

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 11 월 15 일 (15.11.2018) **WIPO | PCT**

WO 2018/208072 A1

(51) 국제특허분류:

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

공개:

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/005296

— 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(22) 국제출원일:

2018 년 5 월 9 일 (09.05.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0059012 2017 년 5 월 12 일 (12.05.2017) KR

(71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRYUNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학로63번길 2, 부산대학교, Busan (KR).

(72) 발명자: 최영선 (CHOI, Young Sun); 47747 부산시 동래구 문화로 15, 102동 2502호, Busan (KR). 방준하 (BANG, Joon Ha); 06703 서울시 서초구 방배로 37길 26-9, 102동 507호, Seoul (KR). 문준수 (MOON, Jun Soo); 46941 부산시 사상구 덕상로 10, 101동 908호, Busan (KR).

(74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티2동 508호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: STRUCTURAL ADHESIVE COMPOSITION HAVING HIGH ELONGATION AND IMPACT RESISTANCE

(54) 발명의 명칭: 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물

(57) Abstract: A structural adhesive composition having high elongation and impact resistance contains an epoxy resin, a urethane resin formed by using a polyol comprising a long chain as a functional group, and an epoxy curing agent.

(57) 요약서: 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물은 에폭시 수지, 긴 사슬을 작용기로 포함하는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지 및 에폭시 경화제를 포함한다.



WO 2018/208072 A1

명세서

발명의 명칭: 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 자동차나 항공우주 산업 등에 널리 이용되는 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 구조용 접착제는 접착제의 접착 강도가 실온에서 6.9 MPa(1,000 psi)를 초과하도록 목재, 복합체 또는 금속과 같은 고강도 재료들을 접착시킬 수 있는 특성을 갖는 재료로 정의될 수 있다. 이와 같은 구조용 접착제는 특히 자동차나 항공우주 산업 등의 고성능을 요구하는 분야에 사용되고 있고, 높은 기계적 강도와 내충격성을 필수적으로 가져야 한다.
- [3] 에폭시 수지(epoxy resin)는 각종 기재에 대한 접착성, 내열성, 내약품성, 전기 특성, 기계 특성 등 다른 수지와 비교할 때 우수한 특성을 많이 가지고 있어, 넓은 산업분야에서 이용되고 있다. 에폭시 수지는 열경화성 수지의 중간체(Prepolymer)로 경화제와의 반응에 의하여 에폭시 수지의 경화물로서 3차원 망목상 구조를 형성하여 에폭시 고유의 물성을 나타내게 된다.
- [4] 기존의 에폭시 수지에 기반한 자동차 구조용 접착제는 높은 접착강도와 내충격 특성이 우수하지만 열팽창 계수가 다른 이종재질을 접합하기에는 낮은 연신율을 가지고 있다. 자동차 구조체의 강판 접합용 에폭시 접착제는 우수한 내충격 특성을 가지고 있음에도 연신율이 5% 미만이라서 접착제가 가열 경화되면서 발생하는 재료의 열팽창에 의한 치수 변화를 충분히 흡수하지 못하고 있다. 이러한 이종재질의 접합 관점에서 미래형 자동차에 적용되는 경량소재를 접합하기에는 기존의 접착제로는 부족하다.
- [5] 또한, 에폭시 접착제에서는 에폭시 수지 중에 나노입자를 첨가제로 배합하여 높은 내충격성과 접착력을 향상시키는 방법이 많이 이용되고 있으나, 이러한 나노입자의 첨가도 이종재료 접합에 사용되기에는 연신율에서 한계점을 보이고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 목적은 에폭시 수지가 가지고 있는 고유한 기계적 물성을 최대한 유지하면서 연신율을 향상시킬 수 있고, 이종 재질 접합에도 유용하게 사용할 수 있는 구조용 접착제 조성물을 제공하는 것이다.

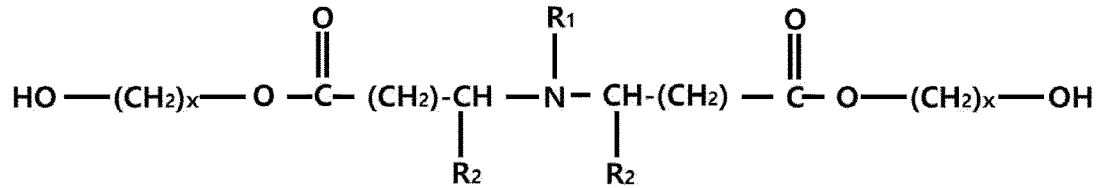
과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 목적을 위한 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제

조성물은 에폭시 수지; 하기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지; 및 에폭시 경화제를 포함한다.

[8] [화학식 1]

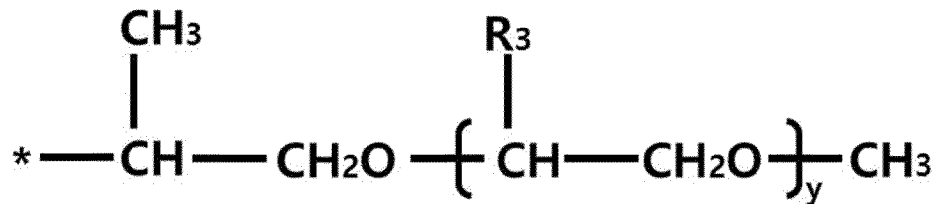
[9]



[10] 상기 화학식 1에서, x는 2 내지 10의 정수를 나타내고, R₁은 하기 화학식 1-a 또는 1-b로 나타내는 작용기이며, R₂는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,

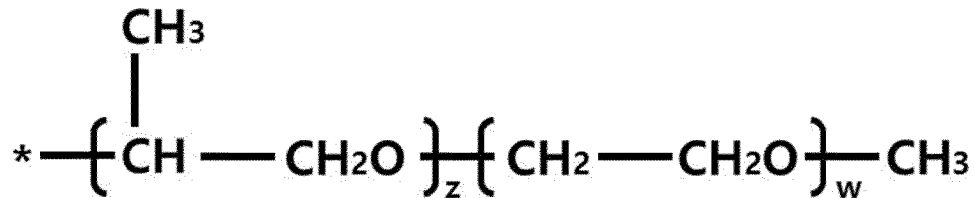
[11] [화학식 1-a]

[12]



[13] [화학식 1-b]

[14]



[15] 상기 화학식 1-a에서 y는 10 내지 100의 정수를 나타내고, R₃은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, 상기 화학식 1-b에서 z 및 w는 각각 독립적으로 5 내지 100의 정수를 나타낸다.

[16] 일 실시예에서, 상기 우레탄 수지는 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올과 함께, 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG) 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(polytetramethylene ether glycol, PTMEG) 중 적어도 어느 하나와 함께 이용하여 형성할 수 있다.

[17] 일 실시예에서, 상기 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물은 고무 입자 및 마이크로 섬유 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물은 변성 에폭시 수지, 접착 촉진제, 충전제 및 촉매를 더 포함할 수 있다.

[18] 일 실시예에서, 상기 우레탄 수지는 별모양(star-shape)을 갖는 성형 구조체일 수 있다.

[19] 일 실시예에서, 상기 우레탄 수지는 이소시아네이트, 사슬 연장제 및 말단 블로킹 화합물을 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올과 함께 반응시켜 제조될 수

있다. 이때, 상기 사슬 연장제는 하이드록시가 적어도 3개 이상인 단분자 구조의 화합물일 수 있다.

- [20] 일 실시예에서, 상기 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물이 고무 입자, 마이크로 섬유, 변성 에폭시 수지, 접착 촉진제, 충전제 및 촉매를 더 포함하는 경우, 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해, 상기 에폭시 수지 15 내지 70 중량%; 상기 변성 에폭시 수지 5 내지 15 중량%; 상기 우레탄 수지 10 내지 70 중량%; 상기 충전제 2 내지 10 중량%; 상기 고무 입자 2 내지 15 중량%; 상기 마이크로 섬유 0.5 내지 10 중량%; 상기 에폭시 경화제 4 내지 7 중량%; 상기 촉매 0.1 내지 1 중량%; 및 상기 접착 촉진제 0.1 내지 0.5 중량%를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [21] 상기에서 설명한 본 발명의 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물에 따르면, 연신율이 높은 우레탄 수지와 적절한 에폭시 수지의 조합에 의해서 구조용 접착제가 높은 연신율을 가지면서 접착력과 내충격 특성이 향상될 수 있다. 본 발명에서 이용하는 우레탄 수지를 제조하는데 이용된 폴리올이 유연하면서 극성을 조절할 수 있는 사슬을 작용기로 포함하고 있으므로, 이러한 작용기는 우레탄 주구조의 가지 사슬로 도입되므로 제조된 우레탄 수지가 도입된 구조용 접착제 조성물의 유연성을 확보하면서 극성 조절에 의한 접착력도 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 구조용 접착제 조성물은 고무 입자를 더 포함함으로써 연신율이 더욱 향상될 수 있고, 우레탄 수지, 에폭시 수지 및 고무 입자 사이의 균형 잡힌 조합으로 접착성과 내충격성이 더욱 향상될 수 있다.

- [22] 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물에 포함된 우레탄 수지는 극성이 조절됨으로써, 구조용 접착제 조성물의 유연성과 접착성을 동시에 구현하여 자동차 구조체나 항공 산업 분야의 이중 재질 또는 다중 재질 간 접합에 널리 이용될 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

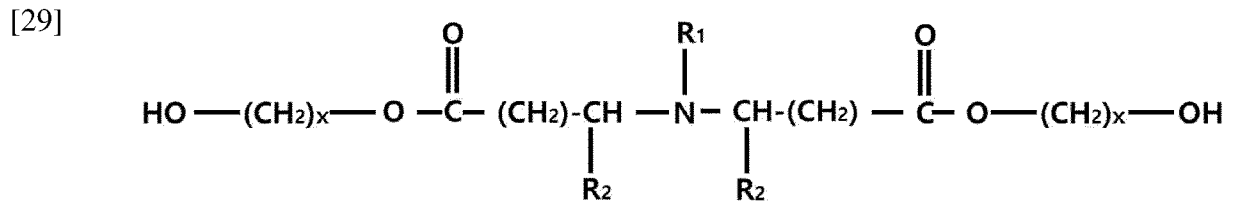
- [23] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다.
- [24] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [25] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는

"가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[26] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[27] 본 발명에 따른 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물은 에폭시 수지, 하기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지 및 에폭시 경화제를 포함한다.

[28] [화학식 1]

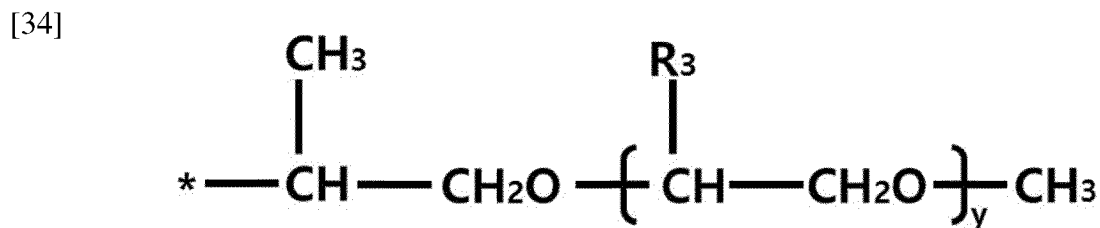


[30] 상기 화학식 1에서, x는 2 내지 10의 정수를 나타내고,

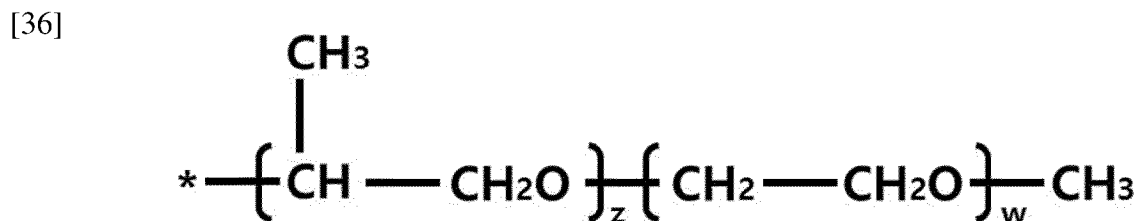
[31] R₁은 하기 화학식 1-a 또는 1-b로 나타내는 작용기이며,

[32] R₂는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,

[33] [화학식 1-a]



[35] [화학식 1-b]



[37] 상기 화학식 1-a에서 y는 10 내지 100의 정수를 나타내고, R₃은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,

[38] 상기 화학식 1-b에서 z 및 w는 각각 독립적으로 5 내지 100의 정수를 나타낸다.

[39] 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지는, 폴리올이 화학식 1-a 또는 1-b로 나타내는 작용기인 R_1 을 포함하고 있기 때문에 유연하면서 극성을 조절할 수 있는 사슬이 우레탄 주구조의 가지 사슬로 도입되므로 유연성을 확보하면서 극성 조절에 의한 접착력도 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있다. R_1 이 화학식 1-a 또는 1-b와 같이 주사슬에 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 사슬을 단독 또는 혼합된 형태로 포함할 수 있어 친수성과 소수성의 2가지 사슬의 함량에 의해서 극성이 조절되는 동시에, 사슬 구조로서 매우 유연한 특성을 갖게 된다.

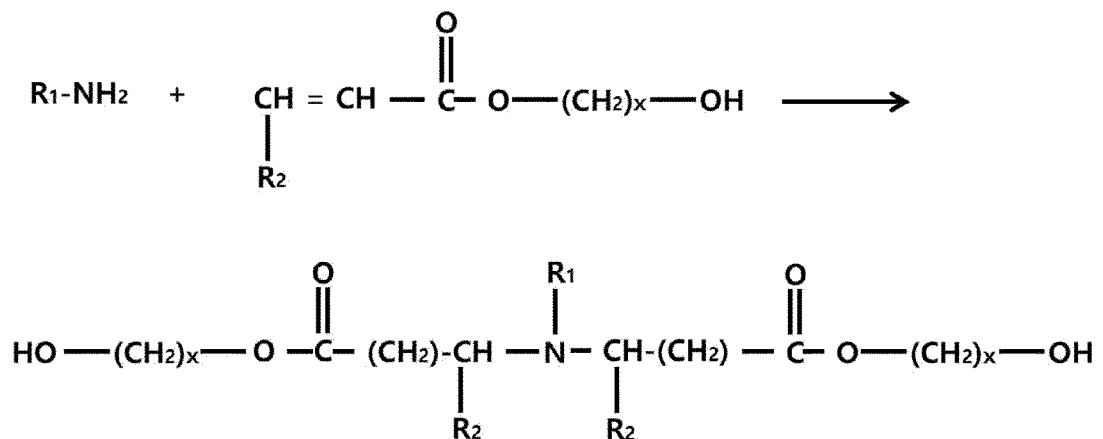
[40] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지는 별모양(star-shape)의 성형 구조체일 수 있다. 상기 우레탄 수지가 성형 구조체임에 따라서 에폭시 수지의 매질 내에 균일하게 분산될 수 있는 장점이 있다.

[41] 일 실시예에서, 화학식 1-b로 나타내는 작용기의 경우, z 와 w 의 비율인 $z:w$ 가 1:15 내지 10:1일 수 있다.

[42] 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올은 하기 반응식 1에 따라 제조될 수 있다.

[43] [반응식 1]

[44]



[45] 상기 반응식 1에 따르는 경우, 출발물질로 이용되는 폴리에테르모노아민(R_1 -NH₂)의 중량평균 분자량은 500 내지 5,000일 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리에테르모노아민의 중량평균 분자량은 1,000 내지 3,000일 수 있다.

[46] 상기 우레탄 수지는 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올을, 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG) 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(polytetramethylene ether glycol, PTMEG) 중 적어도 어느 하나와 함께 이용하여 제조될 수 있다. PPG 및 PTMEG 각각의 분자량은 400 내지 2,000일 수 있다. PPG를 이용하는 경우에는 상온에서의 내충격성을 향상시킬 수 있고, PTMEG는 저온에서의 내충격성을 향상시킬 수 있기 때문에 구조용 접착제의 사용 환경에 따라 PPG 및/또는 PTMEG의 함량 및 비율을 조절하여 사용할 수 있다.

[47] 일 실시예에서, 상기 우레탄 수지의 제조에 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올,

PPG 및 PTMEG를 모두 이용하는 경우, 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올의 함량은 3가지 폴리올 전체 중량에 대해서 2 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올의 함량이 2 중량% 미만인 경우, 연신율 향상에 거의 영향이 없고, 30 중량%를 초과하는 경우 전체적인 접착제 조성물의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있으므로, 2 내지 30 중량%인 것이 바람직하다.

[48] 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물에 포함되는 우레탄 수지는 상기에서 설명한 폴리올을 이소시아네이트 화합물, 사슬 연장제 및 말단 블로킹 화합물과 함께 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[49] 상기 이소시아네이트 화합물의 예로서는, 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(Methylene diphenyl diisocyanate, MDI), 1,4-펜타메틸렌 디이소시아네이트(1,4-Pentamethylene diisocyanate, 1,4-PDI), 4,4'-메틸렌 비스-(시클로헥실 이소시아네이트)[4,4'-methylene bis-(cyclohexyl isocyanate), HMDI] 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[50] 상기 사슬 연장제는 우레탄 수지의 구조를 성형(별모양)으로 만들 수 있다. 상기 사슬 연장제로서 하이드록시기가 적어도 3개 이상 포함하는 단분자 구조의 화합물을 이용할 수 있다. 상기 사슬 연장제의 예로서는, 트리메틸올프로판, 디트리에틸올프로판 등을 이용할 수 있고, 이들은 각각 단독으로 또는 2 이상이 조합되어 이용될 수 있다.

[51] 상기 사슬 연장제는 사용된 전체 폴리올의 함량을 기준으로 0.1 내지 10 phr로 사용할 수 있다. 상기 사슬 연장제의 함량이 10 phr 초과인 경우에는 합성되는 우레탄 수지의 점도가 급격하게 증가하여 취급에 어려움이 있다.

[52] 상기 말단 블로킹 화합물로서는, 4-tert 부틸페놀(4-tert butylphenol)을 이용할 수 있다.

[53] 상기에서 설명한 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물에 포함되는 우레탄 수지는 반응식 1에 따라 준비된 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 PPG와 PTMEG와 같은 다른 폴리올과 혼합하여, 사슬 연장제, 이소시아네이트 화합물 및 말단 블로킹 화합물과 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[54] 상기 우레탄 수지는 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 10 내지 70 중량%를 이용할 수 있다. 상기 우레탄 수지가 적어도 10 중량%가 포함되어야 상기 우레탄 수지에 의한 연신율 향상에 효과가 있고, 70 중량%를 초과하는 경우에는 오히려 기계적 물성이 심각하게 저하되는 문제가 있다. 상기 에폭시 수지 100 중량부에 대해서 10 내지 350 중량부일 수 있다.

[55] 본 발명의 구조용 접착제 조성물에 이용하는 상기 에폭시 수지는 액상의 에폭시 수지로서, 비스페놀-A 유도 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 추가적으로, 상기 에폭시 수지는 킬레이트가 치환된 기능성 에폭시 수지 및/또는 반응성 희석제를 비스페놀-A 유도 에폭시 수지와 함께 더 포함할 수 있다. 상기 기능성

에폭시 수지 또한 액상일 수 있다. 이러한 상기 에폭시 수지의 함량은 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 15 내지 70 중량%일 수 있다.

- [56] 상기 에폭시 경화제는 중고온에서 에폭시 수지를 열경화시킬 수 있는 경화제일 수 있다. 상기 에폭시 경화제는 적어도 100°C 이상의 온도에서 에폭시 수지를 열경화시킬 수 있는 경화제를 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 경화제로는 디시안디아미드(dicyan diamide)를 이용할 수 있다. 상기 에폭시 경화제의 함량은 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 4 내지 7 중량%일 수 있다.
- [57] 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물은 에폭시 수지, 상기 우레탄 수지 및 에폭시 경화제 외에 추가적으로 고무 입자 및/또는 마이크로 섬유를 더 포함할 수 있다.
- [58] 상기 고무 입자는 아크릴 고무입자일 수 있고, 상기 고무 입자는 상기 에폭시 수지 및 상기 우레탄 수지와 혼용성이 높은 특성을 갖는다. 상기 고무 입자의 함량은 상기 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 2 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 고무 입자의 함량이 15 중량% 초과인 경우에는 상기 고무 입자들 사이의 응집 현상이 일어날 수 있는 문제가 있다.
- [59] 상기 마이크로 섬유는 폴리에틸렌으로 형성된 섬유일 수 있고, 상기 우레탄 수지와 혼용되어 접착력 및 내충격성을 향상시킬 수 있다. 상기 마이크로 섬유의 섬유 길이는 50 μm 내지 1,000 μm 일 수 있다. 섬유 길이가 1,000 μm 을 초과하는 경우, 점도 상승의 용인이 되므로 바람직하지 않다. 상기 마이크로 섬유는 상기 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 0.5 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 마이크로 섬유의 함량이 10 중량%를 초과하는 경우 조성물의 점도가 급격히 상승하는 문제가 있을 수 있다.
- [60] 또한, 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물은 변성 에폭시 수지, 기타 충전제 및/또는 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [61] 상기 변성 에폭시 수지는 그 자체로 유연한 에폭시 수지를 의미하며 변성 우레탄 수지의 기능을 보조해주는 성분이다. 상기 변성 에폭시 수지의 함량은 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 5 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 변성 에폭시 수지의 함량이 15 중량%를 초과하는 경우에는 기계적 강도가 저하될 수 있다.
- [62] 상기 충전제로서는 금속산화물 입자를 이용할 수 있고, 충전제는 접착 촉진제로 이용될 수 있다. 또한 촉매로서는 이미다졸을 이용할 수 있다. 상기 충전제의 함량은 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 2 내지 10 중량%일 수 있다. 또한, 상기 촉매는 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 0.1 내지 1 중량%로 포함될 수 있다. 별도의 접착 촉진제로서 에폭시 기능화실란이 이용될 수 있다. 이때, 접착 촉진제의 함량은 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해서 0.1 내지 0.5 중량%일 수 있다.
- [63] 상기에서 설명한 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물을 2개의 기재들 사이에

개제시킨 후 열을 가함으로써 2개의 기재들을 별도의 부재 없이 견고하게 결합시킬 수 있다. 이때 상기 2개의 기재들은 서로 다른 재료로 형성된 것일 수 있고, 서로 같은 재료로 형성될 수 있다. 특히, 상기 기재들은 금속으로 형성된 것일 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물은 150 내지 180°C의 상대적으로 높은 온도로 경화시키는 접합 공정에서 접착능이 탁월하다. 이러한 구조용 접착제 조성물은 자동차나 항공 산업 분야에서 요구하는 높은 접착성과 내충격성을 모두 만족할 수 있어 해당 분야에서 널리 이용될 수 있다.

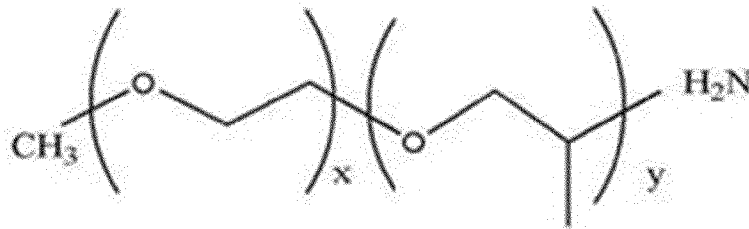
[64] 이하에서는 구체적인 제조예 및 이에 따라 제조된 샘플들의 특성 평가 결과를 통해서 본 발명에 대해서 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[65] 제조예: 화학식 1로 나타내는 폴리올의 제조

[66] 하기 화학식 2로 나타내는 폴리에테르모노아민과 하이드록시 에틸 메타크릴레이트를 당량비로 전체 무게가 100g에 되게 맞추고 항온조 위의 반응기 안에 넣었다. 진공을 1시간 걸어주고 트리에틸 아민 두 방울을 반응기에 첨가하고 온도를 45°C로 유지하면서 24시간 반응시켰다. 반응이 종료되어 투명한 점성을 가지는 액체인 폴리올을 얻었다.

[67] [화학식 2]

[68]



[69] 상기 화학식 2로 나타내는 화합물의 중량평균 분자량은 2,000이었으며, x와 y의 비는 5:5였다.

[70] 우레탄 수지의 합성

[71] PPG:PTMEG(5:5, 분자량 1,000) 80g을 70°C로 유지하면서 5구 플라스크에 넣고, 이후에 상기에서 합성된 폴리올 20g을 추가로 플라스크에 넣고 1시간 동안 진공을 걸어 주었다. 이후 온도를 60°C로 유지하면서 IPDI 40g과 트리메틸올프로판 2g을 천천히 주입하였다. 반응이 진행되면 온도를 80°C 이하로 2시간 동안 유지하고, 이후 4-tert 부틸페놀 5g을 주입하고 4시간 반응을 더 유지하였다. 반응이 종료되어 점성이 있는 투명한 액체인 우레탄 수지를 얻었다.

[72] 구조용 접착제 조성물의 준비

[73] 상기에서 준비한 우레탄 수지와 함께, 하기 표 1에 따라 각 성분들을 혼합하여 본 발명의 실시예에 따른 구조용 접착제 조성물을 준비하였다.

[74] 에폭시 수지, 고무입자, 우레탄 수지, 변성 에폭시 수지, 접착 촉진제, 충전제, 경화제 및 촉매와 혼합하여 접착제 조성물을 준비하였으며, 에폭시 수지로서는 비스페놀-A 유도 에폭시 수지인 YD-128(상품명, 국도화학, 한국) 및 반응성

희석제 PG-207(상품명, 국도화학, 한국)을 이용하였다. 고무 입자로서는 F351(상품명, Zeon), 변성에폭시 수지로서는 XP3511(상품명, STRUKTOL), 접착 촉진제로서는 에폭시 기능화실란인 A-187을 이용하였으며, 충전제로서는 CaO 및 SiO₂를, 경화제로서는 DICY(dicyan diamide)를 이용하였다. 하기 표 1에서의 각 성분의 함량 단위는 "중량%"이다.

[75] [표1]

성분		제품						
종류	구분	1	2	3	4	5	6	7
에폭시 수지	YD-128	38	34	30	24	20	14	10
희석제	PG-207	5	5	5	5	5	5	5
고무입자	F351	12	12	12	12	12	12	12
PE 마이크로 섬유	SYLOTHIX	0	4	8	4	8	4	8
우레탄 수지		30	30	30	40	40	50	50
변성 에폭시	3511	15	15	15	15	15	15	15
접착 촉진제	A-187	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충진제	CaO	3	3	3	3	3	3	3
	SiO ₂	2	2	2	2	2		2222 2222 222
경화제	DICY	5	5	5	5	5		5555 5555 5555
촉매	이미다졸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[76] 제품들의 특성 평가

[77] 상기와 같이 준비된 제품들을 각각에 대해서, 강판 재질의 접착전단강도 측정용 시편에 도포하여 180°C에서 20분 가열경화 하였다. 가열경화 후 접착전단강도, T-peel 강도 및 Impact-peel 강도 각각을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[78] [표2]

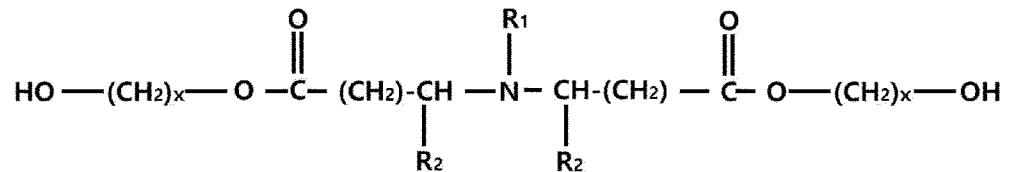
평가항목	제품						
	1	2	3	4	5	6	7
접착전단강도(MPa)	30	32	32	25	27	20	21
T-peel강도(N/25mm)	280	284	297	250	254	212	231
Impact-peel강도(N/mm) 23°C	48	47	52	43	41	39	34
연신율(%)	8.1	8.5	8.6	11	12.4	18.3	20.5

[79] 표 2를 참조하면, 연신율이 낮은 값을 갖는 경우에는 높은 접착전단강도와 T-peel 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있고, 접착력이 낮아지면서 impact-peel 강도도 동일한 경향으로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 구조용 접착제 조성물에서 높은 연신율을 위해서는 합성된 유연한 우레탄 수지가 결정적인 역할을 하며, 제품 1과 같이 마이크로 섬유를 이용하지 않은 경우에 비해서는 제품 2 내지 7과 같이 마이크로 섬유를 도입한 경우 연신율이 높은 것을 확인할 수 있다.

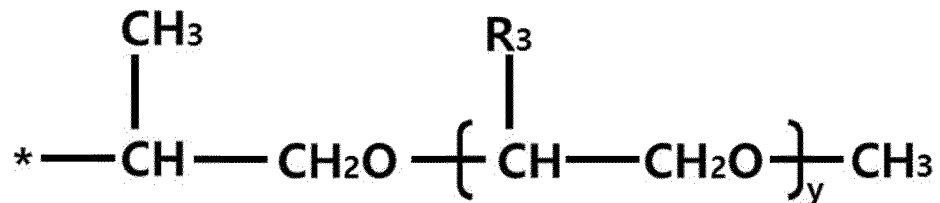
[80] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

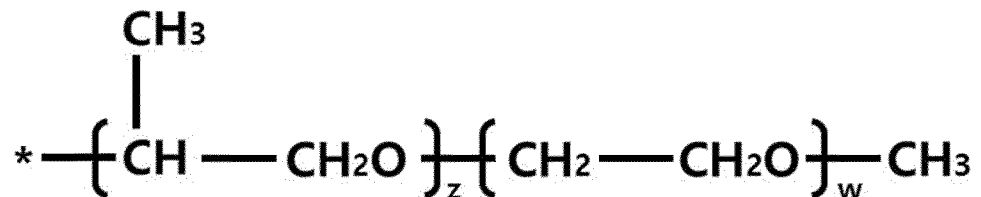
- [청구항 1] 에폭시 수지;
 하기 화학식 1로 나타내는 폴리올을 이용하여 형성한 우레탄 수지; 및
 에폭시 경화제를 포함하는,
 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물;
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서, x는 2 내지 10의 정수를 나타내고,
 R_1 은 하기 화학식 1-a 또는 1-b로 나타내는 작용기이며,
 R_2 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,
 [화학식 1-a]



[화학식 1-b]



상기 화학식 1-a에서 y는 10 내지 100의 정수를 나타내고, R_3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고,
 상기 화학식 1-b에서 z 및 w는 각각 독립적으로 5 내지 100의 정수를 나타낸다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 우레탄 수지는
 상기 화학식 1로 나타내는 폴리올과 함께,
 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG) 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(polytetramethylene ether glycol, PTMEG) 중 적어도 어느 하나와 함께 이용하여 형성한 것을 특징으로 하는,
 높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.

- [청구항 3] 제1항에 있어서,
고무 입자 및 마이크로 섬유 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을
특징으로 하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
변성 에폭시 수지, 접착 촉진제, 충전제 및 촉매를 더 포함하는 것을
특징으로 하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 우레탄 수지는 별모양(star-shape)을 갖는 성형 구조체인 것을
특징으로 하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 우레탄 수지는
이소시아네이트, 사슬 연장제 및 말단 블로킹 화합물을 상기 화학식 1로
나타내는 폴리올과 함께 반응시켜 제조된 것을 특징으로 하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 사슬 연장제는
하이드록시가 적어도 3개 이상인 단분자 구조의 화합물인 것을 특징으로
하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
고무 입자, 마이크로 섬유, 변성 에폭시 수지, 접착 촉진제, 충전제 및
촉매를 더 포함하는 경우, 구조용 접착제 조성물 전체 중량에 대해,
상기 에폭시 수지 15 내지 70 중량%;
상기 변성 에폭시 수지 5 내지 15 중량%;
상기 우레탄 수지 10 내지 70 중량%;
상기 충전제 2 내지 10 중량%;
상기 고무 입자 2 내지 15 중량%;
상기 마이크로 섬유 0.5 내지 10 중량%;
상기 에폭시 경화제 4 내지 7 중량%;
상기 촉매 0.1 내지 1 중량%; 및
상기 접착 촉진제 0.1 내지 0.5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는,
높은 연신율 및 내충격성을 갖는 구조용 접착제 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 175/04(2006.01)i, C09J 175/08(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 163/00; C08F 299/06; C08G 18/67; C08G 18/69; C08G 18/80; C08L 63/00; C08L 75/04; C09J 175/04; C09J 175/08; C09J 11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus), Google & Keywords: adhesive, epoxy resin, urethane resin, epoxy hardener, elongation percentage, impact resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017-044359 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 16 March 2017 See page 11; claims 1, 2, 5, 6.	1-8
A	JP 2007-023177 A (DAINIPPON INK & CHEM. INC.) 01 February 2007 See abstract; claims 1, 3-6; paragraphs [0002], [0012]-[0021], [0029], [0035], [0043].	1-8
A	KR 10-2008-0013991 A (ADEKA CORPORATION) 13 February 2008 See the entire document.	1-8
A	KR 10-1997-0059251 A (LG CABLE AND MACHINERY LTD.) 12 August 1997 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2010-0059818 A (HENKEL CORPORATION et al.) 04 June 2010 See the entire document.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 OCTOBER 2018 (02.10.2018)

Date of mailing of the international search report

02 OCTOBER 2018 (02.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2017-044359 A1	16/03/2017	CN 107922576 A EP 3347394 A1 KR 10-2018-0052647 A	17/04/2018 18/07/2018 18/05/2018
JP 2007-023177 A	01/02/2007	NONE	
KR 10-2008-0013991 A	13/02/2008	CN 101193975 A CN 101193975 B EP 1900774 A1 EP 1900774 A4 EP 1900774 B1 EP 1900774 B2 JP 5258290 B2 KR 10-1246153 B1 US 2009-0131605 A1 WO 2006-132093 A1	04/06/2008 12/01/2011 19/03/2008 11/01/2012 31/10/2012 19/07/2017 07/08/2013 20/03/2013 21/05/2009 14/12/2006
KR 10-1997-0059251 A	12/08/1997	NONE	
KR 10-2010-0059818 A	04/06/2010	CN 101821333 A EP 2173810 A2 EP 2173810 A4 US 2010-0130655 A1 WO 2009-017690 A2 WO 2009-017690 A3	01/09/2010 14/04/2010 25/07/2012 27/05/2010 05/02/2009 16/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 175/04(2006.01)i, C09J 175/08(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 163/00; C08F 299/06; C08G 18/67; C08G 18/69; C08G 18/80; C08L 63/00; C08L 75/04; C09J 175/04; C09J 175/08; C09J 11/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus), Google & 키워드: 접착제, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 에폭시 경화제, 연신율, 내충격성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2017-044359 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2017.03.16 페이지 11: 청구항 1, 2, 5, 6 참조.	1-8
A	JP 2007-023177 A (DAINIPPON INK & CHEM. INC.) 2007.02.01 요약; 청구항 1, 3-6; 단락 [0002], [0012]-[0021], [0029], [0035], [0043] 참조.	1-8
A	KR 10-2008-0013991 A (가부시키가이샤 아테카) 2008.02.13 전체 문헌 참조.	1-8
A	KR 10-1997-0059251 A (LG 전선 주식회사) 1997.08.12 전체 문헌 참조.	1-8
A	KR 10-2010-0059818 A (헨켈 코포레이션 등) 2010.06.04 전체 문헌 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 10월 02일 (02.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 02일 (02.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2017-044359 A1	2017/03/16	CN 107922576 A EP 3347394 A1 KR 10-2018-0052647 A	2018/04/17 2018/07/18 2018/05/18
JP 2007-023177 A	2007/02/01	없음	
KR 10-2008-0013991 A	2008/02/13	CN 101193975 A CN 101193975 B EP 1900774 A1 EP 1900774 A4 EP 1900774 B1 EP 1900774 B2 JP 5258290 B2 KR 10-1246153 B1 US 2009-0131605 A1 WO 2006-132093 A1	2008/06/04 2011/01/12 2008/03/19 2012/01/11 2012/10/31 2017/07/19 2013/08/07 2013/03/20 2009/05/21 2006/12/14
KR 10-1997-0059251 A	1997/08/12	없음	
KR 10-2010-0059818 A	2010/06/04	CN 101821333 A EP 2173810 A2 EP 2173810 A4 US 2010-0130655 A1 WO 2009-017690 A2 WO 2009-017690 A3	2010/09/01 2010/04/14 2012/07/25 2010/05/27 2009/02/05 2009/04/16