

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0021599

(43) 공개일자

2014년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 183/02 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-7026908

(22) 출원일자(국제)

2012년04월05일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2013년10월11일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2012/056270

(87) 국제공개번호

WO 2012/139965

국제공개일자

2012년10월18일

(30) 우선권주장

11162054.8 2011년04월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

헨켈 아일랜트 리미티드

독일 40789 몬하임 알프레드-노벨-스트라쎄 10

(72) 발명자

켈리, 루스

아일랜드 15 더블린 클로니 한스필드 43

램버트, 로버트, 제이.

아일랜드 카운티 더블린 루칸

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

심미성, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **내수성이 향상된 시아노아크릴레이트 접착제**

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 시아노아크릴레이트 접착제, 더 구체적으로는 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르, 하나 이상의 비스-실란 및 임의로 하나 이상의 모노실란을 포함하는 1액형 접착제에 관한 것이고, 내수성이 향상된 순간 접착제로서의 상기 접착제의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

맥도나, 리사

아일랜드 24 더블린 탈라트 드셀비 드라이브 21

펠란, 마리사

아일랜드 로스크리아 코. 티퍼레리 코르빌, “글렌
데일”

더피, 코르막

아일랜드 코. 라우스 던독 켄킨스타운

페이, 니겔

독일 40233 뒤셀도르프 베토벤스트라췌 35

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 1액형 접착제의 총량을 기준으로, 30 wt.-% 이상의 양의 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르;
b) 하나 이상의 비스-실란; 및
c) 임의로 하나 이상의 모노실란을
포함하는 1액형 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르가 알릴 2-시아노아크릴레이트, 2-메톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 2-에톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 메틸 2-시아노아크릴레이트, 에틸 2-시아노아크릴레이트, n-프로필 2-시아노아크릴레이트, 이소-프로필 2-시아노아크릴레이트, n-부틸 2-시아노아크릴레이트, 테트라히드로푸릴 2-시아노아크릴레이트, n-펜틸 2-시아노아크릴레이트, 네오펜틸 2-시아노아크릴레이트, 시클로헥실 2-시아노아크릴레이트, 1-옥틸 2-시아노아크릴레이트 및/또는 2-옥틸 2-시아노아크릴레이트 및/또는 이들의 조합에서 선택된 것인 1액형 접착제.

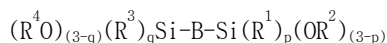
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르가, 1액형 접착제의 총량을 기준으로 55 내지 99.5 wt.-%의 양으로 존재하는 것인 1액형 접착제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 비스-실란이 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 것인 1액형 접착제.

[화학식 (I)]



(여기서, p는 0 내지 3이고, q는 0 내지 3이고, B는 1 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 2가 연결기를 나타내고, 각각의 R^1 및 각각의 R^3 는 수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R^2 및 각각의 R^4 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택된다)

청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 (I)의 2가 연결기 B가 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 2가 알킬렌기인 1액형 접착제.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 화학식 (I)의 p 및 q가 각각 0이고(거나) 화학식 (I)의 각각의 R^2 및 각각의 R^4 가 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필인 1액형 접착제.

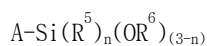
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 비스-실란이 1,1-비스(트리메톡시실릴)메탄, 1,1-비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,1-비스(트리프로폭시실릴)메탄, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리프로폭시실릴)에탄, 1,3-비스(트리메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리에톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리프로폭시실릴)프로판, 1,4-비스(트리메톡시실릴)부탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)부탄, 1,4-비스(트리프로폭시실릴)부탄, 1,5-비스(트리메톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(트리에톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(트리프로폭시실릴)펜탄, 1,6-비스(트리메톡시실릴)헥산, 1,6-비스(트리에톡시실릴)헥산, 1,6-비스(트리프로폭시실릴)헥산 및/또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 것인 1액형 접착제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 모노실란이 하기 화학식 (II)로 나타내어지는 것인 1액형 접착제.

[화학식 (II)]



(여기서, n는 0 내지 3이고, A는 1 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 잔기이고, 각각의 R^5 는 수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R^6 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택된다)

청구항 9

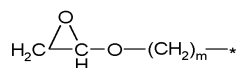
제8항에 있어서, 화학식 (II)의 n이 0이고(거나) 화학식 (II)의 각각의 R^6 이 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필인 1액형 접착제.

청구항 10

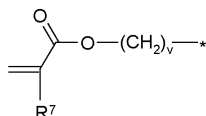
제8항 또는 제9항에 있어서, 화학식 (II)의 잔기 A가 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합 및/또는 하나 이상의 산소-함유 작용기를 포함하는 1액형 접착제.

청구항 11

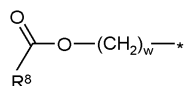
제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (II)의 잔기 A가 알킬, 시클로알킬, 아랄킬, 알케닐, 아랄케닐, 아릴,



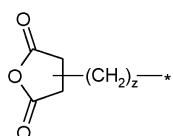
(여기서, m은 1 내지 10이다),



(여기서, v는 0 내지 10이고 R^7 은 수소 또는 알킬이다),



(여기서, w는 0 내지 10이고 R^8 은 알킬 또는 아릴이다), 또는



(여기서, z는 1 내지 10이다)으로부터

선택된 것인 1액형 접착제.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 모노실란이 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실

란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 프로필트리아세톡시실란, 비닐메틸디아세톡시실란, 1-(메트)아크릴옥시메틸트리메톡시실란, 2-(메트)아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 1-(메트)아크릴옥시메틸트리에톡시실란, 2-(메트)아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, (메트)아크릴옥시시클로헥실트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시시클로헥실트리에톡시실란, (3-트리메톡시실릴)프로필숙신산 무수물, (3-트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, 벤조일옥시에틸트리메톡시실란, 벤조일옥시프로필트리메톡시실란, 벤조일옥시에틸트리에톡시실란, 벤조일옥시프로필트리에톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 스티릴에틸트리에톡시실란, 스티릴프로필트리메톡시실란, 스티릴프로필트리에톡시실란 및/또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 것인 1액형 접착제.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 비스-실란이, 각각 1액형 접착제의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.5 wt.-%의 양으로 존재하고(거나) 하나 이상의 모노실란이 0.05 내지 2 wt.-%의 양으로 존재하는 1액형 접착제.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 접착제의 경화물.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 1액형 접착제 조성물을 기재 중 적어도 하나에 도포하는 단계 및 상기 기재들을 합치는 단계를 포함하는 기재 결합 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기재 중 적어도 하나가 유리 기재, 세라믹 기재, 자기 기재, 나무 기재, 플라스틱 기재 및/또는 금속 기재로부터 선택된 것인 기재 결합 방법.

청구항 17

내수성이 향상된 순간 접착제로서의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 1액형 접착제의 용도.

청구항 18

하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르를 포함하는, 접착제의 내수성을 향상시키기 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 정의된 하나 이상의 모노실란과 임의로 조합한 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 정의된 하나 이상의 비스-실란의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 시아노아크릴레이트 접착제, 더 구체적으로는 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르, 하나 이상의 비스-실란 및 임의로 하나 이상의 모노실란을 포함하는 1액형 접착제에 관한 것이고, 내수성이 향상된 순간 접착제로서의 상기 접착제의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 시아노아크릴레이트 접착제는 그것의 빠른 접착 및 매우 다양한 기재를 결합시키는 능력으로 알려져 있다. 이것은 순간 접착제로 판매되고 있다. 이것은, 단일 성분 접착제이기 때문에 만능 접착제로 유용하고, 매 도포에 적은 양만을 필요로 하기 때문에 매우 경제적이고, 일반적으로 경화를 용이하게 하는 어떠한 장비도 필요로 하지 않는다.

[0003] 불충분한 내수성으로 인해, 경화된 시아노아크릴레이트 접착제에 의해 형성된 접착 접합부가 고습 조건에 노출될 때 내구성이 없다는 것이 대개 관찰된다.

- [0004] 특정 1액형 또는 2액형 시아노아크릴레이트계 접착제가 특히 유리에 대한 내구성이 있고 내수성인 접착 결합을 형성하는데 사용될 수 있다는 것이 선행기술로부터 알려져 있다.
- [0005] 이 내용으로, 일본 특허 출원 번호 1993-207634는 실란이 시아노아크릴레이트 접착제의 도포 전에 유리를 전처리하는데 사용되는 것인 2액형 접착제 시스템을 개시한다.
- [0006] 이 2액형 시스템의 불편함은 WO 1998/07802 A1에 개시된 1액형 접착제 조성물로 극복된다. 여기서, 내수성 결합은 시아노아크릴레이트 단량체; 조성물의 15 내지 60 중량% w/w 양의 하나 이상의 가소제; 및 조성물의 0.01 중량% 내지 5.0 중량% w/w의 양의 하나 이상의 실란을 포함하는 1액형 유리-결합 접착제에 의해 형성된다. 전술된 발명의 적합한 실란 성분은 오직 모노실란만을 포함한다.
- [0007] 최신 기술에도 불구하고, 경화된 시아노아크릴레이트 접착제에 의해 형성된 접착 접합부의 내수성을 추가로 향상시키는 것이 바람직할 것이다. 구체적으로, 선행기술로부터의 비교가능한 접착제 제제보다 내수성 특성이 향상된 저장 안정성인 1액형 시아노아크릴레이트 접착제를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명은
- [0009] a) 1액형 접착제의 총량을 기준으로, 30 wt.-% 이상의 양의 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르;
- [0010] b) 하나 이상의 비스-실란; 및
- [0011] c) 임의로 하나 이상의 모노실란을
- [0012] 포함하는 1액형 접착제를 제공하여 상기 요구를 충족시킨다.
- [0013] 본 발명의 1액형 접착제는 상기 접착제의 경화물에 의해 형성된 접착 접합부가 향상된 내수성을 보이는 이점을 갖는다. 따라서, 서로 다른 기재들이 수분 또는 물과 영구적으로 또는 자주 접촉할지라도 이들 기재들을 결합시키는 것이 가능하다. 결과적으로, 본 발명의 1액형 접착제는 모든 가정용품에, 심지어 세척 사이클을 겪을 식기류에도 사용될 수 있다. 본 발명의 1액형 접착제의 다른 이점은 형성된 접착 접합부의 침습성 환경에 대한 향상된 내구성이다. 따라서, 물에 결합된 기재를 노출시키고(거나) 알칼리성 식기세척용 세정제가 사용되더라도, 가정용 식기세척기에서 상기 결합된 기재를 세척시키는 것이 가능하다.
- [0014] 본 발명은 추가로, 본 발명의 접착제의 경화물 및 기재 중 적어도 하나에 본 발명의 1액형 접착제 조성물을 도포시키는 단계 및 기재들을 합치는 단계를 포함하는 기재 결합 방법을 제공한다.
- [0015] 추가적인 측면에서, 본 발명은 내수성이 향상된 순간 접착제로서의 본 발명의 1액형 접착제의 용도에 관한 것이다.
- [0016] 다른 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르를 포함하는 접착제의 내수성을 향상시키기 위한 본 발명의 하나 이상의 비스-실란의 용도에 관한 것이다. 구체적으로, 전술된 접착제의 양호한 내수성은 본 발명의 하나 이상의 모노실란과 조합한 본 발명의 하나 이상의 비스-실란을 사용하여 달성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

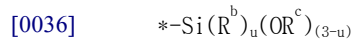
- [0017] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "1액형"은 하나 이상의 비스-실란 및 임의로 하나 이상의 모노실란을, 사용하기 전에 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르와 혼합하는 접착제 조성물을 지칭한다. 본 발명의 1액형 접착제는 저장-안정한 것이 바람직하고, 이것은 밀봉된 용기에 22 °C로 적어도 약 5일의 기간 동안 저장될 때, 비강화 외관 검사로 결정하여, 접착제 제제가 균질하게 남아있는 것을 의미한다.
- [0018] 비스-실란 및 모노실란은, 존재한다면 본 발명의 1액형 접착제의 자유로운 이동성 성분이고, 이것은 상기 실란 화합물이 담체 물질, 예컨대 고체 표면에 고정화되지 않는 것을 의미한다.
- [0019] 본 발명에서 내수성은 본 발명의 1액형 접착제의 경화물에 의해 형성된 접착 접합부의 내습성 및/또는 식기세척기 내성을 결정하여 측정된다. 내습성 및 식기세척기 내성은 실시예에 기술된 바와 같이 결정될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 1액형 접착제는 1액형 접착제의 총량을 기준으로, 30 wt.-% 이상의 양으로 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르를 포함한다. 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르의 양이 30 wt.-% 미만일 때는, 생성된 접착제가, 특히 습윤 및/또는 고습 조건에 노출될 때 안정하고 내구성 있는 결합을 형성할 수 없다.

- [0021] 적합한 2-시아노아크릴레이트 에스테르는 하기 화학식의 것일 수 있다.
- [0022] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})\text{COOR}^a$
- [0023] (여기서, R^a 는 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 할로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬 또는 아릴기로부터 선택된다)
- [0024] 바람직하게는, 2-시아노아크릴레이트 에스테르는 알킬 2-시아노아크릴레이트, 알콕시알킬 2-시아노아크릴레이트, 디-시아노아크릴레이트 및/또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0025] 적합한 알킬 2-시아노아크릴레이트는 C_{1-15} 알킬 2-시아노아크릴레이트, 예를 들어 메틸 2-시아노아크릴레이트, 에틸 2-시아노아크릴레이트, n-프로필 2-시아노아크릴레이트, 이소-프로필 2-시아노아크릴레이트, n-부틸 2-시아노아크릴레이트, 이소-부틸 2-시아노아크릴레이트, sec-부틸 2-시아노아크릴레이트, n-펜틸 2-시아노아크릴레이트, 네오-펜틸 2-시아노아크릴레이트, n-헥실 2-시아노아크릴레이트, 이소-헥실 2-시아노아크릴레이트, n-헵틸 2-시아노아크릴레이트, 2-에틸헥실 2-시아노아크릴레이트, n-옥틸 2-시아노아크릴레이트, 2-옥틸 2-시아노아크릴레이트, n-노닐 2-시아노아크릴레이트 및 n-데실 2-시아노아크릴레이트를 포함한다.
- [0026] 적합한 알콕시알킬 2-시아노아크릴레이트는 C_{3-10} 알콕시알킬 2-시아노아크릴레이트, 예를 들면 메톡시메틸 2-시아노아크릴레이트, 에톡시메틸 2-시아노아크릴레이트, 2-메톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 2-에톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 3-메톡시프로필 2-시아노아크릴레이트, 3-에톡시프로필 2-시아노아크릴레이트 및 3-프로폭시프로필 2-시아노아크릴레이트를 포함한다.
- [0027] 적합한 디-시아노아크릴레이트는 1,6-헥산디올-비스(2-시아노아크릴레이트), 1,8-옥탄디올-비스(2-시아노아크릴레이트), 1,10-데칸디올-비스(2-시아노아크릴레이트), 에틸렌 글리콜 2,2'-디시아노아크릴레이트, 2-부탄-1,4-디올 비스(2-시아노아크릴레이트) 및 2-부탄-1,4-디올 비스(2-시아노아크릴레이트)를 포함한다.
- [0028] 본 발명의 1액형 접착제에 사용될 수 있는 다른 바람직한 2-시아노아크릴레이트 에스테르는 테트라히드로푸릴 2-시아노아크릴레이트, 프로파르길 2-시아노아크릴레이트, 알릴 2-시아노아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 2-시아노아크릴레이트 및 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 2-시아노아크릴레이트를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 2-시아노아크릴레이트 에스테르는 알릴 2-시아노아크릴레이트, 2-메톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 2-에톡시에틸 2-시아노아크릴레이트, 메틸 2-시아노아크릴레이트, 에틸 2-시아노아크릴레이트, n-프로필 2-시아노아크릴레이트, 이소-프로필 2-시아노아크릴레이트, n-부틸 2-시아노아크릴레이트, 테트라히드로푸릴 2-시아노아크릴레이트, n-펜틸 2-시아노아크릴레이트, 네오펜틸 2-시아노아크릴레이트, 시클로헥실 2-시아노아크릴레이트, 1-옥틸 2-시아노아크릴레이트 및/또는 2-옥틸 2-시아노아크릴레이트 및/또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 다른 2-시아노아크릴레이트 에스테르 또한 사용될 수 있지만, 바람직하게는 에틸 2-시아노아크릴레이트 및/또는 n-부틸 2-시아노아크릴레이트가 본 발명에서 사용된다.
- [0030] 본 발명의 2-시아노아크릴레이트 에스테르는 당업계에 알려져 있고, 예를 들면 렙(Leung) 등의 5,328,687, 위커(Wicker) 등의 3,527,841, 로버트슨(Robertson) 등의 3,722,599, 크로넨탈(Kronenthal) 등의 3,995,641, 오버헨츠(Overhults)의 3,940,362, 맥아들(McArdle) 등의 7,718,821 및 7,659,423의 번호가 붙은 미국 특허에 기술되어 있다.
- [0031] 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르는, 각각 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 40 wt.-% 이상의 양으로, 더 바람직하게는 55 wt.-% 이상의 양으로, 그리고 특히 바람직하게는 75 wt.-% 이상의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르는, 각각 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 55 내지 99.5 wt.-%의 양으로, 바람직하게는 70 내지 99 wt.-%의 양으로, 그리고 더 바람직하게는 75 내지 98 wt.-%의 양으로 존재한다.
- [0032] 전술된 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르 외에, 본 발명의 1액형 접착제는 하나 이상의 비스-실란을 추가로 포함한다. 본 발명의 1액형 접착제에 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르 및 하나 이상의 비스-실란의 조합물을 사용함으로써, 상기 접착제의 내수성이 향상된다. 특히, 본 발명의 1액형 접착제의 다른 특성, 예컨대 이것의 빠른 결합 속도 및 매우 다양한 기재를 결합시키는 능력은 비스-실란 성분의 첨가에 의해 현저하게 부정적으로 영향을 받지 않는다.
- [0033] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "비스-실란"은 분자 당 정확하게 두 개의 규소 원자를 갖는 실란 화합물을 지

칭하고, 여기서 두 개의 규소 원자는 2가 연결기에 의해 서로와 연결되고 각 규소 원자는 세 개의 추가 치환체를 가지고, 여기서 추가 치환체 중 적어도 하나는 알콕시 잔기인 것이 바람직하다. 결과적으로, 본 발명의 비스-실란은 두 개의 말단 실릴기, 바람직하게는 두 개의 말단 알콕시 실릴기를 포함한다.

[0034] 본 발명의 비스-실란의 2가 연결기는 1 내지 40, 바람직하게는 2 내지 20, 그리고 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기일 수 있고, 여기서 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌이 2가 연결기인 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 본 발명의 비스-실란의 말단 실릴기는 하기 화학식으로 나타내어진다.



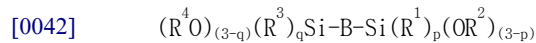
[0037] (여기서, u 는 0, 1 또는 2, 각각의 R^b 는 수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R^c 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택된다)

[0038] 특히 바람직한 실시태양에서, u 는 0이고 R^c 는 알킬로부터 선택되고, 여기서 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, n -프로필 및 이소-프로필을 포함한다. 본 발명의 비스-실란의 적합한 말단 실릴기는 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리- n -프로폭시실란 및/또는 트리-이소-프로폭시실란기를 포함한다.

[0039] 본 발명의 비스-실란은 비-중합성 화합물인 것이 바람직하고, 이것은 상기 비스-실란의 분자량이 바람직하게는 1000 g/mol 미만, 더 바람직하게는 750 g/mol 미만, 그리고 특히 바람직하게는 500 g/mol 미만인 것을 의미한다.

[0040] 본 발명의 적합한 비스-실란은 하기 화학식 (I)로 나타내어질 수 있다.

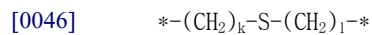
[0041] [화학식 (I)]



[0043] (여기서, p 는 0 내지 3이고, q 는 0 내지 3이고, B 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 2가 연결기를 나타내고, 각각의 R^1 및 각각의 R^3 는 수소, 할로젠, C_{1-5} 알킬과 같은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R^2 및 각각의 R^4 는 C_{1-5} 알킬과 같은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택된다)

[0044] 또한, 전술된 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실 잔기는 적합하게는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 플루오린, 클로린, 브로민 또는 아이오딘을 포함한다.

[0045] 화학식 (I)의 2가 연결기 B 는 1 내지 24, 바람직하게는 2 내지 20 그리고 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기일 수 있고, 여기서 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌이 바람직하다. 대체 실시태양에서, 화학식 (I)의 2가 연결기 B 는 1 내지 24, 바람직하게는 2 내지 20 그리고 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자 및 하나 이상의 황 원자를 포함한다. 따라서, 2가 연결기는 하기 화학식의 것일 수 있다.



[0047] (여기서, k 는 1 내지 5이고 l 은 1 내지 5이다)

[0048] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 화학식 (I)의 p 및 q 는 각각 0이고(거나) 화학식 (I)의 각각의 R^2 및 각각의 R^4 는 메틸, 에틸, n -프로필 또는 이소-프로필이다.

[0049] 본 발명의 비스-실란은 광범위한 알콕시 실란으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 바람직한 비스-실란은 1,1-비스(트리메톡시실릴)메탄, 1,1-비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,1-비스(트리프로폭시실릴)메탄, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리프로폭시실릴)에탄, 1,3-비스(트리메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리에톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리프로폭시실릴)프로판, 1,4-비스(트리메톡시실릴)부탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)부탄, 1,4-비스(트리프로폭시실릴)부탄, 1,5-비스(트리메톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(트리에톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(트리프로폭시실릴)펜탄, 1,6-비스(트리메톡시실릴)헥산, 1,6-비스(트리에톡시실릴)헥산, 1,6-비스(트리프로폭시실릴)헥산 및/또는 이들의 임의의 조합으로부터

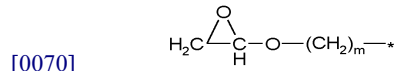
선택된다.

- [0050] 상기 사용된 바와 같이, 용어 "트리프로폭시"는 트리-n-프로폭시 및/또는 트리-이소-프로폭시를 지칭한다.
- [0051] 상용성 및 성능의 특히 양호한 균형을 주는 비스-실란은 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리프로폭시실릴)에탄, 1,3-비스(트리메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리에톡시실릴)프로판 및 1,3-비스(트리프로폭시실릴)프로판을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 비스-실란은 당업계에 알려져 있고, 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG), 겔레스트 인크.(Gelest Inc.) 및 에보닉 인드스트리스 아게(Evonik Industries AG)를 포함하여, 다양한 회사로부터 시판되고 있다.
- [0053] 본 발명의 하나 이상의 비스-실란은, 각각 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.5 wt.-%의 양으로, 바람직하게는 0.015 내지 0.25 wt.-%의 양으로, 그리고 더 바람직하게는 0.02 내지 0.1 wt.-%의 양으로 존재하는 것이 더 바람직하다. 생성된 1액형 접착제가 훌륭한 저장 안정성 및 낮은 점도를 모두 갖고 특히 양호한 내수성을 갖기 때문에, 전술된 농도 범위의 본 발명의 비스-실란의 사용은 유리하다.
- [0054] 내습성 및/또는 식기세척기 내성은 하나 이상의 모노실란과 조합한 하나 이상의 전술된 비스-실란을 사용하여 추가로 향상될 수 있다.
- [0055] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "모노실란"은 분자 당 정확하게 하나의 규소 원자를 갖고, 여기에 결합된 4개의 치환체가 있는(단, 모든 4개의 치환체가 수소는 아니다) 실란 화합물을 지칭한다. 바람직하게는, 하나 이상의 치환체는 알콕시 잔기이고, 여기서 4개의 치환체 중 3개가 알콕시 잔기인 것이 특히 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 모노실란은 비-중합성 화합물인 것이 바람직하고, 이것은 상기 모노실란의 분자량이 바람직하게는 1000 g/mol 미만, 더 바람직하게는 750 g/mol 미만, 그리고 특히 바람직하게는 500 g/mol 미만인 것을 의미한다.
- [0057] 본 발명의 모노실란은 하기 화학식 (II)로 나타내어질 수 있다.
- [0058] [화학식 (II)]
- [0059] $A-Si(R^5)_n(OR^6)_{(3-n)}$
- [0060] (여기서, n는 0 내지 3, 바람직하게는 0, 1 또는 2이고, A는 1 내지 40, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 잔기이고, 각각의 R^5 는 수소, 할로젠, C₁₋₅ 알킬과 같은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R^6 는 C₁₋₅ 알킬과 같은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실로부터 독립적으로 선택된다)
- [0061] 또한, 전술된 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아실 잔기는 적합하게는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 플루오린, 클로린, 브로민 또는 아이오딘을 포함한다.
- [0062] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 화학식 (II)의 n은 0이고(거나) 화학식 (II)의 각각의 R^6 는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필이다.
- [0063] 화학식 (II)의 잔기 A는 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 직쇄형 사슬, 분지형, 환형 또는 선형 탄화수소 잔기일 수 있다. 본 발명의 일부 실시태양에서, A는 알킬, 시클로알킬 또는 알케닐기이다.
- [0064] 별법으로, 잔기 A는 하나 이상의 방향족기를 포함할 수 있다. 본 내용에서, 화학식 (II)의 잔기 A는 아랄킬, 아랄케닐 또는 아릴기로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0065] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "아랄킬"은 알킬 부분을 통해 연결된 알킬-아릴을 지칭하고 알킬 부분은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소를 함유한다. 아랄킬기의 예는 벤질, 에틸페닐, 프로필페닐, 나프틸메틸 등을 포함한다.
- [0066] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "아랄케닐"은 알케닐 부분을 통해 연결된 알케닐-아릴을 지칭하고 알케닐 부분은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소를 함유한다.
- [0067] 바람직하게는, 화학식 (II)의 잔기 A는 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합 및/또는 하나 이상의 산소-함유 작용기를 포함하고, 여기서 상기 산소-함유 작용기는 바람직하게는 에폭시, 에스테르, 카복실, 무수물 및/또는

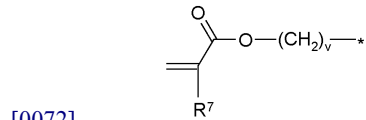
(메트)아크릴로일기로부터 선택된다.

[0068] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴로일"은 메타크릴로일 및/또는 아크릴로일을 지칭한다.

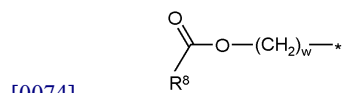
[0069] 본 발명의 예시적인 실시태양에서, 화학식 (II)의 잔기 A는 하기 작용기 중 하나로부터 선택된다.



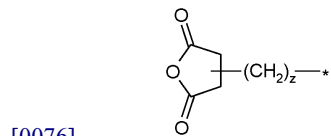
[0071] (여기서, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5이다);



[0073] (여기서, v는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5이고 R⁷은 수소, 또는 메틸 또는 에틸과 같은 알킬이다);



[0075] (여기서, w는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5이고 R⁸은 메틸 또는 에틸과 같은 알킬 또는 페닐과 같은 아릴이다);



[0076]

[0077] (여기서, z는 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 5이다)

[0078] 본 발명의 모노실란은 광범위한 서로 다른 트리알콕시실란으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 바람직한 모노실란은 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 프로플트리아세톡시실란, 비닐메틸디아세톡시실란, 1-(메트)아크릴옥시메틸트리메톡시실란, 2-(메트)아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 1-(메트)아크릴옥시메틸트리에톡시실란, 2-(메트)아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, (메트)아크릴옥시시클로헥실트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시시클로헥실트리에톡시실란, (3-트리메톡시실릴)프로필숙신산 무수물, (3-트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, 벤조일옥시에틸트리메톡시실란, 벤조일옥시프로필트리메톡시실란, 벤조일옥시에틸트리에톡시실란, 벤조일옥시프로필트리에톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 스티릴에틸트리에톡시실란, 스티릴프로필트리메톡시실란, 스티릴프로필트리에톡시실란 및/또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0079] 전술된 모노실란은 바람직하게는 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄 또는 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄과의 조합으로 사용된다.

[0080] 본 발명의 모노실란은 당업계에 알려져 있고, 마커 케미 아게, 젤레스트 인크. 및 예보닉 인두스트리스 아게를 포함하여, 다양한 회사로부터 시판되고 있다.

[0081] 본 발명의 하나 이상의 모노실란은, 각각 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 0.05 내지 2 wt.-%의 양으로, 바람직하게는 0.1 내지 1 wt.-%의 양으로, 그리고 더 바람직하게는 0.15 내지 0.5 wt.-%의 양으로 존재하는 것이 더 바람직하다.

[0082] 본 발명의 비스-실란 및 모노-실란 모두가 각각 본 발명의 총량을 기준으로 하기의 양으로 사용될 때, 세라믹 기재에 대해 특히 양호한 내수성이 달성된다.

[0083] - 하나 이상의 비스-실란 0.01 내지 0.5 wt.-% 및 하나 이상의 모노실란 0.05 내지 2 wt.-%;

[0084] - 하나 이상의 비스-실란 0.015 내지 0.25 wt.-% 및 하나 이상의 모노실란 0.1 내지 1 wt.-%;

- [0085] - 하나 이상의 비스-실란 0.02 내지 0.1 wt.-% 및 하나 이상의 모노실란 0.15 내지 0.5 wt.-%
- [0086] 본 발명의 1액형 접착제에서 모노실란 성분으로부터의 규소 원자 대 비스-실란 성분으로부터의 규소 원자의 몰비가 10:1 내지 1:1 범위, 바람직하게는 5:1 내지 2:1 범위일 때, 결합력 및 내수성의 특히 양호한 균형이 실현될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 1액형 접착제는 추가로 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있고, 이것은 바람직하게는 음이온성 중합개시제, 라디칼성 중합개시제, 증점제, 가소제, 촉진제, 강화제, 충전제, 향료, 염료, 안료, 내열제, 레올로지개질제, 접착 촉진제, 색변화 지시약 및/또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0088] 존재한다면, 본 발명의 1액형 접착제의 모든 첨가제의 총량은, 각각 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 0.1 내지 50 wt.-% 범위, 바람직하게는 0.5 내지 20 wt.-% 범위 그리고 더 바람직하게는 5 내지 15 wt.-% 범위인 것이 바람직하다.
- [0089] 하나 이상의 음이온성 중합개시제는 저장 동안 1액형 접착제의 안정성을 증가시키기 위해 본 발명의 1액형 접착제에 첨가될 수 있다. 유용한 개시제의 예는 이산화황, 삼산화황, 산화질소, 플루오린화수소, 삼플루오린화붕소, 메탄 술폰산, 방향족 술폰산, 지방족 술폰산, 인산, 술폰 및 이들의 조합을 포함한다. 개시제의 양은 적합하게는 1액형 접착제의 경화를 저감시키기 위해 임의의 편리한 양일 것이다. 바람직하게는, 음이온성 중합의 개시제는, 1액형 접착제의 총량을 기준으로 약 0.0001 내지 약 0.1 wt.-%로 존재한다.
- [0090] 하나 이상의 라디칼성 중합개시제는, 저장 동안 빛에 의해 형성된 라디칼을 붙잡을 목적을 위해 본 발명의 1액형 접착제에 첨가될 수 있다. 이러한 개시제는 보통 예를 들면, 히드로퀴논 및 히드로퀴논 모노메틸 에테르를 포함하는 페놀형의 것이다. 본원에 사용하기 적합한 다른 개시제는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert부틸페놀), 부틸화된 히드록시톨루엔 및 부틸화된 히드록시아니솔을 포함한다. 바람직하게는, 라디칼성 중합의 개시제는 1액형 접착제의 총량을 기준으로 약 0.001 내지 약 0.2 wt.-%로 존재한다.
- [0091] 하나 이상의 증점제는 1액형 접착제의 점도를 증가시키기 위해 첨가될 수 있다. 다양한 중합체는 증점제로 사용될 수 있고, 예는 폴리(메틸 메타크릴레이트)("PMMA"), 폴리(에틸 메타크릴레이트)("PEMA"), 메타크릴레이트형 공중합체, 아크릴계 고무, 셀룰로스 유도체, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐아세테이트-폴리비닐클로라이드 공중합체 및 폴리(α -시아노아크릴레이트)를 포함한다. 증점제의 적합한 양은, 일반적으로 1액형 접착제의 총량을 기준으로 약 0.01 내지 30 wt.-%, 바람직하게는 5.0 내지 25 wt.-%이다.
- [0092] 또한, 하나 이상의 가소제는 내구성, 및 충격, 열, 및 수분 내성을 추가로 돕기 위해 첨가될 수 있다. 대표적인 가소제는 알킬 프탈레이트, 아젤레이트, 아디페이트, 세바케이트, 시트레이트, 포스페이트, 숙시네이트, 벤조에이트 및 트리멜리테이트를 포함한다. 바람직한 가소제는 디부틸 프탈레이트, 벤질부틸 프탈레이트, 디헥틸 프탈레이트, 디부틸 세바케이트, 글리세린 트리아세테이트, 아세틸트리에틸시트레이트 및 디에틸렌글리콜 디벤조에이트이다. 2개 이상의 서로 다른 가소제의 블렌드 또한 유익하다. 하나 이상의 가소제는, 1액형 접착제의 총량을 기준으로 바람직하게는 약 0.05 내지 약 25 wt.-%의 양으로, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 15 wt.-%의 양으로 존재한다.
- [0093] 1액형 접착제에 유용할 수 있는 촉진제는 예를 들면, 칼릭스아렌, 옥사칼릭스아렌, 실라크라운, 시클로헥스트린 및 이들의 조합을 포함한다. 많은 칼릭스아렌 및 옥사칼릭스아렌이 알려져 있고, 특허 문헌에 보고되어 있다. 미국 특허 번호 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966, 및 4,855,461 참조(이것의 각각의 개시는 이로써 본원에 참고로 분명히 인용된다).
- [0094] 크라운 에테르는 촉진제의 다른 잠재적으로 유용한 부류이다. 크라운 에테르의 호스트(host)는 알려져 있다. 예를 들면, 개별적으로 또는 조합으로, 또는 상기 기술된 칼릭스아렌 및 옥사칼릭스아렌과 조합하여 본원에서 사용될 수 있는 예는 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5, 디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 아심-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼일-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-18-크라운-6, 1,2-비닐벤조-15-크라운-5, 1,2-비닐벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-시클로헥실-18-크라운-6, 아심-디벤조-22-크라운-6 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-옥시젠-20-크라운-7을 포함한다. 미국 특허 번호 4,837,260(사토(Sato)) 참조(이것의 개시는 이로써 본원에 참고로 분명히 인용된다).
- [0095] 촉진제의 추가적인 잠재적으로 유용한 부류는 폴리에틸렌 글리콜 및/또는 에톡실화된 화합물이다. 예를 들면,

미국 특허 번호 6,294,629 및 6,835,789 참조(이것의 각각의 개시는 이로써 본원에 참고로 분명히 인용된다).

- [0096] 하나 이상의 촉진제는, 본 발명의 1액형 접착제의 총량을 기준으로 약 0.01 내지 약 10 wt.-%의 양으로, 그리고 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 wt.-%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 1액형 접착제에 유용할 수 있는 촉진제는 예를 들면 섬유, 유리(비드, 분쇄된 유리, 단편 등), 고무, 무기 충전제 및 합성물을 포함한다. 카본 블랙, 및 실리카 및/또는 석영 같은 무기 충전제가 바람직하다. 하나 이상의 충전제는, 1액형 접착제의 총량을 기준으로 바람직하게는 약 0.05 내지 약 25 wt.-%의 양으로, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 15 wt.-%의 양으로 존재한다.
- [0098] 강화제, 향료, 염료, 안료, 접착 촉진제 등은 제제의 안정성 또는 특성에 악영향을 주지 않는 양으로 사용 목적에 따라 본 발명의 1액형 접착제에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제의 사용은 시아노아크릴레이트 접착제 분야에서의 숙련자의 기술 내이고 본원에서 상세하게 설명될 필요가 없다.
- [0099] 본 발명의 1액형 접착제의 하나의 전형적인 제제는, 1액형 접착제의 총량을 기준으로
- [0100] a) 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르 55 내지 99.5 wt.-%;
- [0101] b) 하나 이상의 비스-실란 0.01 내지 0.5 wt.-%;
- [0102] c) 하나 이상의 모노실란 0 내지 2 wt.-%; 및
- [0103] d) 하나 이상의 첨가제 0 내지 42.5 wt.-%를
- [0104] 포함하거나, 이것으로 이루어진다.
- [0105] 본 발명의 1액형 접착제의 다른 전형적인 제제는, 1액형 접착제의 총량을 기준으로
- [0106] a) 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르 70 내지 99 wt.-%;
- [0107] b) 하나 이상의 비스-실란 0.015 내지 0.25 wt.-%;
- [0108] c) 하나 이상의 모노실란 0.1 내지 1 wt.-%; 및
- [0109] d) 하나 이상의 첨가제 0.3 내지 28.75 wt.-%를
- [0110] 포함하거나, 이것으로 이루어진다.
- [0111] 또한, 본 발명은 본 발명의 1액형 접착제를 이용하는 기재의 결합 방법에 관한 것이다. 이 방법에서, 본 발명의 1액형 접착제가 기재 중 적어도 하나(일부)에 도포되고, 이후에 기재들을 합친다. 본 발명의 방법에 사용되는 바람직한 기재는 유리 기재, 세라믹 기재, 자기 기재, 나무 기재, 플라스틱 기재 및/또는 금속 기재로부터 선택된다.
- [0112] 추가적인 측면에서, 본 발명은 내수성이 향상된 순간 접착제로서의 본 발명의 1액형 접착제의 용도에 관한 것이다.
- [0113] 다른 측면에서, 본 발명은, 본 발명에서 규정된 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르를, 바람직하게는 이 접착제의 총량을 기준으로 30 wt.-% 이상의 양으로 포함하는 접착제의 내수성을 향상시키기 위한 본 발명의 하나 이상의 비스-실란의 용도에 관한 것이다.
- [0114] 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르는, 각각 이 접착제의 총량을 기준으로 40 wt.-% 이상의 양으로, 더 바람직하게는 55 wt.-% 이상의 양으로, 그리고 특히 바람직하게는 75 wt.-% 이상의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 하나 이상의 2-시아노아크릴레이트 에스테르는, 각각 이 접착제의 총량을 기준으로 55 내지 99.5 wt.-%의 양으로, 바람직하게는 70 내지 99 wt.-%의 양으로, 그리고 더 바람직하게는 75 내지 98 wt.-%의 양으로 존재한다.
- [0115] 특히 양호한 내수성은 본 발명의 본 발명의 하나 이상의 모노실란과 조합한 본 발명의 하나 이상의 비스-실란을 사용하여 달성된다.
- [0116] 실시예
- [0117] 이 실시예에서, 다수의 접착제 제제를 중량 퍼센트를 기준으로 제조하였고 식기세척에 대한 내성 및/또는 습한 조건에의 노출에 대한 내성을 평가하였다.

[0118] 하기 약어를 이 부문에서 사용한다:

[0119] PMMA = 폴리메틸메타크릴레이트

[0120] DC = 식기세척기 사이클

[0121] RH = 상대습도

[0122] BisTMOE = 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄

[0123] BisTEOE = 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄

[0124] VTMS = 비닐트리메톡시실란

[0125] 식기세척기 내성

[0126] 식기세척기 내성을, 2개의 겹침-전단 시편을 322.6 mm^2 의 결합 면적으로 결합하고 22°C 에서 24시간 동안 이것을 경화하게 하여 결정하였다. 기재 중 하나에 시험 접착제 체제를 도포하고 즉시 접합을 완료하여 결합된 조립체를 형성하였다. 할당된 경화 시간 후에, 이어서 이 결합은 올인원(all-in-one) 식기세척기 정제(세정제, 행균 보조제(rinse aid) 및 염)를 사용하는 표준 가정용 식기세척 기계(보쉬 엑셀(Bosch Exxcel)형, 에코워시(Ecowash) 프로그램)에서 식기세척기 사이클을 받았다. 이 결합을 각 사이클 종료시에 완전성에 대해 손으로 평가하였고 결합을 파괴하는데 요구되는 세척의 수를 기록하였다. 이 결과를 3개 이상의 결합의 평균으로 매긴다. 세라믹을 결합된 조립체의 한면 또는 양면에 대해 매긴 경우에, 흰 세라믹 타일의 광택면을 사용한다.

[0127] 내습성

[0128] 내습성을, 상기 기술된 바와 같은 겹침-전단 결합을 322.6 mm^2 의 결합 면적으로 제조하여, 고정하고, 22°C 에서 24시간 동안 이것을 경화하게 하여 결정하였다. 이어서 이 결합은 습윤 및 습도($40^\circ\text{C}/98\% \text{ RH}$ 또는 $30^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$)에서 에이징시켰다. 이어서 인장 전단 결합력을 인스트론(Instron) 인장 시험기 및 2 mm /분의 크로스헤드(crosshead) 속도를 사용하여 22°C 에서 DIN EN1465에 따라 측정하였다. 3개 이상의 결합으로부터의 평균 결과를 매긴다.

[0129] **실시예 1:** 10 % 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 분말을 사용하여 에틸 시아노아크릴레이트를 증점화하였다. 비스-실란을 첨가하였고 생성된 체제를 세라믹-세라믹 결합된 조립체에 대해 및 2주의 기간에 걸쳐 $40^\circ\text{C}/98\% \text{ RH}$ 에서 내습성에 대해 및 식기세척기 내성에 대해 확인하였다.

[0130] [표 1]

샘플 번호	실란 아이덴티티(identity) & wt.-%	DC	습도 노출 후의 인장력 [N/mm ²]			
			초기	3 일차	7 일차	14 일차
1 ^[a]	대조군	<10	3.3	0	0	0
2	+ 0.09 wt.-% BisTMOE	>40	4.32	1.42	0.98	0.54
3	+ 0.5 wt.-% BisTMOE	>40	3.22	2.58	1.91	2.23

[0131]

[0132] ^[a] 비교예

[0133] 샘플 2 또는 3으로 결합된 조립체는 샘플 번호 1(대조군)과 비교할 때, 내습성 및 식기세척기 내성에서 뚜렷한 증가를 보여준다.

[0134] **실시예 2:** 폴리비닐클로라이드 / 폴리비닐 아세테이트 공중합체 분말을 사용하여 100 mPas의 점도(동적 전단 점도측정으로 결정됨)로 에틸 시아노아크릴레이트를 증점화하였다. 또한, 크라운 에테르 촉진제는 0.1 wt.-%로 존재하였다. 이어서 모노실란을 대조군 샘플 (4)에 단독으로, 그리고 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(BisTEOE)와 조합하여 첨가하였다.

[0135] [표 2]

샘플 번호	실란 아이덴티티 & wt.-%	식기세척기 사이클
		세라믹-세라믹
4 ^[a]	대조군	<10
5	+ 0.05 wt.-% BisTEOE	>30
6 ^[a]	+ 0.2 wt.-% VT MOS	>15
7	+ 0.2 wt.-% VT MOS + 0.05 wt.-% BisTEOE	>100

[0136]

[0137] ^[a] 비교예

[0138] 실시예 2는 시아노아크릴레이트계 접착제 제제에서 모노실란 및 비스-실란의 조합의 시너지 효과를 증명한다. 샘플 5는 비스-실란을 단독으로 사용하고 대조군과 비교할 때, 세라믹-세라믹 식기세척기 사이클 내성에서 세 배보다 더 큰 증가를 보여준다. 샘플 6은 모노실란만을 함유하고 이 경우에, 식기세척기 사이클은 대조군의 것의 대략 1.5배만큼 증가하였다. 그러나, 샘플 7을 검토하면, 샘플 5 및 6에 사용된 실란 수준의 조합은, 그 증가가 10배보다 더 크다.

[0139] **실시예 3:** PMMA 분말을 사용하여 100 mPas의 점도(동적 전단 점도측정으로 결정됨)로 에틸 시아노아크릴레이트를 증점화하였다. 크라운 에테르 촉진제는 0.1 wt.-%로 존재하였고 BisTEOE를 0.05 wt.-%로 또한 첨가하였다. 이 제제 (8)에, 다양한 모노실란을 0.5 wt.-%로 첨가하였다. 이것을 세라믹-세라믹 결합된 조립체에 대한 식기세척기 내성에 대해서 그리고 세라믹-흰 송판 접합에 대해 30 °C/85 %에서의 습도 내성에 대해서 시험하였다. 습도 결과는 인장 전단 결합력(N/mm²)으로 그리고 괄호에서, 에이징 후 남아있는 초기 결합력의 %로 매긴다.

[0140] [표 3]

샘플 번호	모노실란 아이덴티티	DC	습도 노출 후의 인장력: [N/mm ²] (초기 힘의 %)			
			초기	4 일차	7 일차	14 일차
8	제제	>30	2.90	0.42 (14.5%)	0.00	0.00
9	+ 프로펠트리메톡시실란	>60	2.89	1.62 (56%)	1.2 (41.5%)	1.16 (40.1%)
10	+ (3-트리메톡시실릴) 프로펠 숙신산 무수물	>30	3.21	0.28 (8.7%)	0.43 (13.4%)	0.49 (15.3%)
11	+ VT MOS	>80	2.87	2.45 (85.4%)	1.12 (39%)	1.68 (58.5%)
12	+ 벤조일옥시프로펠트리메톡시실란	>40	3.00	1.4 (46.7%)	0.21 (7%)	0.68 (22.7%)
13	+ (3-아크릴옥시프로펠)트리메톡시실란	>200	3.07	2.05 (66.8%)	1.58 (51.5%)	2.51 (81.8%)
14	+3-메타크릴옥시프로펠트리메톡시실란	>20	2.56	0.84 (32.8%)	0.29 (11.3%)	1.33 (52%)

[0141]

[0142] **실시예 4:** PMMA 분말을 사용하여 동적 전단 점도측정으로 결정된 100 mPas의 점도로 에틸 시아노아크릴레이트를 증점화하였다. 또한, 크라운 에테르 촉진제는 0.1 wt.-%로 존재하였다. 이 대조군 제제 (15)에, 비스-실란 및 모노실란을 개별적으로 그리고 조합으로 첨가하였다. 각 샘플을 사용하여 세라믹-흰 송판 조립체를 형성하였고, 그 뒤에 이것을 7일 동안 30 °C/85 %에서 에이징시켰다.

[0143] [표 4]

샘플 번호	실란 아이덴티티 & wt.-%	습도 노출 후의 인장력: [N/mm ²] (초기 힘의 %)	
		초기	7 일차
15 ^[a]	대조군	5.68	0.29 (5.1%)
16	+ 0.05 wt.-% BisTEOE	6.29	0.36 (5.7%)
17 ^[a]	+ 0.2 wt.-% (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란	5.86	0.22 (3.8%)
18 ^[a]	+ 0.2 wt.-% (3-트리에톡시실릴)프로필 숙신산 무수물	6.09	0
19	+ 0.05 wt.-% BisTEOE + 0.2 wt.-% (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란	4.67	1.91 (40.9%)
20	+ 0.05 wt.-% BisTEOE + 0.2 wt.-% (3-트리에톡시실릴)프로필 숙신산 무수물	3.27	1.77 (54.1%)

[0144]

[0145] ^[a] 비교예

[0146] 이 경우, 모노실란 및 비스-실란의 조합(샘플 19 & 20)은 수분 내성을 상당히 향상시켰다.