭시 수지가 경화성 조성물의 제1 부분에 존재한다.

[0045] 경화제는 물질들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 경화제는 경화된 조성물의 가요성을 증진시키기 위해 첨가되는 폴리머 물질인 제1 경화제에 더하여, 경화된 조성물의 유리 전이 온도를 변경시키기 위해 첨가되는 제2 경화제를 포함할 수 있다.

[0046] 경화성 조성물은 통상 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 3 중량%의 경화제를 함유한다. 예를 들어, 전체 경화성 조성물은 적어도 3 중량%, 적어도 5 중량%, 또는 적어도 10 중량%의 경화제를 함유할 수 있다. 접착제 조성물은 전형적으로 최대 30 중량%, 최대 25 중량%, 최대 20 중량%, 또는 최대 15 중량%의 경화제를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 3 내지 30 중량%, 3 내지 25 중량%, 3 내지 20 중량%, 3 내지 15 중량%, 3 내지 10 중량%, 5 내지 30 중량%, 5 내지 25 중량%, 5 내지 20 중량% 또는 5 내지 15 중량%의 경화제를 함유할 수 있다.

[0047] 다른 경화제가 경화성 조성물 내에 포함될 수 있다. 이들 다른 경화제는 전형적으로 2차 경화제로 여겨지는데, 이는 화학식 -NHR^1 의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제에 비해, 이들이 실온에서 에폭시 수지의 옥시란 고리와 반응성이 아니기 때문이다. 2차 경화제는 종종 이미다졸 또는 이의 염, 이미다졸린 또는 이의 염, 또는 3차 아미노기로 치환된 페놀이다. 3차 아미노기로 치환된 적합한 페놀은 화학식 IV의 것일 수 있다.

[0048] [화학식 IV]



[0049]

[0050] 화학식 IV에서, 기 R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 알킬이다. 변수 v 는 2 또는 3의 정수이다. 기 R^6 은 수소 또는 알킬이다. R^4 , R^5 및 R^6 에 대한 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 화학식 IV의 하나의 예시적인 2차 경화제는 에어 프로덕츠 케미컬즈 인코포레이티드(Allentown, PA)로부터 상표명 안카민(ANCA-MINE) K54로 구매할 수 있는 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀이다.

[0051] 임의의 2차 경화제는 에폭시 수지 및 반응성 액체 개질제가 있는 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하거나, 경화제가 있는 경화성 조성물의 제2 부분에 존재하거나, 또는 제1 부분 및 제2 부분 둘 모두에 존재할 수 있다. 2차 경화제의 양은 전형적으로 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 6 중량%, 최대 5 중량%, 또는 최대 4 중량%이다. 제1 부분(에폭시 부분)에 포함된다면, 2차 경화제는 제1 부분의 총 중량을 기준으로, 0 내지 15 중량% 범위, 0.5 내지 10 중량% 범위, 또는 1 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 제2 부분(경화제 부분)에 포함된다면, 2차 경화제는 제2 부분의 총 중량을 기준으로, 0 내지 5 중량% 범위, 0.5 내지 5 중량% 범위, 또는 1 내지 5% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

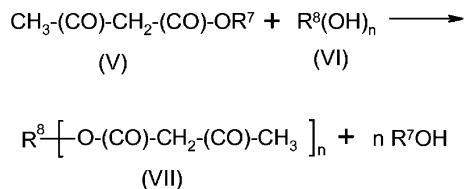
[0052] 경화성 조성물은 경화된 조성물의 가요성을 증진시키거나, 경화된 조성물의 내충격성을 증진시키거나, 강인화제의 효과를 증진시키거나, 또는 이들의 조합을 위해 첨가되는 반응성 액체 개질제를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 반응성 액체 개질제는 심지어 탄화수소-함유 물질을 흡수할 수 있는 필러 물질 또는 오일-치환제의 부재 하에서, 탄화수소-함유 물질로 오염된 표면에 대한 접착을 가능하게 한다.

[0053] 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르(즉, 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 화합물)이다. 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 가지며, 종종 2개의 아세토아세톡시기($\text{-O(CO)-CH}_2\text{-(CO)-CH}_3$)를 갖는다. 아세토아세테이트 에스테르를 제조하는 임의의 공지된 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 아세토아세테이트 에스테르는 폴리올과 알킬 아세토아세테이트, 다이케텐 또는 기타 아세토아세틸화 화합물의 아세토아세틸화에 의해 제조될 수 있다. 적절한 아세토아세테이트 에스테르의 제조 방법은 예를 들어, 논문[R.J. Clemens, *Chem. Rev.*, 86(2), 241-318 (1986)] 및 논문[J.W. Witzeman and W.D. Nottingham, *J. Org. Chem.*, 56(5), 1713-1718

(1991)]에 기재되어 있다.

[0054] 많은 실시형태에서, 반응성 액체 개질제는 (i) 알킬 아세토아세테이트 및 (ii) 식물성 오일이거나 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 반응 생성물이다. 일 예의 반응은 화학식 VI의 폴리올과 화학식 V의 알킬 아세토아세테이트를 사용하여 반응식 A에 나타나 있다.

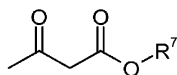
[0055] [반응식 A]



[0056]

[0057] 본 반응식에서 사용하기 위한 적절한 알킬 아세토아세테이트 화합물은 화학식 V의 것이다.

[0058] [화학식 V]



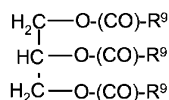
[0059]

[0060] 기 R⁷은 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬이다. 알킬기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시형태에서, R⁷은 *tert*-부틸기이다.

[0061] 반응식 A에서 알킬 아세토아세테이트와 반응하는 화학식 VI의 폴리올 R⁸(OH)_n은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는다(화학식 VI에서의 변수 n은 적어도 2의 정수이다). 폴리올은 식물성 오일일 수 있거나, 식물성 오일로부터 형성될 수 있거나, 또는 둘 모두일 수 있다. 전형적으로, 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 지방족 트라이글리세리드이다. 상이하게 기재하면, 트라이-글리세리드계 폴리올이 사용된다. 폴리올은 화학식 VI으로 나타낼 수 있으며, 여기서, 하이드록실기의 개수(즉, 변수 n은 하이드록실기의 개수를 말한다)는 2 내지 6, 2 내지 5, 2 내지 4 또는 2 내지 3 범위의 정수이다. 화학식 VI에서의 기 R⁸은 하이드록실기를 제한 폴리올을 나타낸다.

[0062] 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 폴리올은 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드 또는 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 상이한 트라이글리세리드의 혼합물이다. 이들 트라이글리세리드는 종종 화학식 VIII의 것이다.

[0063] [화학식 VIII]

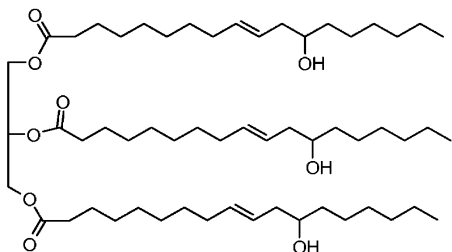


[0064]

[0065] 화학식 VIII에서의 R⁹ 기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 하이드록실기를 갖는다. 폴리올은 전형적으로 하이드록실기가 2 내지 6개이거나, 하이드록실기가 2 내지 5개이거나, 하이드록실기가 2 내지 4개이거나, 또는 하이드록실기가 2 내지 3개이다. R⁹ 기는 각각 임의로 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시기를 가질 수 있다. 알콕시기는 종종 메톡시 또는 에톡시이다. R⁹ 기는 각각 지방족이며, 포화되거나(즉, 탄소-탄소 이중 결합 없음) 또는 불포화될 수 있다(즉, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합). 각 R⁹ 기에서의 탄소-탄소 이중 결합의 개수는 종종 0 내지 6개, 1 내지 6개, 0 내지 5개, 1 내지 5개, 0 내지 4개, 1 내지 4개, 0 내지 3개, 1 내지 3개, 또는 0 내지 2개의 범위이다. 화학식 VIII에서의 R⁹ 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 적어도 8이다. 예를 들어, R⁹ 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 적어도 12이거나, 탄소 원자수가 적어도 14이거나, 탄소 원자수가 적어도 16이거나, 또는 탄소 원자수가 적어도 18일 수 있다.

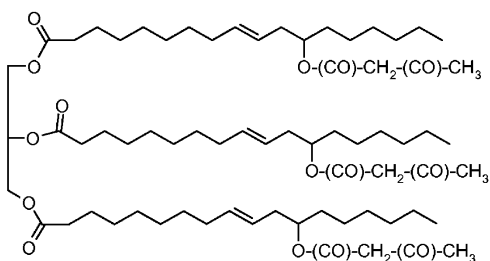
일부 실시형태에서, R^9 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 8 내지 24이거나, 탄소 원자수가 8 내지 20이거나, 탄소 원자수가 8 내지 18이거나, 또는 탄소 원자수가 12 내지 24이다. 폴리올은 지방족이다(즉, 폴리올은 방향족 화합물이 아니고, 각 R^9 기는 방향족 기가 아니다).

[0066] 일부 실시형태에서, 폴리올은 피마자유이다. 피마자유가 통상 상이한 지방족 트라이글리세리드의 혼합물을 함유하지만, 주성분은 종종 하기의 구조 또는 유사 구조를 갖는다.



[0067]

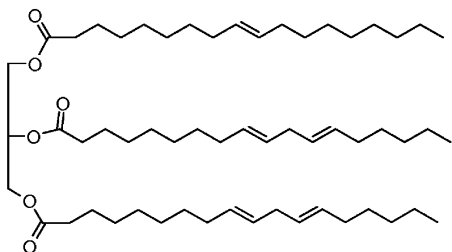
[0068] 3개의 하이드록실기 중 적어도 2개를 알킬 아세토아세테이트와 반응시켜, 반응성 액체 개질제를 형성한다. 이러한 특정 폴리올의 하이드록실기 모두가 반응된다면, 얻은 반응성 액체 개질제는 하기의 화합물을 함유한다.



[0069]

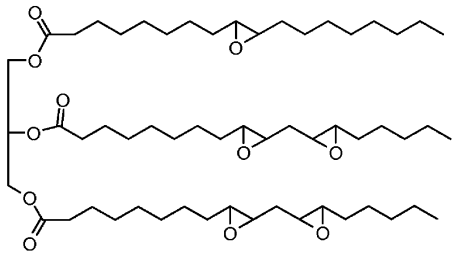
[0070] 피마자유와 달리, 일부 다른 식물성 오일은 천연으로 하이드록실기를 함유하지 않으나, 이들 오일은 폴리올로 전환될 수 있다. 예를 들어, 식물성 오일, 예컨대 대두유, 해바라기유, 아마인유, 평지씨유, 카놀라유, 팜유 및 땅콩유는 산화되어 폴리올을 형성할 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 함유한다. 이들 오일에는 종종 2 내지 6개의 탄소-탄소 이중 결합, 2 내지 5개의 탄소-탄소 이중 결합, 또는 2 내지 4개의 탄소-탄소 이중 결합이 존재한다. 이러한 산화는 예를 들어, 퍼옥시산과의 반응을 수반하여, 옥시란기의 형성을 야기할 수 있다. 옥시란기는 이후에 친핵성 화합물과 반응하여, 3-원 고리를 개환시켜, 하이드록실기의 형성을 야기할 수 있다. 친핵성 화합물은 종종 알코올이며, 반응은 산에 의해 촉매작용될 수 있다. 이러한 반응은 인접한 하이드록실기와 알콕시기의 형성을 야기한다. 생성된 폴리올은 전형적으로 남아있는 탄소-탄소 이중 결합이 거의 없거나, 탄소-탄소 이중 결합이 없으며, 추가의 산화에 대해 안정적인 경향이 있다.

[0071] 예를 들어, 비록 대두유가 복수의 불포화 트라이글리세리드 화합물을 함유하지만, 이는 하기의 구조 또는 유사 구조로 표현될 수 있다.



[0072]

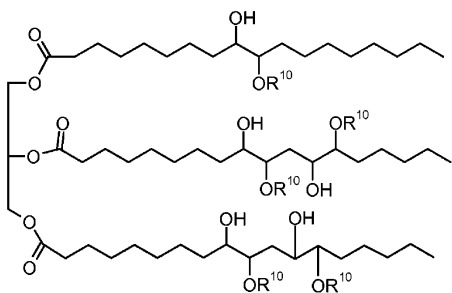
[0073] 탄소-탄소 이중 결합은 퍼옥시 화합물로 처리하여, 옥시란기를 형성할 수 있다. 이러한 특정 대두유 성분의 모든 5개의 탄소-탄소 이중 결합이 산화된다면, 얻은 생성물은 하기의 구조로 표현될 수 있다.



[0074]

[0075]

이러한 산화된 대두 성분 상의 옥시란 고리는 화합물을 산 촉매의 존재 하에서 알코올로 처리함으로써 개환될 수 있다. 적절한 알코올은 화학식 $R^{10}-OH$ (여기서, R^{10} 은 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬이다)의 것일 수 있다. 이러한 반응은 화학식 $-OR^{10}$ 의 인접한 알콕시기와 하이드록실기의 형성을 야기한다.



[0076]

[0077]

임의의 쌍에서 하이드록실기와 알콕시기의 위치는 역전될 수 있다.

[0078]

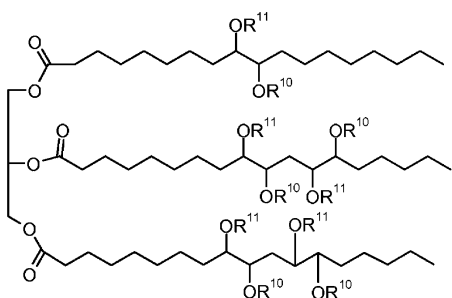
불포화 지방족 트라이글리세리드로부터 폴리올을 제조하는 다른 방법은 예를 들어, 논문[Petrovic in *Polymer Reviews*, 48: 109-155 (2008)]에 기재되어 있다. 대안적인 하나의 방법에서, 탄소-탄소 이중 결합이 있는 식물성 오일을 오존으로 처리할 수 있다. 이러한 반응은 통상 탄소-탄소 이중 결합을 절단하고, 말단 하이드록실기를 생성한다. 얻은 폴리올은 그것이 형성되는 식물성 오일보다 더 적은 탄소 원자를 갖는다. 대안적인 다른 방법에서, 폴리올은 하이드로포밀화에 의해 수득될 수 있다. 탄소-탄소 이중 결합은 로듐 또는 코발트 카르보닐 화합물의 존재 하에서 수소 및 일산화탄소의 혼합물과 반응한다. 이러한 반응은 이후에 수소 및 촉매의 존재 하에서 수소화될 수 있는 알데히드기의 도입을 야기한다. 이러한 방법에 의해 원래 탄소-탄소 이중 결합의 위치에서 $-CH_2OH$ 기가 도입되기 때문에, 얻은 폴리올은 그것이 형성되는 식물성 오일보다 더 많은 탄소 원자를 갖는다.

[0079]

천연으로 하이드록실기와 탄소-탄소 이중 결합 둘 모두를 갖는 식물성 오일은 이들 방법 중 임의의 방법을 사용하여 산화되어, 추가의 하이드록실기를 도입할 수 있다.

[0080]

얻은 폴리올의 하이드록실기 중 적어도 2개는 알킬 아세토아세테이트 화합물과 반응할 수 있다. 상기에 기재된 대두유 성분의 하이드록실기 모두가 반응된다면, 반응성 액체 개질제는 하기의 구조(여기서, 각 R^{11} 은 $-(CO)-CH_2-(CO)-CH_3$ 이다)로 표현될 수 있다.

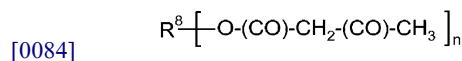


[0081]

[0082]

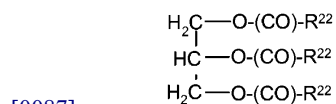
반응성 액체 개질제는 화학식 VII의 것이다.

[0083] [화학식 VII]



[0085] 상기 식에서, 기 R^8 은 화학식 VI에 대해 이전에 정의된 것과 동일하다. 반응성 액체 개질제를 형성하는데 사용되는 폴리올은 전형적으로 트라이글리세리드이기 때문에, 반응성 액체 개질제는 또한 화학식 VIIa로 표현될 수 있다.

[0086] [화학식 VIIa]



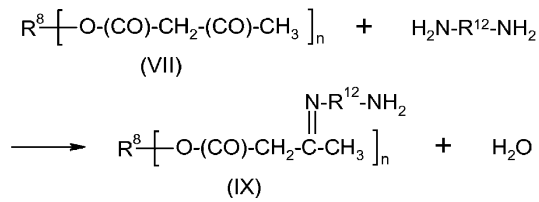
[0088] 화학식 VIIa에서의 R^{22} 기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 아세토아세톡시기를 갖는다. 반응성 액체 개질제는 전형적으로 아세토아세톡시기가 2 내지 6개, 아세토아세톡시기가 2 내지 5개, 아세토아세톡시기가 2 내지 4개, 또는 아세토아세톡시기가 2 내지 3개이다. R^{22} 기는 각각 임의로 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시기를 가질 수 있다. 알콕시기는 종종 메톡시 또는 에톡시이다. R^{22} 기는 각각 지방족이며, 포화되거나(즉, 탄소-탄소 이중 결합 없음) 또는 불포화될 수 있다(즉, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합). 각 R^{22} 기 내의 탄소-탄소 이중 결합의 개수는 종종 0 내지 6개, 1 내지 6개, 0 내지 5개, 1 내지 5개, 0 내지 4개, 1 내지 4개, 0 내지 3개, 1 내지 3개 또는 0 내지 2개의 범위이다. 화학식 VIIa 내의 R^{22} 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 적어도 8이다. 예를 들어, R^{22} 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 적어도 12이거나, 탄소 원자수가 적어도 14이거나, 탄소 원자수가 적어도 16이거나, 또는 탄소 원자수가 적어도 18일 수 있다. 일부 실시형태에서, R^{22} 기는 각각 독립적으로 탄소 원자수가 8 내지 24이거나, 탄소 원자수가 8 내지 20이거나, 탄소 원자수가 8 내지 18이거나, 또는 탄소 원자수가 12 내지 24이다. 반응성 액체 개질제는 지방족이다(즉, 반응성 액체 개질제는 방향족 화합물이 아니며, 각 R^{22} 기는 방향족기가 아니다).

[0089] 비록 반응성 액체 개질제를 형성하는 임의의 알려져 있는 방법이 사용될 수 있지만, 아세토아세테이트 에스테르는 종종 알킬 아세토아세테이트와 폴리올의 반응으로부터 제조된다. 이러한 반응은 종종 유기 용매, 예컨대 자일렌, 톨루엔 또는 그들의 혼합물의 존재 하에 행해진다. 반응물질은 예를 들어, 약 110℃, 약 115℃ 또는 약 120℃와 같은 온도에서 가열시킬 수 있다. 이러한 반응 온도에서, 알코올 부산물(반응식 A에서 R^7OH)은 증류에 의해 제거될 수 있다. 폴리올 내의 등몰량의 또는 거의 등몰량의 알킬 아세토아세테이트 및 하이드록실기가 사용된다. 과잉의 알킬 아세토아세테이트를 사용하여 폴리올의 완전한 전환을 얻을 수 있다. 그러나, 일부 잔류 하이드록실 작용기가 요망된다면, 과잉의 폴리올이 사용될 수 있다. 적절한 반응 조건은 예를 들어, 논문 [Witzeman et al., *J. Org., Chem.*, 56, 1713-1718 (1991)]에 추가로 기재되어 있다.

[0090] 적어도 2개의 아세토아세톡시기가 있는 반응성 액체 개질제는 전형적으로 에폭시 수지와 반응성이 아니나, 경화제와는 반응성이다. 반응성 액체 개질제는 통상 경화성 조성물의 제1 부분에 첨가하여, 제2 부분 내의 경화제와의 조기(premature) 반응을 최소화시킨다. 반응성 액체 개질제는 전형적으로, 실온에서 제2 경화제와 반응성이 아니며, 경화성 조성물의 제1 부분 내의 이러한 물질과 혼합될 수 있다.

[0091] 반응성 액체 개질제는 1차 아미노기를 갖는 경화제와 반응할 수 있다. 1차 아미노기는 반응성 액체 개질제의 말단 카르보닐기와 반응할 수 있다. 약술하면, 일 예의 경화제의 단일의 일차 아미노기($H_2N-R^{12}-NH_2$)와 화학식 VII의 반응성 액체 개질제 상의 각 아세토아세테이트기의 반응은 반응식 B에 나타나 있다. 기 R^{12} 는 2개의 1차 아미노기를 제한 경화제의 나머지이다. 화학식 IX의 화합물 중의 미반응 일차 아미노기는 다른 반응성 액체 개질제 상의 다른 말단 카르보닐기와 반응할 수 있다.

[0092] [반응식 B]



[0093]

[0094] 경화제와 반응성 액체 개질제 간의 이러한 반응은 전형적으로 경화제와 에폭시 수지 간의 반응보다 더 빠른 속도로 발생한다. 그 다음, 반응성 액체 개질제와의 반응에 의해 소모되지 않는 임의의 경화제는 에폭시 수지와 반응할 수 있다.

[0095] 경화성 조성물은 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 3 중량%의 반응성 액체 개질제를 함유한다. 반응성 액체 개질제는 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 4 중량%, 적어도 5 중량%, 적어도 7 중량%, 또는 적어도 10 중량%와 동량으로 존재한다. 경화성 조성물은 종종 최대 20 중량%의 반응성 액체 개질제를 함유한다. 이러한 양은 최대 18 중량%, 최대 15 중량%, 최대 12 중량%, 또는 최대 10 중량%일 수 있다. 예를 들어, 반응성 액체 개질제는 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 3 내지 20 중량%, 4 내지 20 중량%, 4 내지 15 중량%, 4 내지 12 중량%, 4 내지 10 중량%, 또는 5 내지 10 중량%의 범위로 존재한다.

[0096] 경화 반응이 실온에서 발생한다면, 경화성 조성물 중의 경화제에서, 아민 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 적어도 0.5:1, 적어도 0.8:1, 또는 적어도 1:1이다. 비는 최대 2:1, 최대 1.5:1, 최대 1.2:1, 또는 최대 1.1:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 비는 0.5:1 내지 2:1의 범위, 0.5:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 2:1의 범위, 0.8:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 1.2:1의 범위, 0.9:1 내지 1.1:1의 범위 또는 약 1:1일 수 있다. 상기 비는 종종 에폭시 수지 및 반응성 액체 개질제 둘 모두와 반응하기에 충분한 아민 경화제가 존재하도록 선택된다.

[0097] 그러나, 경화 온도가 고온에서(예를 들어, 100℃ 초과 또는 120℃ 초과 또는 150℃ 초과의 온도) 발생한다면, 종종 더 적은 양의 아민 경화제가 사용된다. 경화성 조성물 중의 경화제의 양은 종종 반응성 액체 개질제 및 에폭시 수지의 일부분과 반응하기에 충분한 물량으로 존재한다. 예를 들어, 아민 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 1:1 미만, 예컨대 0.2:1 내지 0.8:1의 범위, 0.2:1 내지 0.6:1의 범위, 또는 0.3:1 내지 0.5:1의 범위이다. 경화제와 반응하지 않은 임의의 에폭시 수지는 고온에서 단일중합을 겪는 경향이 있다.

[0098] 경화된 조성물은 반응성 액체 개질제가 경화성 조성물 내에 포함되는 경우에는 충격에 따라 덜 균열되거나 파손될 것 같다. 즉, 반응성 액체 개질제는 전형적으로, 경화된 조성물의 충격 박리 강도를 향상시킨다. 충격 박리 강도는 통상 10 뉴턴/밀리미터(N/mm) 초과, 13 N/mm 초과, 15 N/mm 초과, 20 N/mm 초과, 25 N/mm 초과 또는 30 N/mm 초과이다.

[0099] 경화성 조성물은 또한 강인화제를 포함한다. 강인화제는 경화성 에폭시 수지 또는 반응성 액체 개질제 이외의 폴리머이며, 이는 경화된 조성물의 강인성을 증진시킬 수 있다. 강인성은 경화된 조성물의 T-박리 강도를 측정함에 의하여 특징지어질 수 있다. T-박리 강도는 종종 폭 인치당 18 lb_f(즉, 폭 인치당 18 푼트)와 동일한 25 mm당 79 뉴턴(즉, 79 N/25 mm) 초과이다. T-박리 강도는 87 N/25 mm(폭 인치당 20 lb_f) 초과, 109 N/25 mm(폭 인치당 25 lb_f) 초과, 131 N/25 mm(폭 인치당 30 lb_f) 초과, 175 N/25 mm(폭 인치당 40 lb_f) 초과, 219 N/25 mm(폭 인치당 50 lb_f) 초과, 또는 263 N/25 mm(폭 인치당 60 lb_f) 초과일 수 있다. 강인화제는 에폭시 수지 및 반응성 액체 개질제가 있는 경화성 조성물의 제1 부분, 경화제가 있는 경화성 조성물의 제2 부분 또는 경화성 조성물의 제1 및 제2 부분 둘 모두에 첨가될 수 있다. 전형적인 강인화제는 코어-셸(core-shell) 폴리머, 부타다이엔-니트릴 러버(rubber), 아크릴 폴리머 및 코폴리머 등을 포함한다.

[0100] 일부 강인화제는 코어-셸 폴리머이다. 셸 폴리머 물질은 전형적으로 코어 폴리머 물질에 그래프트된다. 코어는 통상 유리 전이 온도가 0℃ 미만인 엘라스토머 물질이다. 셸은 통상 유리 전이 온도가 25℃ 초과인 폴리머 물질이다. 유리 전이 온도는 동적열기계분석법(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) 또는 유사 방법을 사용하여 결정될 수 있다.

[0101] 코어-셸 폴리머 강인화제의 코어는 종종 부타다이엔 폴리머 또는 코폴리머, 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 아크

릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머, 또는 이들의 조합으로부터 제조된다. 이들 폴리머 또는 코폴리머는 가교결합되거나 가교결합되지 않을 수 있다. 일부 예시적인 셀은 가교결합되거나 가교결합되지 않은 폴리메틸메타크릴레이트이다. 다른 예시적인 셀은 가교결합되거나 가교결합되지 않은 부타다이엔-스티렌 코폴리머이다.

[0102] 코어-셀 폴리머 강인화제의 셀은 종종 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 메타크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 또는 이들의 조합으로부터 형성된다. 셀은 에폭시기, 산성 기 또는 아세토아세톡시기로 추가로 작용화될 수 있다. 셀의 작용화는 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의해 또는 하이드록실기와 알킬 아세토아세톡시, 예컨대 tert-부틸 아세토아세톡시의 반응에 의해, 달성될 수 있다. 이들 작용기의 부가는 셀이 폴리머 매트릭스로 가교결합되게 할 수 있다.

[0103] 적합한 코어-셀 폴리머는 종종 평균 입자 크기가 적어도 10 나노미터, 적어도 20 나노미터, 적어도 50 나노미터, 적어도 100 나노미터, 적어도 150 나노미터 또는 적어도 200 나노미터이다. 평균 입자 크기는 최대 400 나노미터, 최대 500 나노미터, 최대 750 나노미터, 또는 최대 1000 나노미터일 수 있다. 평균 입자 크기는 예를 들어, 10 내지 1000 나노미터 범위, 50 내지 1000 나노미터 범위, 100 내지 750 나노미터 범위, 또는 150 내지 500 나노미터 범위일 수 있다.

[0104] 예시적인 코어-셀 폴리머 및 이들의 제조는 미국 특허 제4,778,851호(Henton et al.)에 기재되어 있다. 구매가 가능한 코어-셀 폴리머는 예를 들어, 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)(Philadelphia, PA)로부터 상표명 파랄로이드(PARALOID)(예를 들어, 파랄로이드 EXL 2600 및 파랄로이드 EXL 2691) 및 카네카(Kaneka)(Belgium)로부터 상표명 카네 에이스(KANE ACE)(예를 들어, 카네 에이스 B564, 카네 에이스 MX120, 카네 에이스 MX257 및 카네 에이스 MX153)로 수득할 수 있다.

[0105] 또다른 강인화제는 아미노-말단 물질 또는 카르복시-말단 물질을 에폭시 수지와 반응시켜, 경화된 조성물 중의 다른 구성성분으로부터 상분리하는 부가물을 제조함으로써 제조될 수 있다. 이러한 강인화제를 제조하는데 사용될 수 있는 적합한 아미노-말단 물질에는 쓰리엠 코포레이션(3M Corporation)(Saint Paul, MN)으로부터 상표명 다이아마르 폴리에테르디아민(DYNAMAR POLYETHERDIAMINE) HC 1101로 구매가능한 것들이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 이는 선형 폴리머 물질이다. 적합한 카르복시-말단 물질에는 카르복시-말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 코폴리머, 예컨대 에머랄드 케미컬(Emerald Chemical)(Alfred, ME)로부터 구매가능한 것들이 포함된다.

[0106] 경화성 조성물은 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 5 중량%의 강인화제를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 적어도 10 중량%, 적어도 15 중량%, 적어도 20 중량% 또는 적어도 25 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 강인화제의 양은 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 최대 55 중량%일 수 있다. 예를 들어, 경화성 조성물은 최대 50 중량%, 최대 45 중량%, 최대 40 중량%, 최대 35 중량%, 최대 30 중량%, 또는 최대 25 중량%의 강인화제를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화성 조성물은 5 내지 55 중량%, 5 내지 50 중량%, 5 내지 40 중량%, 5 내지 30 중량%, 5 내지 20 중량% 또는 5 내지 15 중량%의 강인화제를 함유한다.

[0107] 일부 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 20 중량%의 에폭시 수지, 적어도 3 중량%의 경화제, 적어도 3 중량%의 반응성 액체 개질제 및 적어도 5 중량%의 강인화제를 함유한다. 일부 예시적인 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 내지 90 중량%의 에폭시 수지, 3 내지 30 중량%의 경화제, 3 내지 20 중량%의 반응성 액체 개질제 및 5 내지 55 중량%의 강인화제를 함유한다. 다른 예시적인 경화성 조성물은 20 내지 70 중량%의 에폭시 수지, 3 내지 20 중량%의 경화제, 4 내지 15 중량%의 반응성 액체 개질제 및 5 내지 40 중량%의 강인화제를 함유한다. 또 다른 예시적인 경화성 조성물은 30 내지 60 중량%의 에폭시 수지, 5 내지 20 중량%의 경화제, 4 내지 10 중량%의 반응성 액체 개질제 및 5 내지 30 중량%의 강인화제를 함유한다. 상기의 양은 경화성 조성물의 총 중량 기준이다.

[0108] 또 다른 임의의 구성성분이 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 다양한 촉진제, 예컨대 다양한 금속 염이 첨가될 수 있다. 유용한 금속 염은 예를 들어, 칼슘(Ca^{+2}) 염, 마그네슘(Mg^{+2}) 염, 비스무트(Bi^{+3}) 염, 셀륨(Ce^{+3}) 염, 철 염(Fe^{+3}), 납(Pb^{+1}) 염, 구리(Cu^{+2}) 염, 코발트(Co^{+2}) 염, 란탄(La^{+3}) 염, 리튬(Li^{+1}) 염, 인듐(In^{+3}) 염, 탈륨(Th^{+4}) 염, 베릴륨(Be^{+2}) 염, 바륨(Ba^{+2}) 염, 스트론튬(Sr^{+2}) 염 및 아연(Zn^{+2}) 염을 포함한다. 많은 실시형태에서, 칼슘 염, 마그네슘 염 또는 란탄 염이도록 촉진제가 선택된다. 금속 염의 적절한 음이온에는 NO_3^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 및 SbF_6^- 가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

- [0109] 탄화수소-함유 물질로 오염될 수 있는 기재에 인접하여 배치된 일부 공지되어 있는 경화성 조성물에서, 경화성 조성물에 용해성인 오일 치환제가 첨가된다. 본 명세서에 사용되는 용어 "탄화수소-함유 물질"은 가공, 취급, 보관 또는 이들의 조합 동안 기재의 표면을 오염시킬 수 있는 다양한 물질을 말한다. 탄화수소-함유 물질의 예에는 광유, 지방, 건식 윤활유, 딥 드로잉 오일(deep drawing oil), 부식 방지제, 윤활제, 왁스 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 기재의 표면은 탄화수소-함유 물질에 더하여 다른 오염물질을 함유할 수 있다. 이론에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 오일 치환제는 기재의 표면으로부터 그리고 대량의 경화성 조성물 내로의 탄화수소-함유 물질의 전달을 용이하게 할 수 있다. 기재의 표면으로부터의 이러한 전달은 접착제 접합 강도의 향상을 야기할 수 있다. 충분한 접착제 접합 강도는 종종 열 경화 단계의 필요 없이, 수득될 수 있다.
- [0110] 놀랍게도, 본 명세서에 기재된 반응성 액체 개질제가 경화성 조성물에 포함되는 경우, 오일 치환제는 종종 필요하지 않다. 경화된 조성물과 기재 간의 우수한 접합 강도는 기재가 깨끗한지 탄화수소-함유 물질로 오염되는지와 관련 없이, 심지어 오일 치환제의 부재 하에서도 수득될 수 있다. 다시 말하면, 오일 치환제는 종종 경화성 조성물에 포함되지 않는다. 상이하게 기재하면, 경화성 조성물은 오일 치환제가 없거나 실질적으로 없을 수 있다(예를 들어, 경화성 조성물의 중량을 기준으로 0.01 중량% 미만, 0.02 중량% 미만, 0.05 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만).
- [0111] 일부 응용에서, 오일 치환제를 배제하는 것이 바람직할 수 있다. 비-반응성 오일 치환제가 사용된다면, 이러한 물질은 아마도 가소제로서 기능함으로써 경화된 시스템의 유리 전이 온도를 하락시킬 수 있을 것이다. 반응성 오일 치환제가 사용된다면, 이러한 물질은 종종 1작용성이다. 1작용성 물질의 첨가는 경화된 시스템의 가교결합 밀도를 감소시킬 수 있으며, 이는 아마도 유리 전이 온도를 낮출 수 있을 것이다. 더 낮은 유리 전이 온도는 더 높은 온도 및/또는 상승된 습도 조건에서 더 불량한 성능을 야기할 수 있다.
- [0112] 그러나, 다른 응용에서, 오일 치환제를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 다양한 제형은 전형적으로 적어도 일부의 오일 치환제의 첨가를 용인할 수 있다. 오일 치환제가 경화성 조성물에 첨가된다면, 이는 예폭시 수지 및 반응성 액체 개질제를 함유하는 경화성 조성물의 제1 부분에, 경화제를 함유하는 경화성 조성물의 제2 부분에, 또는 제1 부분 및 제2 부분 둘 모두에 첨가될 수 있다. 오일 치환제를 첨가하여, 경화된 조성물과, 반응성 액체 개질제로 효율적으로 처리될 수 있는 양을 초과하는 양의 탄화수소-함유 물질로 오염된 기재의 표면 사이의 접착력을 증진시킬 수 있다.
- [0113] 오일 치환제는 통상 실온에서 액체이다. 이들 제제는 전형적으로 기재의 표면에서 탄화수소-함유 물질을 파괴하거나 대체할 수 있으면서, 적용 동안 경화성 조성물 및 생성된 경화된 조성물 둘 모두와 여전히 혼화성이다. 적합한 오일 치환제는 종종 표면 장력이 탄화수소-함유 물질의 표면 장력보다 더 낮으며, 용해도 파라미터는 탄화수소-함유 물질의 용해도 파라미터와 유사하다.
- [0114] 오일 치환제는 통상 표면 장력이 센티미터당 최대 35 dyne(dyne/cm)이다. 예를 들어, 표면 장력은 최대 35 dyne/cm, 최대 32 dyne/cm, 최대 30 dyne/cm, 또는 최대 25 dyne/cm일 수 있다. 표면 장력은 종종 적어도 15 dyne/cm, 적어도 18 dyne/cm, 또는 적어도 20 dyne/cm이다. 예를 들어, 표면 장력은 15 내지 35 dyne/cm의 범위, 15 내지 32 dyne/cm의 범위, 15 내지 30 dyne/cm의 범위, 20 내지 35 dyne/cm의 범위, 20 내지 30 dyne/cm의 범위, 25 내지 35 dyne/cm의 범위, 또는 25 내지 30 dyne/cm의 범위일 수 있다. 표면 장력은 예를 들어, 문헌[J. Coll. and Inter. Sci., 141, 1-12 (1991)]에 에프.케이. 한센(F.K. Hansen) 등의 논설에서 구체화된 바와 같은 소위 펜던트 적하 시험(pendant drop test)(펜던트 적하 형상 분석 방법으로도 지칭됨)을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0115] 기재의 표면 상의 탄화수소-함유 물질이 알려져 있다면, 오일 치환제는 표면 장력이 탄화수소-함유 물질의 표면 장력보다 더 낮도록 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로, 오일 치환제는 표면 장력이 탄화수소-함유 물질의 표면 장력보다 적어도 2.5 dyne/cm 더 낮도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 오일 치환제의 표면 장력은 탄화수소-함유 물질의 표면 장력보다 적어도 4.0 dyne/cm 더 낮거나, 적어도 8.0 dyne/cm 더 낮거나, 또는 적어도 12.0 dyne/cm 더 낮을 수 있다.
- [0116] 많은 실시형태에서, 오일 치환제의 용해도 파라미터는 6 내지 12 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위이다. 예를 들어, 용해도 파라미터는 7 내지 12 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위, 8 내지 12 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위, 7 내지 10.5 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위, 7 내지 9 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위 또는 7.5 내지 9 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위일 수 있다. 용해도 파라미터는 예를 들어, 엘스비어(Elsevier)(Amsterdam, The Netherlands)에 의해 출판된 저서[Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions,

4th edition, pp. 200-225, 1990]에서 디.더블유. 반 크레벨렌(D.W. van Krevelen)에 의해 기재된 방법을 이용하여, ChemSW 인코포레이티드(ChemSW, Inc.)(Fairfield, CA)로부터 상표명 몰레큘러 모델링 프로(MOLECULAR MODELING PRO)로 구매할 수 있는 소프트웨어로 계산할 수 있다.

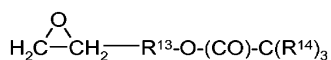
[0117] 실험적 방법을 사용하여, 특정 응용에 대한 적합한 오일 치환제를 확인할 수 있다. 예를 들어, 대략 20 내지 100 마이크로리터의 후보물질 오일 치환제를 탄화수소-함유 물질의 막으로 덮인 기재의 표면 상에 조심히 침착시킬 수 있다. 적합한 후보물질 오일 치환제는 전형적으로, 스프레딩되어, 탄화수소-함유 물질의 막의 과열을 야기할 것이다. 이론에 제한되는 것은 아니지만, 적합한 오일 치환제는 탄화수소-함유 물질을 적어도 부분적으로 용해시키고/시키거나 탄화수소-함유 물질 내로 적어도 부분적으로 확산되는 것으로 여겨진다. 적합한 오일 치환제의 액적은 탄화수소-함유 물질을 충격 영역의 외측으로 밀어내는 경향이 있다.

[0118] 실험적 방법이 상대적으로 신속하게 유력한 오일 치환제의 확인을 용이하게 할 수 있지만, 이러한 실험을 통과하는 모든 화합물이 다른 고려사항에 기초하여, 오일 치환제로서 성공적으로 사용될 수 있는 것은 아니다. 예를 들어, 일부 화합물은 막 과열을 야기할 수 있으나, 오일 치환제로서 효과적이기에는, 경화성 조성물 중에서 너무 휘발성이거나, 경화성 조성물과 적절하게 혼화되지 않는다.

[0119] 많은 상이한 부류의 화합물이 오일 치환제로서 적합할 수 있다. 적합한 유형의 화합물에는 종종 글리시딜 에스테르, 사이클릭 테르펜, 사이클릭 테르펜 옥사이드, 모노-에스테르, 다이-에스테르, 트라이-에스테르, 트라이알킬 포스페이트, 에폭시 알칸, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 알킬 에스테르, 알칸 및 알코올이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 오일 치환제는 전형적으로 글리시딜 에테르가 아니다.

[0120] 일부 오일 치환제는 화학식 X의 글리시딜 에스테르이다.

[0121] [화학식 X]

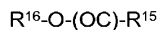


[0122]

[0123] 화학식 X에서, 기 R¹³은 탄소 원자수 1 내지 18, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌이다. 화학식 X의 일부 예시적인 화합물에서, 기 R¹³은 메틸렌이다. 기 R¹⁴는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬이다. 화학식 X의 예시적인 하나의 화합물은 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Columbus, OH)로부터 상표명 카르듀라(CARDURA) N10으로 구매할 수 있다. 이러한 오일 치환제는 탄소 원자수 10개의 고도로 분지화된 3차 카르복실산(네오테칸산)의 글리시딜 에스테르이다.

[0124] 일부 오일 치환제는 에스테르이다. 적합한 모노-에스테르는 화학식 XI의 것일 수 있다.

[0125] [화학식 XI]



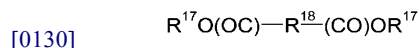
[0126]

[0127] 화학식 XI에서, 기 R¹⁶은 통상 탄소 원자수 1 내지 20개, 탄소 원자수 1 내지 18개, 탄소 원자수 1 내지 12개, 또는 탄소 원자수 1 내지 8개의 선형 또는 분지형 알킬이다. 기 R¹⁵는 알킬, 알켄-일(즉, 알켄-일은 알켄의 1가 라디칼이다), 아릴 또는 아릴알킬이다. R¹⁵에 대한 적합한 알킬 및 알켄-일기는 종종 탄소 원자수가 6 내지 20이거나, 탄소 원자수가 8 내지 20이거나, 탄소 원자수가 8 내지 18이거나, 또는 탄소 원자수가 8 내지 12이다. 알킬 및 알켄-일은 하이드록실기, 아미노기, 아릴기 또는 알킬아릴기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노기 치환기는 화학식 -N(R¹)₂의 것일 수 있으며, 여기서, R¹은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R¹, R¹⁵ 및 치환기에 대한 적합한 아릴기는 종종 탄소 원자수가 6 내지 12이다. 아릴기는 종종 페닐 또는 바이페닐이다. R¹에 대한 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 10, 탄소 원자수가 1 내지 6, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. R¹, R¹⁵ 및 치환기에 대한 적합한 아릴알킬기는 종종 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 부분, 및 탄소 원자수 6 내지 12의 아릴 부분, 예컨대 페닐 또는 바이페닐을 갖는다. 화학식 XI의 예시적인 오일 치환제에는 알킬 올레레이트, 예컨대 메틸 올

레에이트 및 알킬 벤조에이트, 예컨대 아이소데실 벤조에이트가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0128] 오일 치환제로서의 이용에 적합한 다이-에스테르는 화학식 (XII)의 것일 수 있다.

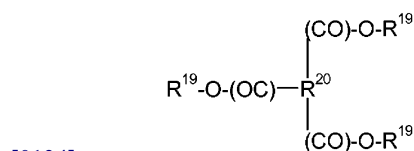
[0129] [화학식 XII]



[0131] 화학식 XII에서, 기 R^{17} 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 적어도 3, 예컨대 탄소 원자수 3 내지 20, 탄소 원자수 3 내지 18, 탄소 원자수 3 내지 12, 또는 탄소 원자수 3 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬이다. 기 R^{18} 은 알칸-다이일(즉, 알칸-다이일은 알칸의 2가 라디칼이며, 알킬렌으로 지칭할 수 있다), 헤테로알칸-다이일(즉, 헤테로알칸-다이일은 헤테로알칸의 2가 라디칼이며, 헤테로알켄으로 지칭할 수 있다) 또는 알켄-다이일(즉, 알켄-다이일은 알켄의 2가 라디칼이다)이다. 알칸-다이일, 헤테로알칸-다이일 및 알켄-다이일은 탄소 원자수가 적어도 2이며, 종종 탄소 원자수가 2 내지 20이거나, 탄소 원자수가 2 내지 16이거나, 탄소 원자수가 2 내지 12이거나, 또는 탄소 원자수가 2 내지 8이다. 헤테로알칸-다이일 내의 헤테로원자는 옥시, 티오 또는 -NH-일 수 있다. 알칸-다이일, 헤테로알칸-다이일 및 알켄-다이일은 하이드록실기, 아미노기, 아릴기 또는 알킬아릴기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노기 치환기는 화학식 $-N(R^1)_2$ 의 것이며, 여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R^1 및 치환기에 대한 적합한 아릴기는 종종 탄소 원자수가 6 내지 12이며, 예컨대 페닐 또는 바이페닐기이다. R^1 및 치환기에 대한 적합한 알킬아릴기는 종종 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 부분, 및 탄소 원자수 6 내지 12의 아릴 부분, 예컨대 페닐을 갖는다. R^1 에 대한 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 12, 탄소 원자수가 1 내지 8, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 화학식 XII의 예시적인 다이-에스테르에는 다이알킬 말레에이트, 예컨대 다이에틸헥실 말레에이트, 다이알킬 아디페이트, 예컨대 다이아이소부틸 아디페이트, 다이알킬 석시네이트, 예컨대 다이아이소부틸 석시네이트, 다이알킬 글루타레이트, 예컨대 다이아이소부틸 글루타레이트, 다이알킬 푸마레이트, 예컨대 다이부틸 푸마레이트 및 다이알킬 글루타메이트, 예컨대 다이부틸 글루타메이트가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0132] 오일 치환제로서의 이용에 적합한 트라이-에스테르는 화학식 XIII의 것일 수 있다.

[0133] [화학식 XIII]

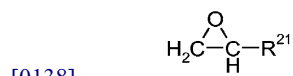


[0135] 화학식 XIII에서, R^{19} 기는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 적어도 3, 예컨대 탄소 원자수 3 내지 20, 탄소 원자수 3 내지 18, 탄소 원자수 3 내지 12, 또는 탄소 원자수 3 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬이다. 기 R^{20} 은 알칸-트라이일(즉, 알칸-트라이일은 알칸의 3가 라디칼이다), 헤테로알칸-트라이일(즉, 헤테로알칸-트라이일은 헤테로알칸의 3가 라디칼이다), 또는 알켄-트라이일(즉, 알켄-트라이일은 알켄의 3가 라디칼이다)이다. 알칸-트라이일, 헤테로알칸-트라이일 및 알켄-트라이일은 탄소 원자수가 적어도 2이며, 종종 탄소 원자수가 2 내지 20이거나, 탄소 원자수가 2 내지 16이거나, 탄소 원자수가 2 내지 12이거나, 또는 탄소 원자수가 2 내지 8이다. 헤테로알칸-다이일 내의 헤테로원자는 옥시, 티오 또는 -NH-일 수 있다. 알칸-트라이일, 헤테로알칸-트라이일 및 알켄-트라이일은 하이드록실기, 아미노기, 아릴기 또는 알킬아릴기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노기 치환기는 화학식 $-N(R^1)_2$ 의 것이며, 여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R^1 및 치환기에 대한 적합한 아릴기는 종종 탄소 원자수가 6 내지 12이며, 예컨대 페닐 또는 바이페닐기이다. R^1 및 치환기에 대한 적합한 알킬아릴기는 종종 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 부분 및 탄소 원자수 6 내지 12의 아릴 부분, 예컨대 페닐 또는 바이페닐을 갖는다. R^1 에 대한 적합한 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 12이거나, 탄소 원자수가 1 내지 8이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 화학식 XIII의 예시적인 화합물에는 트라이알킬 시트레이트, 예컨대 트라이부틸 시트레이트가 포함

되나 이에 한정되지 않는다.

[0136] 오일 치환제는 화학식 XIV의 에폭시 알칸 또는 에폭시 퍼플루오르알칸으로부터 선택될 수 있다.

[0137] [화학식 XIV]



[0139] 화학식 XIV에서, 기 R^{21} 은 알킬 또는 퍼플루오로알킬이다. 알킬 또는 퍼플루오로알킬기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬 또는 퍼플루오로알킬기는 종종 탄소 원자수가 적어도 3이며, 예컨대, 탄소 원자수가 3 내지 20이거나, 탄소 원자수가 4 내지 20이거나, 탄소 원자수가 4 내지 18이거나, 탄소 원자수가 4 내지 12이거나, 또는 탄소 원자수가 4 내지 8이다. 화학식 XIV의 예시적인 화합물에는 1H, 1H, 2H-퍼플루오로 (1,2-에폭시)헥산, 3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시데칸 및 1,2-에폭시사이클로펜탄이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0140] 오일 치환제로서 사용하기에 적합한 사이클릭 테르펜에는 리모넨, 알파-피넨, 베타-피넨, 1,8-시네올 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 적합한 사이클릭 테르펜 옥사이드에는 리모넨 옥사이드 및 알파-피넨 옥사이드가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0141] 오일 치환제로서 사용하기에 적합한 트라이알킬 포스페이트는 종종 탄소 원자수 2 내지 10의 알킬기를 갖는다. 일부 예시적인 트라이알킬 포스페이트에는 트라이프로필 포스페이트, 트라이에틸포스페이트 및 트라이부틸 포스페이트가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0142] 오일 치환제로서 사용될 수 있는 알킬 메타크릴레이트는 종종 탄소 원자수 적어도 4, 탄소 원자수 적어도 6, 또는 탄소 원자수 적어도 8의 알킬기를 포함한다. 예를 들어, 알킬기는 탄소 원자수가 6 내지 20이거나, 탄소 원자수가 6 내지 18이거나, 탄소 원자수가 6 내지 12이거나, 또는 탄소 원자수가 6 내지 10일 수 있다. 알킬 메타크릴레이트 내의 알킬은 환형, 선형, 분지형 또는 이들의 조합일 수 있다. 예에는 아이소데실 메타크릴레이트 및 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트가 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0143] 오일 치환제로서 사용하기에 적합한 비닐 알킬 에스테르는 종종 탄소 원자수가 적어도 2이거나, 탄소 원자수가 적어도 4이거나, 또는 탄소 원자수가 적어도 6인 알킬기를 갖는다. 예를 들어, 알킬기는 탄소 원자수가 2 내지 20이거나, 탄소 원자수가 4 내지 20이거나, 탄소 원자수가 4 내지 18이거나, 탄소 원자수가 4 내지 12이거나, 또는 탄소 원자수가 4 내지 8일 수 있다. 비닐 알킬 에스테르 내의 알킬은 환형, 선형, 분지형 또는 이들의 조합일 수 있다. 예에는 베오바(VEOVA) 10, 탄소 원자수 10의 고도로 분지화된 카르복실산의 비닐 에스테르가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 베오바 10은 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Columbus, OH)의 상표명이다.

[0144] 오일 치환제로서 사용될 수 있는 알킬 트라이알콕시실란 화합물은 종종 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 2 내지 10, 또는 탄소 원자수 2 내지 6의 알킬기를 포함한다. 알킬기는 1차 아미노기와 같은 아미노기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알콕시기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 탄소 원자수가 1 내지 4이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 3이다. 예에는 3-아미노프로필트라이에톡시실란이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0145] 오일 치환제로서 사용될 수 있는 알칸은 종종 적어도 6개의 탄소 원자를 함유한다. 예를 들어, 알칸은 탄소 원자수가 적어도 8이거나, 탄소 원자수가 적어도 10이거나, 또는 탄소 원자수가 적어도 12일 수 있다. 예에는 n-헵탄, n-데칸, n-운데칸 및 n-도데칸이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0146] 오일 치환제로서 사용될 수 있는 알코올은 종종 적어도 6개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자 또는 적어도 12개의 탄소 원자를 함유한다. 예에는 1-옥탄올, 2-옥탄올 및 1-데칸올이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0147] 표 1은 예시적인 오일 치환제에 대한 표면 장력 값 및 용해도 파라미터 값을 포함한다.

[0148] [표 1]

다양한 오일 치환제의 특징

오일 치환제	표면 장력 (dyne/cm)	용해도 파라미터 (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
1H,1H,2H-퍼플루오로(1,2-에폭시)헥산	15.6	9.43
3-[2-(퍼플루오로헥실)에폭시]1,2-에폭시프로판	18.3	9.17
3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄	21.4	8.11
1,2-에폭시옥탄	23.2	8.12
1,2-에폭시헥산	23.9	8.31
1,2-에폭시부탄	24.3	8.31
1,2-에폭시도데칸	25.1	8.08
1,2,7,8-다이에폭시옥탄	26.6	9.07
1,2-에폭시데칸	27.8	8.10
1,2-에폭시사이클로헥탄	30.4	9.13
사이클로헥센 옥사이드	31.6	8.93
n-데칸	22.7	7.41
n-헵탄	20.3	7.19
1-옥탄올	25.2	9.66
2-옥탄올	26.5	9.57
3-아미노프로필트라이에폭시실란	23.5	9.37
베오바 10	23.8	8.42
α-피넨	26.3	8.06
β-피넨	27.8	8.33
리모넨	26.9	8.02
1,8-시네올	29.3	8.65
β-피넨 옥사이드	30.2	9.00
리모넨 옥사이드	31.4	8.80
α-피넨 옥사이드	31.4	8.89
메틸 올레이트	29.0	8.19
아이소데실 벤조에이트	29.6	9.19
다이메틸 아디페이트	31.2	9.58
다이부틸 말레이트	27.6	9.08
다이부틸 푸마레이트	28.7	9.08

[0149]

오일 치환제	표면 장력 (dyne/cm)	용해도 파라미터 (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
다이에틸헥실 말레이트	25.6	8.60
트라이에틸 시트레이트	32.1	11.10
트라이부틸 시트레이트	26.9	10.24
트라이부틸 포스페이트	26.9	9.17
카드류라 N-10	28.9	8.84
3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트	26.7	8.10
1,3-비스(글리시톡시프로필)-테트라메틸다이실록산	30.4	8.63
2,(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸 트라이메톡시실란	31.2	8.70

[0150]

[0151] 오일 치환제가 첨가된다면, 경화성 조성물은 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 0.1 중량%의 오일 치환제를 함유한다. 양은 종종 적어도 0.2 중량%, 적어도 0.5 중량% 또는 적어도 1 중량%이다. 경화성 조성물은 최대 25 중량%, 최대 20 중량%, 최대 15 중량%, 또는 최대 10 중량%의 오일 치환제를 포함할 수 있다. 많은 실시형태에서, 오일 치환제는 0.1 내지 25 중량% 범위, 0.5 내지 20 중량% 범위, 1 내지 20 중량% 범위, 1

내지 10 중량% 범위, 2 내지 10 중량% 범위 또는 1 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0152] 다른 임의의 구성성분, 예컨대 필러(filler)가 경화성 조성물에 첨가될 수 있다. 필러는 경화성 조성물의 제1 부분, 경화성 조성물의 제2 부분, 또는 경화성 조성물의 제1 부분 및 제2 부분 둘 모두에 첨가될 수 있다. 필러는 종종 접착력을 증진시키거나, 내식성을 향상시키거나, 유동학적 특성을 조절하거나, 경화 동안의 수축을 감소시키거나, 경화를 촉진시키거나, 오염물질을 흡수하거나, 내열성을 향상시키거나 또는 이들의 조합을 위해 첨가된다. 필러는 무기 물질, 유기 물질, 또는 무기 및 유기 물질 둘 모두를 함유하는 혼성 물질일 수 있다. 필러는 임의의 적합한 크기와 형상을 가질 수 있다. 일부 필러는 구형, 타원형 또는 판(platelet)형을 갖는 입자 형태이다. 다른 필러는 섬유 형태이다.

[0153] 일부 필러는 무기 섬유, 예컨대 섬유 유리(예컨대, 글래스 울(glass wool) 및 글래스 필라멘트(glass filament)), 미네랄 울(mineral wool)(예컨대, 락 울(rock wool) 및 슬래그 울(slag wool)) 및 내화 세라믹 섬유이다. 일부 예시적인 무기 섬유에는 SiO_2 , Al_2O_3 또는 이들의 조합의 혼합물이 포함된다. 무기 섬유는 CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , 기타 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 무기 섬유는 라피너스 피브레즈 비브이(Lapinus Fibres BV)(Roermond, The Netherlands)로부터 상표명 코트포스(COATFORCE)(예컨대, 코트포스 CF50 및 코트포스 CF10)로 구매할 수 있다. 다른 예시적인 무기 섬유는 규회석(즉, 규산칼슘)으로부터 제조될 수 있다.

[0154] 다른 필러는 유기 섬유, 예컨대 아라미드 섬유 및 폴리올레핀 섬유, 예컨대 폴리에틸렌 섬유이다. 이들 유기 섬유는 이들의 소수성 또는 친수성 특징을 변경시키기 위해 처리되거나 처리되지 않을 수 있다. 예를 들어, 일부 유기 섬유는 이들을 소수성으로 만들거나 이들의 소수성을 증가시키기 위해 특수 처리된다. 섬유는 피브릴화될 수 있다. 예시적인 폴리올레핀 섬유에는 고밀도 폴리에틸렌 섬유, 예컨대 이피 미네랄즈(EP Minerals)(Reno, NV)로부터 상표명 실로티스(SYLOTHIX)(예컨대, 실로티스 52 및 실로티스 53)로 구매가능한 것들, 이피 미네랄즈로부터 상표명 아브로티스(ABROTHIX)(예컨대, 아브로티스 PE100)로 구매가능한 것들, 미니파이버즈 인코포레이티드(MiniFIBERS, Inc.)(Johnson City, TN)로부터 상표명 쇼트 스테프(SHORT STUFF)(예컨대, 쇼트 스테프 ESS2F 및 쇼트 스테프 ESS5F)로 구매가능한 것들 및 인헨스/플루오로-실, 리미티드(Inhance/Fluoro-Seal, Limited)(Houston, TX)로부터 상표명 인헨스(INHANCE)(예컨대, 인헨스 PEF)로 구매가능한 것들이 포함된다. 예시적인 아라미드 섬유는 인헨스/플루오로-실, 리미티드(Houston, TX)로부터 상표명 인헨스(예컨대, 인헨스 KF)로 구매가능하다.

[0155] 다른 적합한 필러에는 실리카-겔, 규산칼슘, 질산칼슘, 인산칼슘, 몰리브덴산칼슘, 탄산칼슘, 수산화칼슘, 건식 실리카(fumed silica), 점토, 예컨대 벤토나이트, 유기-점토, 알루미늄 3수화물, 유리 미소구체(glass microsphere), 유리 중공 미소구체, 폴리머 미소구체 및 중공 폴리머 미소구체가 포함된다. 필러는 또한 안료, 예컨대 산화 제2철, 벽돌 가루, 카본 블랙(carbon black), 산화티탄 등일 수 있다. 이들 필러 중 임의의 것은 이들을 경화성 또는 경화된 조성물과 더 혼화되게 하기 위해 표면 개질될 수 있다.

[0156] 예시적인 필러에는 더블유.알. 그레이스(W.R. Grace)(Columbia, MD)로부터 상표명 실텍스(SHIELDEX)(예컨대, 실텍스 AC5)로 구매가능한 합성 무정형 실리카 및 수산화칼슘의 혼합물, 캐보트 게엠베하(Cabot GmbH)(Hanau, Germany)로부터 상표명 캡-오-실(CAB-O-SIL)(예컨대, 캡-오-실 TS 720)로 입수할 수 있는 소수성 표면을 준비하기 위해 폴리다이메틸실록산으로 처리된 건식 실리카, 데구사(Degussa)(Düsseldorf, Germany)로부터 상표명 아에로실(AEROSIL)(예를 들어, 아에로실 VP-R-2935)로 입수할 수 있는 소수성 건식 실리카, CVP S.A.(France)로부터 글래스 비드(glass bead) IV형(250 내지 300 마이크로미터) 및 나발텍 게엠베하(Nabaltec GmbH)(Schwandorf, Germany)로부터 상표명 아피랄(APYRAL) 24ES2로 입수할 수 있는 에폭시실란-작용화된(2 중량%) 알루미늄 3수화물이 포함된다.

[0157] 일부 실시형태에서, 오일 흡수 특징을 갖는 필러(즉, 오일 흡수 필러)가 경화성 조성물에 포함된다. 이들 필러는 천연적으로 오일을 흡수할 수 있거나, 특별히 그들은 오일을 흡수할 수 있게 처리될 수 있다. 이론에 제한되는 것은 아니지만, 이들 필러가 기재의 표면에서 적어도 일부의 탄화수소-함유 물질을 흡수하여, 접착제 접합을 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 놀랍게도, 이들 오일 흡수 필러의 부재 하에서 경화성 조성물에 대하여 우수한 접착력을 얻을 수 있다. 다시 말하면, 경화성 조성물의 일부 실시형태에서, 오일 흡수 필러가 첨가되지 않는다. 상이하게 기재하면, 경화성 조성물은 오일 흡수 필러가 없거나, 오일 흡수 필러가 실질적으로 없을 수 있다(예를 들어, 경화성 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만, 0.05 중량% 미만, 0.02 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만).

- [0158] 그러나, 경화성 조성물은 전형적으로 적어도 일부의 오일 흡수 필러의 존재를 용인할 수 있다. 오일 흡수 필러는 첨가된다면, 전형적으로 경화성 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 양으로 존재한다. 더 많은 양의 오일 흡수 필러가 첨가된다면, 접착성, 예컨대 t-박리 강도 및 응집 강도는 종종 감소된다. 오일 흡수 필러의 양은 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 8 중량% 이하, 5 중량% 이하 또는 3 중량% 이하이다. 많은 실시형태에서, 경화성 조성물은 0.1 내지 8 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3 중량% 또는 0.1 내지 2 중량%의 오일 흡수 필러를 포함한다.
- [0159] 경화성 조성물은 오일을 흡수하지 않는 임의의 적절한 양의 필러를 함유할 수 있다. 많은 실시형태에서, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 50 중량%의 비-오일 흡수 필러를 함유한다. 예를 들어, 상기 양은 0.5 내지 50 중량% 범위, 1 내지 40 중량% 범위, 1 내지 30 중량% 범위, 1 내지 20 중량% 범위, 1 내지 10 중량% 범위, 5 내지 30 중량% 범위, 또는 5 내지 20 중량% 범위일 수 있다.
- [0160] 경화성 조성물은 임의의 수의 다른 임의의 구성성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 임의의 접착 촉진제(adhesion promoter)가 첨가될 수 있다. 예시적인 접착 촉진제에는 다양한 실란 화합물이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 접착 촉진제에 적합한 일부 실란 화합물은 경화성 조성물 중의 하나 이상의 구성성분과 반응할 수 있는 아미노기 또는 글리시딜기를 갖는다. 이러한 하나의 실란 화합물은 다우 코닝(Dow Corning)(Midland, MI)으로부터 상표명 실란 Z6040으로 상업적으로 입수할 수 있는 글리시독시프로필트라이메톡시실란이다. 다른 예시적인 접착 촉진제에는 다양한 킬레이트제(chelating agent), 예컨대 미국 특허 제6,632,872호(펠레리트(Pellerite) 등)에 기재된 것들 및 다양한 킬레이트-개질된 에폭시 수지, 예컨대 아데카 코포레이션(Adeka Corporation)(Tokyo, Japan)으로부터 상표명 EP-49-10N 및 EP-49-20으로 입수할 수 있는 것들이 포함된다.
- [0161] 용매가 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 용매는 전형적으로, 경화성 조성물과 혼화성인 것으로 선택된다. 용매는 경화성 조성물의 제1 부분 또는 제2 부분 중 어느 하나의 점도를 낮추기 위해 첨가되거나, 경화성 조성물에 포함되는 다양한 구성성분 중 하나와 함께 첨가될 수 있다. 용매의 양은 전형적으로 최소화되며, 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 미만이다. 용매는 종종 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 12 중량% 미만, 10 중량% 미만, 8 중량% 미만, 6 중량% 미만, 4 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만이다. 적합한 유기 용매에는 경화성 접착제 조성물에서 용해성이며, 경화 동안 또는 그 후에 경화된 조성물을 형성하기 위하여 제거될 수 있는 것들이 포함된다. 예시적인 유기 용매에는 톨루엔, 아세톤, 다양한 알코올 및 자일렌이 포함되나 이에 한정되지 않는다.
- [0162] 경화성 조성물은 전형적으로, 제1 부분 및 제2 부분의 형태이다. 제1 부분은 전형적으로, 에폭시 수지, 반응성 액체 개질제에 더하여, 에폭시 수지 또는 반응성 액체 개질제 중 어느 하나와 반응하지 않는 다른 구성성분을 포함한다. 제2 부분은 전형적으로, 경화제에 더하여, 전형적으로 경화제와 반응하지 않는 임의의 다른 구성성분을 포함한다. 강인화제는 제1 부분 또는 제2 부분 중 어느 하나에 첨가될 수 있다. 각 부분 중의 구성성분은 전형적으로 그 부분에서의 반응성을 최소화하기 위해 선택된다.
- [0163] 대안적으로, 경화성 조성물은 추가의 구성성분을 함유할 수 있거나 경화성 조성물의 구성성분을 추가로 분리할 수 있는 제3 부분과 같은 추가의 부분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지는 제1 부분에 존재할 수 있고, 경화제는 제2 부분에 존재할 수 있으며, 반응성 액체 개질제는 제3 부분에 존재할 수 있다. 강인화제, 임의의 선택적인 오일 치환제 및 임의의 선택적인 필러는 각각 독립적으로 제1 부분, 제2 부분 또는 제3 부분 중 임의의 것에 존재할 수 있다.
- [0164] 경화성 조성물의 다양한 부분을 함께 혼합하여, 경화된 조성물을 형성한다. 이들 부분은 전형적으로, 경화성 조성물의 이용 직전에 함께 혼합한다. 혼합물 내에 포함되는 각 부분의 양은 원하는 몰비의 옥시란기 대 아민 수소 원자 및 원하는 몰비의 반응성 액체 개질제 대 아민 수소 원자를 제공하도록 선택될 수 있다.
- [0165] 경화성 조성물은 실온에서 경화되거나, 실온에 이어서 고온(예컨대, 100℃ 초과, 120℃ 초과, 또는 150℃ 초과)에서 경화되거나, 또는 고온에서 경화될 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화성 조성물은 실온에서 적어도 3 시간, 적어도 6시간, 적어도 12시간, 적어도 18시간, 적어도 24시간, 적어도 48시간 또는 적어도 72시간 동안 경화될 수 있다. 다른 실시형태에서, 경화성 조성물은 임의의 적합한 기간 동안 실온에서 경화된 후에 고온, 예컨대 180℃에서 최대 10분, 최대 20분, 최대 30분, 최대 60분, 최대 120분 또는 심지어 120분보다 더 긴 시간 동안 추가로 경화될 수 있다.
- [0166] 경화된 조성물은 단기간의 열 경화 후에, 원하는 응집 강도에 도달할 수 있다. 응집 강도가 종종 동일하거나 상이한 조건 하에서의 추가의 경화 시에 증가할 수 있기 때문에, 이러한 경화의 종류는 본 명세서에서 부분 경

화로 지칭된다. 원칙적으로, 부분 경화는 임의의 종류의 가열을 사용하여 실시될 수 있다. 일부 실시형태에서, 부분 경화를 위해 유도 경화(induction curing)(예를 들어, 점 유도 경화(spot induction curing) 또는 고리 유도 경화(ring induction curing))를 사용할 수 있다. 유도 경화는 교류가 통과되는 유도 코일을 경화된 조성물에 인접하여 배치하여 전도성 물질에서 열을 발생시키기 위해 전력을 사용하는 비접촉식 가열법이다. 작동 코일에서의 교류는 공작물(work piece)에 순환 전류를 생성하는 전자기장을 형성한다. 이러한 순환 전류는 물질의 저항성에 대항하여 흘러 열을 발생시킨다. 유도 경화 설비는 예를 들어 아이에프에프-게엠베하(IFF-GmbH)(Ismaning, Germany)로부터의 EWS로 상업적으로 취득될 수 있다. 유도 경화는 예를 들어, 최대 120초, 최대 90초, 최대 60초, 최대 45초, 또는 최대 30초의 노출 시간과 함께, 80℃ 내지 180℃ 범위의 온도에서 발생할 수 있다. 추가의 실시형태에서, 경화성 조성물은 유도 경화에 이어서, 실온, 고온 또는 이들 둘 모두에서 추가의 경화를 겪을 수 있다.

- [0167] 경화된 조성물은 종종 하나 이상의 기재와 강력한 접합을 형성한다. 중첩(overlap) 전단 시험에서 시험하는 경우에 높은 전단 값에서 접합의 응집이 파괴된다면, 그리고, T-박리 시험에서 시험하는 경우에 높은 T-박리 강도 값이 취득된다면, 접합은 전형적으로 강력한 것으로 간주된다. 접합은 하기의 3가지 상이한 모드로 파괴될 수 있다: (1) 접착제가 응집 파괴 모드에서 갈라져서 금속 표면 양자 모두에 접착된 접착제의 부분들을 남김; (2) 접착제가 접착 파괴 모드에서 어느 한 쪽의 금속 표면으로부터 떨어짐; 또는 (3) 접착 파괴 및 응집 파괴의 조합(즉, 혼합 파괴 모드).
- [0168] 경화된 조성물은 전형적으로 깨끗한 금속 표면 및 탄화수소-함유 물질, 예컨대 다양한 오일 및 윤활유로 오염된 금속 표면에 접착될 수 있다. 경화된 조성물은 종종 본 명세서에 기재된 방법을 사용하여 중첩 전단 강도로 측정시 적어도 17.2 MPa(2500 psi)의 응집 강도를 갖는다. 예를 들어, 중첩 전단 강도는 적어도 20.7 MPa(3000 psi), 적어도 22.1 MPa(3200 psi) 또는 적어도 24.1 MPa(3500 psi)일 수 있다.
- [0169] 경화된 조성물을 사용하여, 결합될 2개의 부분 사이(즉, 2개의 기재의 2개 표면 사이)에 경화성 조성물을 적용하고, 접착제를 경화시켜 접합된 체결부(joint)를 형성함으로써, 용접 또는 기계식 체결구를 보완하거나 또는 이를 완전히 제거할 수 있다. 대안적으로, 경화된 조성물을 사용하여 기재 상에 폴리머 코팅을 제공할 수 있다. 본 발명의 접착제가 적용될 수 있는 적합한 기재에는 금속(예를 들어, 강, 철, 구리, 알루미늄 또는 이들의 합금), 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리, 에폭시 섬유 복합재, 목재 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시형태에서, 기재 중 적어도 하나는 금속이다. 다른 실시형태에서, 기재의 둘 모두는 금속이다.
- [0170] 기재의 표면은 경화성 조성물의 적용 전에 세정될 수 있다. 그러나, 경화성 조성물은 또한 표면에 탄화수소-함유 물질을 갖는 기재에 적용되는 경우의 응용에 유용하다. 특히, 경화성 조성물은 다양한 오일 및 윤활유, 예컨대 압연유(mill oil), 절삭유(cutting fluid) 및 드로우 오일(draw oil)로 오염된 강 표면에 적용될 수 있다.
- [0171] 경화성 조성물은 액체, 페이스트, 스프레이(spray) 또는 가열 시에 액화될 수 있는 고체로 적용될 수 있다. 상기 응용은 연속적인 비드(bead)로서, 또는 도트(dot), 스트라이프(stripe), 사선(diagonal) 또는 유용한 접합의 형성을 야기할 임의의 다른 기하학적 형태로서의 응용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화성 조성물은 액체 또는 페이스트 형태이다.
- [0172] 접착제로 사용되는 경우, 경화된 조성물은 용접 또는 기계식 체결구에 의해 보강될 수 있다. 용접은 점 용접으로서, 연속 시임(seam) 용접으로서, 또는 접착제 조성물과 상호작용하여 기계적으로 견실한 체결부를 형성할 수 있는 임의의 다른 용접 기술로서 일어날 수 있다.
- [0173] 경화된 조성물은 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 이들은 선박 운송수단, 항공 운송수단, 또는 자동차 및 모터바이크와 같은 차량 운송수단의 조립체와 같은 운송수단 조립체에 있어서 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 경화된 조성물은 헴-플랜지(hem-flange) 접착제로서 또는 보디 프레임(body frame) 구조로 사용될 수 있다. 경화된 조성물은 또한 건축 상의 응용에서 구조용 접착제로서, 또는 다양한 가정 및 산업의 기지에서 구조용 접착제로서 사용될 수 있다.
- [0174] 다른 태양에서, 복합 물품의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 2액형 경화성 조성물을 기재에 적용하고, 2액형 경화성 접착제를 기재와 접촉하고 있는 동안 경화시켜, 복합 물품을 형성하는 것을 포함한다. 얻은 경화된 조성물은 기재에 대한 폴리머 코팅으로 기능할 수 있다.
- [0175] 또다른 태양에서, 기재들 사이에 접합 체결부를 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 2액형 경화성 조성물을 2개 이상의 기재 중 적어도 1개의 표면에 적용하고, 기재를 체결시켜 2액형 경화성 조성물이 2개 이상의 기

재 사이에 개재되게 하고, 경화성 조성물을 경화시켜, 2개 이상의 기재 사이에 접합 체결부를 형성하는 것을 포함한다. 경화된 조성물은 예를 들어, 금속을 금속에, 금속을 탄소 섬유에, 탄소 섬유를 탄소 섬유에, 금속을 유리에, 또는 탄소 섬유를 유리에 접합시키기 위해 사용될 수 있다.

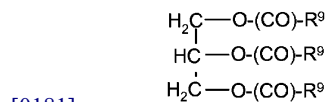
[0176] 경화성 조성물, 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 포함하는 물품인 다양한 항목이 제공된다.

[0177] 항목 1은 제1 부분 및 제2 부분을 갖는 경화성 조성물이다. 경화성 조성물은 a) 에폭시 수지 - 여기서, 에폭시 수지는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에 존재한다 - ; b) 화학식 $\text{-NR}^1\text{H}$ (여기서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제 - 여기서, 경화제는 경화성 조성물의 제2 부분에 존재한다 - ; c) 강인화제 - 여기서, 강인화제는 경화성 조성물의 제1 부분, 제2 부분 또는 제1 부분과 제2 부분 둘 모두에 존재한다 - ; 및 d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하는 반응성 액체 개질제를 포함한다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하며, 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0178] 항목 2는 폴리올이 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하는 항목 1의 경화성 조성물이다.

[0179] 항목 3은 폴리올이 화학식 VIII의 것인 항목 1 또는 항목 2의 경화성 조성물이다:

[0180] [화학식 VIII]



[0182] 화학식 VIII에서, R^9 는 각각 포화되거나 불포화된, 탄소 원자수 적어도 8의 지방족 기이며; R^9 기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 하이드록실기를 갖고, R^9 기는 각각 적어도 하나의 알콕시기로 임의로 치환된다.

[0183] 항목 4는 폴리올이 피마자유인 항목 1 내지 항목 3 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0184] 항목 5는 폴리올이 대두유, 아마인유, 평지씨유, 카놀라유, 팜유, 땅콩유 또는 그들의 혼합물로부터 제조되는 항목 1 내지 항목 3 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0185] 항목 6은 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 내지 90 중량%의 에폭시 수지, 3 내지 30 중량%의 경화제, 3 내지 20 중량%의 반응성 액체 개질제 및 5 내지 55 중량%의 강인화제를 포함하는 항목 1 내지 항목 5 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0186] 항목 7은 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0187] 항목 8은 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0188] 항목 9는 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없고, 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0189] 항목 10은 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 25 중량%의 오일 치환제를 추가로 포함하는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0190] 항목 11은 경화성 조성물이 0.1 내지 8 중량%의 오일 흡수 필러를 추가로 포함하는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0191] 항목 12는 경화성 조성물이 0.5 내지 50 중량%의 필러 - 오일을 흡수하지 않는 - 를 추가로 포함하는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0192] 항목 13은 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 8 중량%의 오일 흡수 필러 및 0.1 내지 25 중량%의 오일 치환제를 추가로 포함하는 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0193] 항목 14는 아세토아세테이트 에스테르가 (i) 알킬 아세토아세테이트 및 (ii) 폴리올의 반응 생성물을 포함하는

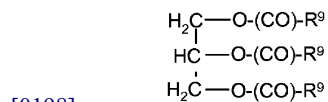
항목 1 내지 항목 13 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0194] 항목 15는 a) 에폭시 수지; b) 화학식 $-NR^1H$ (여기서 R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제; 및 c) 강인화제; 및 d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하는 반응성 액체 개질제를 포함하는 경화된 조성물이다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하며, 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0195] 항목 16은 폴리올이 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하는 항목 15의 경화된 조성물이다.

[0196] 항목 17은 폴리올이 화학식 VIII의 것인 항목 15 또는 항목 16의 경화된 조성물이다:

[0197] [화학식 VIII]



[0198]

[0199] 화학식 VIII에서, R^9 는 각각 포화되거나 불포화된, 탄소 원자수 적어도 8의 지방족 기이며; R^9 기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 하이드록실기를 갖고, R^9 기는 각각 적어도 하나의 알콕시기로 임의로 치환된다.

[0200] 항목 18은 폴리올이 피마자유인 항목 15 내지 항목 17 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0201] 항목 19는 폴리올이 대두유, 해바라기유, 아마인유, 평지씨유, 카놀라유, 팜유, 땅콩유 또는 그들의 혼합물로부터 제조되는 항목 15 내지 항목 17 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0202] 항목 20은 경화된 조성물이 접착제인 항목 15 내지 항목 19 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0203] 항목 21은 경화된 조성물이 폴리머 코팅인 항목 15 내지 항목 19 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0204] 항목 22는 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없는 항목 15 내지 항목 21 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0205] 항목 23은 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 15 내지 항목 21 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

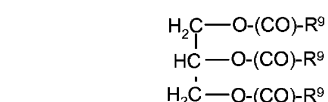
[0206] 항목 24는 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없고, 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 15 내지 항목 21 중 어느 한 항목의 경화된 조성물이다.

[0207] 항목 25는 제1 기재 및 제1 기재에 인접하여 배치된 경화된 조성물을 포함하는 물품이다. 경화된 조성물은 a) 에폭시 수지; b) 화학식 $-NR^1H$ (여기서 R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택된다)의 적어도 2개의 기를 갖는 경화제; c) 강인화제; 및 d) 경화성 조성물의 제1 부분에 존재하는 반응성 액체 개질제를 함유하는 경화성 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 반응성 액체 개질제는 식물성 오일이거나, 식물성 오일로부터 제조되거나, 또는 그들의 혼합물인 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르를 포함하며, 아세토아세테이트 에스테르는 적어도 2개의 아세토아세톡시기를 갖는다.

[0208] 항목 26은 폴리올이 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 트라이글리세리드를 포함하는 항목 25의 물품이다.

[0209] 항목 27은 폴리올이 화학식 VIII의 것인 항목 25 또는 항목 26의 물품이다:

[0210] [화학식 VIII]



[0211]

[0212] 화학식 VIII에서, R^9 는 각각 포화되거나 불포화된, 탄소 원자수 적어도 8의 지방족 기이며; R^9 기 중 적어도 2개

는 적어도 하나의 하이드록실기를 갖고, R^9 기는 각각 적어도 하나의 알콕시기로 임의로 치환된다.

- [0213] 항목 28은 폴리에틸렌 피마자유인 항목 25 내지 항목 27 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0214] 항목 29는 폴리에틸렌 대두유, 해바라기유, 아몬드유, 평지씨유, 카놀라유, 팜유, 땅콩유 또는 그들의 혼합물로부터 제조되는 항목 25 내지 항목 27 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0215] 항목 30은 경화된 조성물이 폴리머 코팅인 항목 25 내지 항목 29 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0216] 항목 31은 제2 기재를 추가로 포함하며, 경화된 조성물이 제1 기재와 제2 기재 사이의 위치인 항목 25 내지 항목 29 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0217] 항목 32는 경화된 조성물이 접착제 조성물인 항목 31의 물품이다.
- [0218] 항목 33은 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없는 항목 25 내지 항목 32 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0219] 항목 34는 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 25 내지 항목 32 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0220] 항목 35는 경화성 조성물에 오일 치환 화합물이 없거나, 오일 치환 화합물이 실질적으로 없고, 경화성 조성물에 오일 흡수 필러가 없거나 오일 흡수 필러가 실질적으로 없는 항목 25 내지 항목 32 중 어느 한 항목의 물품이다.
- [0221] 실시예
- [0222] 이들 실시예에서 상술되는 특정 재료 및 그 양과, 기타 조건 및 상세 사항은 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예는 단지 예시의 목적만이며 첨부된 특허청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0223] 달리 표시되지 않으면, 사용된 용어 및 기타 시약은 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)(Milwaukee, WI)로부터 획득하였다.

[0224] [표 2]

재료의 용어 해설	
물질	설명
안카민 K54	에어 프로덕츠(Allentown, PA)로부터 구매할 수 있는 2,4,6-트리스(다이메틸아미노메틸 페놀)에 대한 상표명. 이러한 재료는 2 차 경화제로 사용하였다.
아피탈 24ES2	나발텍 게엠베하(Schwandorf, Germany)로부터 입수가능한 에폭시실란-작용화된(2 w/w%) 알루미늄 3 수화물의 상표명. 이러한 필러 재료는 난연제로서, 그리고, 경화된 접착제 조성물의 내열성을 증가시키기 위해 첨가하였다.
벤조플렉스(BENZOFLEX) 131	제노비크 스페셜티스(Genovique Specialties)(Rosemount, IL)에 의해 제공되는 공업용 아이소테실 벤조에이트.
BIOH2100	카길(Cargill)(Minneapolis, MN)로부터 입수할 수 있는 대두유계 폴리올에 대한 상표명. 이 재료는 공급처로부터 수령된 바와 같은 폴리올이다.
캡-오-실 TS720	폴리다이메틸실록산으로 표면 개질된 건식 실리카에 대한 상표명. 이러한 필러 재료를 캐보트 코포레이션(Cabot Corporation)(Boston, MA)으로부터 취득하였다.
카르듀라 N10	헥시온 스페셜티 케미컬즈(Houston, TX)로부터 취득한, 버사트산(versatic acid)의 글리시딜 에스테르의 상표명. 상기 재료는 근사 에폭시 당량이 240 내지 256 g/당량이며, 오일 치환제로 사용하였다.
질산칼슘, 4-수화물	제이.티. 베이커(J.T. Baker)(Phillipsburg, NJ)로부터 취득한 경화 촉진제(cure accelerator).
에폰 828	근사 에폭시 당량이 187.5 g/당량인 비스페놀 A 의 다이글리시딜 에테르의 상표명. 이러한 에폭시 수지를 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Houston, TX)로부터 취득하였다.
에포넥스 1510	근사 에폭시 당량이 210 g/당량인 수소화된 비스페놀 A 의 다이글리시딜 에테르의 상표명. 이러한 에폭시 수지를 헥시온 스페셜티, 케미컬즈(Houston, TX)로부터 취득하였다.
글래스 비드	MO-SCI 스페셜티 프로덕츠, 엘엘씨(Specialty Products, LLC)(Rolla, MO)로부터 취득한 필러. 입자 크기는 250

[0225]

물질	설명
	마이크로미터 $\pm 5\%$ 였다.
IPDA	티씨아이 아메리카(Portland, OR)로부터 취득된 아이소포론다이아민. 이를 2 차 경화제로서 사용하였다.
제파민 D230	헌츠맨 코포레이션(The Woodlands, Texas)으로부터 입수할 수 있는 아민 수소 당량이 60 g/당량인 폴리에테르 다이아민에 대한 상표명. 이를 경화제로서 사용하였다.
카네 에이스 B564	카네카 텍사스 코포레이션(Kaneka Texas Corporation)(Pasadena, TX)으로부터 입수할 수 있는 분말 형태의 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 코어 쉘 러버 강인화제에 대한 상표명.
카네 에이스 MX257	카네카 텍사스 코포레이션(Pasadena, TX)으로부터 취득되는 강인화제에 대한 상표명.
K-FLEX XM B301	킹 인더스트리즈(King Industries)(Norwalk, CT)로부터 취득되는 트라이-아세토아세테이트 작용성 에스테르. 이 재료는 비교예에서 사용하였으며, 식물성 오일 또는 식물성 오일계의 폴리올의 아세토아세테이트 에스테르가 아니다.
폴리신 D140	피마자유계 폴리올 유도체는 베르텔루스(Vertellus)(Greensboro, NC)에 의해 제조된다. 이는 공급처로부터 수령된 바와 같은 폴리올이다.
폴리아미도아민 A	미국 특허 제 5,629,380 호(Baldwin 등)의 실시예 2 에 기재된 바와 같이 제조된 아민-말단 폴리아미드. 이러한 재료를 경화제로서 첨가하였다.
실텍스 AC5	더블유.알. 그레이스(Columbia, MD)로부터 입수할 수 있는 이온-교환, 합성, 무정형 실리카에 대한 상표명. 이러한 필러 재료를 내식성을 위해 첨가하였다.
실란 Z6040	다우 코닝(Midland, MI)으로부터 입수할 수 있는 글리시독시프로필트라이메톡시실란의 상표명. 이러한 재료를 접착 촉진제로서 첨가하였다.
실로텍스 52	이피 미네랄즈(Reno, NV)로부터 취득한 합성 무정형 규산 및 400 마이크로미터 길이의 폴리에틸렌 섬유의 조합물에 대한 상표명.
TTD	티씨아이 아메리카(Portland, OR)로부터 취득된 4,7,10-트라이옥사-1,13-트라이데칸 다이아민을 지칭한다. 재료를 경화제로서 첨가하였다.
규회석	시그마-알드리지(Milwaukee, WI)로부터 입수할 수 있는 규산칼슘을 지칭한다. 이러한 필러 재료를 첨가하여, 오일 흡수를 증가시켰다.
젤러-지멜린(Zeller-Gmelin) KTL N16	젤러-지멜린 게엠바하 엔드 컴퍼니 카게(Zeller-Gmelin GmbH & Co. KG)(Eislingen, Germany)로부터 취득되는 딥-드로우 오일(deep-draw oil).

[0226]

[0227]

시험 방법

[0228]

강 패널의 오일처리(Oiling)

[0229]

오일처리된 강 패널(수령된 상태로 사용된 아연도금 강 시편)을 오일의 공급회사에 의해 공급되는 물질안전보건 자료로부터 취득되는 밀도 데이터를 사용하여 특정 부피의 젤러 지멜린 KTL N16 오일을 적용하여 코팅할 영역에 대하여 제곱미터당 3 그램의 코팅을 제공함으로써 제조하였다. 니트릴 글러브(glove)의 깨끗한 손가락 끝을 사용하여 표면 상에 균일하게 오일을 조심스럽게 퍼발랐다. 일단 표면이 덮이면, 오일처리된 강 패널을 사용 전에 실온에서 24시간 동안 보관하였다.

[0230]

중첩 전단 접합의 생성

[0231]

강 패널의 오일처리를 기재하는 상기 프로토콜을 사용하여 오일처리한 101.6 mm \times 25.4 mm \times 1.6 mm(4 인치 \times 1 인치 \times 0.063 인치) 크기의 아연도금된 강 시험 시편을 사용하여 중첩 전단 시편을 만들었다. 중첩 전단

시편을 ASTM 규정 D 1002 - 05에 기재된 바와 같이 생성하였다. 대략 12.7 mm(0.5 인치) 너비 및 0.25 mm(0.010 인치) 두께의 경화성 조성물의 스트립(strip)을 스크레이퍼(scraper)를 사용하여 2개의 오일처리된 중첩 전단 시편의 각각의 한 모서리에 적용하였다. 직경이 약 250 마이크로미터인 글래스 비드는 경화성 조성물 내에서 스페이서로 소용되었다. 2개의 오일처리된 중첩 전단 시편을 함께 접합시키고, 2.54 cm(1 인치) 바인더 클립(binder clip)을 사용하여 클램핑하여, 경화성 조성물이 스프레딩되도록 압력을 가하였다. 각각의 시험할 조건을 위하여 적어도 5개의 접합을 만들었다. 경화성 조성물이 경화되게 한 후에(실시예에 기재된 바와 같이), 분당 2.5 mm(0.1 인치)의 크로스헤드(crosshead) 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계(Sintech Tensile Testing machine)(MTS, Eden Prairie, MN) 상에서 실온에서 접합을 파괴하기 위하여 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼(vernier caliper)를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 제시된 중첩 전단 강도는 파괴 하중/측정된 접합 영역으로서 계산하였다. 달리 언급되지 않는다면, 적어도 5회의 시험의 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

[0232] T-박리 접합의 생성

[0233] 냉 압연 강(cold rolled steel) 시험 시편("S" 형 강, 304.8 mm × 25.4 mm × 0.81 mm(12 인치 × 1 인치 × 0.032 인치)의 직경 및 정사각형 코너를 가짐, 큐-랩 코포레이션(Q-Lab Corporation)(Cleveland, OH)으로부터의 1010 CRS)을 사용하여 T-박리 시편을 만들었다. 이들 강 시험 시편을 강 패널의 오일처리를 기재하는 상기에 기재된 바와 같이 오일처리하였다. T-박리 시편을 ASTM D-1876에 기재된 바와 같이 생성하였다. 대략 25.4 mm × 228.6 mm × 0.25 mm(1 인치 × 9 인치 × 10 mil(1 mil은 0.001 인치이다))의 경화성 조성물의 스트립을 각각의 오일처리된 T-박리 시편에 적용하였다. 직경이 약 250 마이크로미터인 글래스 비드는 경화성 조성물 내에서 스페이서로 소용되었다.

[0234] 2개의 오일처리된 T-박리 시편을 함께 접합시키고, 6개의 2.54 cm(1 인치) 바인더 클립을 사용하여 클램핑하여, 경화성 조성물이 스프레딩되고 경화를 위해 접합이 고정되도록 압력을 가하였다. 경화성 조성물이 경화되게 한 후에(실시예에 기재된 바와 같이), 분당 304.8 mm(12 인치)의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여 신테크 인장 시험 기계 상에서 실온에서 접합을 파괴하기 위해 시험하였다. 하중 데이터의 초기 부분은 무시하였다. 약 2.54 cm(1 인치)가 박리된 후에, 평균 하중을 측정하였다. 제시된 T-박리 강도는 적어도 2회의 박리 측정치의 평균이었다.

[0235] 대칭적인 ISO11343:2003E 접합의 생성

[0236] ISO11343:2003E 대칭적인 웨지(wedge) 시편(즉, 2개의 기재를 경화된 조성물로 접합시킴으로써 형성된 물품)을 공칭 두께가 0.75 mm(0.030 인치)이고, ISO11343:2003E 규정의 도 2에 따라 제작한 아연 전기-아연도금된 강(EZG60G60E)을 사용하여 생성하였다. 아연도금된 강을 에이씨티 테스트 패널즈, 엘엘씨(ACT Test Panels, LLC)(Hillsdale, MI)로부터 수득하였다. 대칭적인 웨지 시편을 ISO11343:2003E에 기재된 바와 같이 생성하였다. 2개의 세트의 대칭적인 웨지 시편을 나란히 배치하고, 접착제의 대략 20 밀리미터 × 30 밀리미터 × 250 마이크로미터의 스트립을 각각의 대칭적인 웨지에 적용하였다. 직경이 약 250 마이크로미터인 글래스 비드는 경화성 조성물 내에서 스페이서로 소용되었다. 접착제를 대칭적인 웨지 시편에 적용한 후에, 이들을 2개의 1인치 바인더 클립을 사용하여 함께 클램핑하였다.

[0237] 클램핑된 대칭적인 웨지 시편을 실온에서 24시간 동안 경화시킨 다음, 강제 공기 오븐에서 180℃에서 30분 동안 경화시켰다. 경화성 조성물이 경화되게 한 후에(실시예에 기재된 바와 같이), 대략 초당 2미터의 초기 충격 속도 및 대략 90 줄(joule)의 초기 충격 에너지에서, 다이나텡(Dynatup) 9250HV 충격 시험기(인스트론(Instron), Norwood, MA) 상에서 ISO11343:2003E 대칭적인 웨지 방법에 따라 접합을 시험하였다. 실온에서 시험한 접합은 주위 실험실 조건이었다. 평균 박리력을 ISO11343:2003E 규정에 따라 계산하였다. 적어도 3개의 접합을 각 실시예에 대해 시험하였다.

[0238] 반응성 액체 개질제 1(RLM 1)의 제조

[0239] BIOH2100 폴리올(99.97 g), tert-부틸 아세토아세테이트(68.05 g) 및 톨루엔(200 mL)의 혼합물을 환류 하에 가열하였다. 반응 용기로부터 증류된 증기를 응축기를 통해 수집하였다. 증기의 온도가 115℃에 도달하는 경우, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 혼합물을 진공 하에 농축시켜, 생성물을 점성의 황색 오일(130.27 g)로 제공하였다.

[0240] 반응성 액체 개질제 2(RLM 2)의 제조

[0241] 폴리신 D140(112.77 g), tert-부틸 아세토아세테이트(45.10 g, 티씨아이(Portland, OR)로부터 수득) 및 톨루엔(200 ml)의 혼합물을 환류 하에 가열하였다. 반응 혼합물로부터 증류된 증기를 응축기를 통해 수집하였다. 증기의 온도가 115℃에 도달하는 경우, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 진공 하에 농축시켜, 생성물을 황색 오일(127.10 g)로 제공하였다.

[0242] 경화제 CA1의 제조

[0243] 1 파인트 캔에 폴리아미도아민 A(65.4 g) 및 TTD(86.3 g)를 충전하였다. 질산칼슘(4.9 g)을 첨가하고, 혼합물을 600 RPM(분당 회전 속도) 및 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 안카민 K54(28.5 g)를 첨가하고, 혼합물을 600 RPM 및 80℃에서 6시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 캅-오-실 TS720(16 g), 실텍스 AC5(16 g) 및 아피탈 24ES2(16 g)를 첨가하였다. 혼합물을 2000 PRM에서 2분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용될 때까지 실온에서 보관하였다.

[0244] 경화제 CA2의 제조

[0245] 1 파인트 캔에 폴리아미도아민 A(65.4 g), TTD(67 g) 및 IPDA(17.5 g)를 충전하였다. 질산칼슘(4.9 g)을 첨가하고, 혼합물을 600 RPM 및 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 안카민 K54(28.5 g)를 첨가하고, 혼합물을 600 RPM 및 80℃에서 6시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음 실로텍스 52(20 g) 및 규회석(20 g)을 첨가하였다. 혼합물을 2000 PRM에서 2분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용될 때까지 실온에서 보관하였다.

[0246] 경화제 CA3의 제조

[0247] 1 파인트 캔에 폴리아미도아민 A(10.02 g), 제파민 D230(65.08 g) 및 안카민 K54(19 g)를 충전하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 600 RPM에서 5분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용할 때까지 실온에서 보관하였다.

[0248] 경화제 CA4의 제조

[0249] 1 파인트 캔에 제파민 D230(65.08 g) 및 안카민 K54(19 g)를 충전하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 600 RPM에서 5분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용할 때까지 실온에서 보관하였다.

[0250] 에폭시 수지 조성물 ER1 내지 ER14의 제조

[0251] 1 파인트 캔에 에폰 828, 에포넥스 1510, 카네 에이스 MX 257, 카르듀라 N-10(언급된다면), 실란 Z6040 및 표 3에 나타낸 바와 같은 적절한 반응성 액체 개질제(RLM)를 충전하였다. 표 3에 나타낸 양은 그램이다. 각 혼합물을 균질해질 때까지 2000 RPM에서 5분 동안 교반하였다. 이어서, 표 3에 나타낸 바와 같은 남아있는 성분을 첨가하고, 생성된 혼합물을 2000 RPM에서 2분 동안 교반하고, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물을 제조하기 위해 추가로 사용할 때까지 실온에서 보관하였다.

[0252] [표 3]

에폭시 수지 조성물

	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7	ER8	ER9	ER10	ER11	ER12	ER13	ER14
에폰 828	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39	39	39	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4
에포넥스 1510	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
카네 에이스 MX 257	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6	61	61	61	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6
실란 Z6040	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RLM1		12.1			12.1			12			12.1		12.1	
RLM2			12.1			12.1			12					12.1
K-FLEX XM B301	12.1			12.1			12			12.1		12.1		
실텍스 AC 5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
아피탈 24FS2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
규회석	12	12	12				12	12	12	4	4			
카르듀라 N-10				12	12	12	12	12	12	12	12			

[0253]

[0254] 에폭시 수지 조성물 ER15의 제조

[0255] 1 파인트 캔에 에폰 828(45.4 g) 및 벤조플렉스 131(11 g)을 충전하였다. 카네 에이스 B564(20.7 g)를 첨가하였다. 혼합물을 2000 RPM에서 5분 동안 교반한 다음, 90℃에 2시간 동안 두었다. 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음, 2000 RPM에서 2분 동안 교반하였다. 실란 Z6040(1 g) 및 RLM1(7 g)을 첨가하였다. 혼합물을 2000 PRM에서 2분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용될 때까지 실온에서 보관하였다.

[0256] 에폭시 수지 조성물 ER16의 제조

[0257] 1 파인트 캔에 에폰 828(64.5 g), 에포넥스 1510(10 g), 카네 에이스 MX 257(40.5 g), 카르듀라 N-10(7.5 g), 실란 Z6040(3.8 g) 및 RLM1(13.1 g)을 충전하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 2000 RPM에서 5분 동안 교반하였다. 실로텍스 52(10 g) 및 규회석(20 g)을 첨가하였다. 혼합물을 2000 PRM에서 2분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용될 때까지 실온에서 보관하였다.

[0258] 에폭시 수지 조성물 ER17의 제조

[0259] 1 파인트 캔에 에폰 828(90 g), 에포넥스 1510(10 g) 및 카르듀라 N-10(7.5 g)을 충전하였다. 카네 에이스 B564(15 g)를 첨가하였다. 혼합물을 2000 RPM에서 5분 동안 교반한 다음, 90℃에 2시간 동안 두었다. 혼합물이 실온으로 냉각되게 한 다음, 2000 RPM에서 2분 동안 교반하였다. 실란 Z6040(3.8 g), RLM2(7 g), 실로텍스 52(10 g) 및 규회석(20 g)을 첨가하였다. 혼합물을 2000 PRM에서 2분 동안 교반한 다음, 진공 탈기시키고, 경화성 조성물에 사용될 때까지 실온에서 보관하였다.

[0260] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 5

[0261] 각 시료에 대하여, 표 4에 특정된 바와 같은 양의 에폭시 수지 조성물(ER1 - ER17) 및 적절한 경화제 혼합물(CA1-CA4)을 종이컵에서 1 중량%의 글래스 비드(250 마이크로미터 직경)와 함께 완전히 혼합하였다.

[0262] [표 4]

경화성 조성물

예	경화제 혼합물 (g)	에폭시 수지 혼합물 (g)	오일 치환 화합물	오일 흡수 필러	오일처리된 강
비교예 1	A1 (8)	ER1 (34.96)	무	유	유
실시예 1	A1 (8)	ER2 (34.96)	무	유	유
실시예 2	A1 (8)	ER3 (34.96)	무	유	유
비교예 2	A1 (8)	ER4 (32.72)	유	무	유
실시예 3	A1 (8)	ER5 (32.72)	유	무	유
실시예 4	A1 (8)	ER6 (32.72)	유	무	유
비교예 3	A1 (8)	ER7 (34.24)	유	유	유
실시예 5	A1 (8)	ER8 (34.24)	유	유	유
실시예 6	A1 (8)	ER9 (34.24)	유	유	유
비교예 4	A1 (8)	ER10 (33.28)	유	유	유
실시예 7	A1 (8)	ER11 (33.28)	유	유	유
실시예 8	A1 (10)	ER13 (41.7)	무	무	무
실시예 9	A1 (10)	ER14 (41.7)	무	무	무
비교예 5	A1 (8)	ER12 (33.36)	무	무	유
실시예 10	A1 (10)	ER13 (41.7)	무	무	유
실시예 11	A1 (10)	ER14 (41.7)	무	무	유
실시예 12	A3 (5.36)	ER15 (25)	유	무	무
실시예 13	A4 (5.06)	ER15 (25)	유	무	무
실시예 14	A2 (10)	ER16 (21.5)	유	유	유
실시예 15	A2 (10)	ER17 (21.9)	유	유	유

[0263]

[0264] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 5에 대한 접합은 특정된 바와 같이 깨끗하거나 오일처리된 강 시편 상에서 이루어졌다. 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 5를 실온에서 24시간 동안 경화시킨 다음, 180℃에서 30분 동안 경화시켰다. 실시예 14 및 15를 실온에서 24시간 동안 경화시켰다. 중첩 전단, T-박리 및 ISO11343 평균 충격 박리 시험을 주위 온도에서 행하였다. 표 5는 각 실시예에 의해 나타나는 시험 결과 및 파괴 모드를 제공하였다. 이러한 표에서, AF는 접착 파괴를 말하며, CF는 응집 파괴를 말하며, TCF는 박막 응집 파괴를 말한다.

[0265]

[표 5]

접착 특성

예	파괴 모드	충격 전단(MPa (psi))	T-박리(N/mm (lb/in))	평균 충격 박리(N/mm)
비교예 1	TCF	29.1 ± 1.3 (4220 ± 193)	96.0 ± 12.1 (54.8 ± 6.9)	34 ± 4.2
실시예 1	TCF	29.5 ± 2.7 (4278 ± 393)	45.9 ± 50.3 (26.2 ± 28.7)	26.7 ± 2.2
실시예 2	TCF	28.2 ± 2.7 (4084 ± 385)	105.4 ± 19.4 (60.2 ± 11.1)	29.6 ± 2.4
비교예 2	TCF	18.2 ± 10.9 (2643 ± 1582)	65.7 ± 13.7 (37.5 ± 7.8)	22.2 ± 3.7
실시예 3	CF	21.8 ± 1.0 (3163 ± 146)	148.0 ± 3.0 (84.5 ± 1.7)	30.7 ± 1.3
실시예 4	TCF	16.5 ± 6.6 (2390 ± 950)	128.5 ± 17.2 (73.4 ± 9.8)	27.5 ± 1
비교예 3	AF	26.6 ± 2.1 (3862 ± 308)	82.3 ± 14.9 (47 ± 8.5)	28.1 ± 3.5
실시예 5	AF	25.1 ± 1.2 (3640 ± 175)	15.6 ± 4.7 (8.9 ± 2.7)	28.1 ± 2.2
실시예 6	AF	19.1 ± 6.8 (2776 ± 990)	12.0 ± 5.8 (6.9 ± 3.3)	23.7 ± 2.8
비교예 4	TCF	32.6 ± 2.3 (4724 ± 331)	81.4 ± 23.3 (46.5 ± 13.3)	17.6 ± 3.0
실시예 7	TCF	27.0 ± 2.4 (3910 ± 352)	81.3 ± 5.6 (46.4 ± 3.2)	18.5 ± 3.7
실시예 8	TCF	36.3 ± 1.0 (5263 ± 140)	174.8 ± 4.0 (99.8 ± 2.3)	-
실시예 9	CF	35.1 ± 1.5 (5094 ± 220)	117.0 ± 2.8 (66.8 ± 1.6)	-
비교예 5	AF	26.8 ± 2.9 (3884 ± 423)	66.7 ± 21.7 (38.1 ± 12.4)	29.7 ± 0.7
실시예 10	TCF	33.5 ± 2.0 (4859 ± 291)	86.0 ± 16.0 (49.1 ± 9.1)	31.6 ± 0.9
실시예 11	TCF	29.8 ± 2.0 (4315 ± 293)	101.9 ± 0.5 (58.2 ± 0.3)	29.5 ± 0.9
실시예 12	CF	17.4 ± 1.2 (2521 ± 181)	42.9 ± 1.8 (24.5 ± 0.4)	10.4 ± 2.1
실시예 13	CF	17.8 ± 0.8 (2585 ± 119)	79.8 ± 2.6 (45.6 ± 1.5)	15.9 ± 1.3
실시예 14	CF	23.5 ± 1.0 (3409 ± 150)	58.9 ± 2.1 (33.6 ± 1.2)	-
실시예 15	CF	16.3 ± 4.9 (2368 ± 706)	42.4 ± 4.0 (24.2 ± 2.3)	-

[0266]