



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0062479  
(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 59/20 (2006.01) C08K 7/18 (2006.01)  
C08K 7/20 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
C08L 75/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 59/20 (2013.01)  
C08K 7/18 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7046124  
(22) 출원일자(국제) 2021년08월10일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년12월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/029510  
(87) 국제공개번호 WO 2022/050005  
국제공개일자 2022년03월10일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-149592 2020년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인  
가부시끼가이샤 쓰리본드  
일본, 도쿄, 하치오지시, 미나미오사와 4-3-3  
(72) 발명자  
야스나가 카나  
일본, 도쿄 1920398, 하치오지시, 미나미오사와,  
4-3-3, 씨/오 가부시끼가이샤 쓰리본드  
모리토키 타츠야  
일본, 도쿄 1920398, 하치오지시, 미나미오사와,  
4-3-3, 씨/오 가부시끼가이샤 쓰리본드  
시모카와 에이지  
일본, 도쿄 1920398, 하치오지시, 미나미오사와,  
4-3-3, 씨/오 가부시끼가이샤 쓰리본드  
(74) 대리인  
특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지 조성물

(57) 요약

저온 경화 가능성에도 불구하고, 내충격성이 우수한 경화물을 형성할 수 있어 우수한 접착력을 갖는 에폭시 수지 조성물을 제공한다. 구체적으로는, 이하의 (A) 내지 (D)를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다. (A) 25℃에서 액상인 에폭시 수지 (B) 25℃에서 고형인 에폭시 수지 (C) 고무 변성 에폭시 수지(단 (A) 및 (B)는 제외) (D) 블록 우레탄 수지 (E) 평균 입경이 0.1 μm 내지 150 μm인 진구상 무기 필러 (F) 유기 필러 (G) 잠재성 경화제

(52) CPC특허분류

*C08K 7/20* (2013.01)

*C08L 63/00* (2013.01)

*C08L 75/04* (2013.01)

*C08G 2170/00* (2020.05)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (A) 25℃에서 액상인 에폭시 수지,
  - (B) 25℃에서 고형인 에폭시 수지,
  - (C) 고무 변성 에폭시 수지(단 (A) 및 (B)는 제외),
  - (D) 블록 우레탄 수지,
  - (E) 평균 입경이 0.1 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m인 구상 무기 필러,
  - (F) 유기 필러, 및
  - (G) 잠재성 경화제
- 를 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (B)가, 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (E)가, 유리 필러인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (G)가, 디시안디아미드 혹은 그의 유도체 및/또는 아민 어덕트 화합물을 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (A): (B)의 질량비가, 5:5 내지 9:1인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (C)의 함유량이, (A) 및 (B)의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 50 질량부인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (E)의 함유량이, (A) 및 (B)의 합계량 100 질량부에 대하여 0.1 내지 10 질량부인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 130℃에서 30분간 경화시켰을 때의 동적 할렐 저항값이 30kN/m 이상인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1액성 에폭시 수지 조성물인, 에폭시 수지 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물의, 피착체끼리를 접착하는 접착제로서의 용도.

## 청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을, 추가로 80℃ 이상 170℃ 미만의 온도에서 가열하는 공정을 포함하는, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 특히 본 발명은, 저온 경화성 및 내충격성이 우수한 에폭시 수지 조성물, 바람직하게는 구조용 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 자동차 업계에서는 연비 향상에 의한 배기 가스의 배출 삭감 등이 요망되어 차체의 경량화가 필요해지고 있다. 차체의 골격에는 종래 금속이 주로 사용되어 왔지만, 경량으로 만들기 위하여 부분적으로 플라스틱 부재가 사용되는 등 부재의 다양화가 진행되고 있다. 이에 따라, 종래 용접으로 행하고 있던 접합을 에폭시 수지 등의 접착제로 대응하는 경향이 있다(특허문헌 1).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2019-147896호 공보

### 발명의 내용

[0004] 그러나, 종래의 에폭시 수지는, 접착력이 높은 것은 많이 존재하지만, 차체의 성능에 요구되는 내충격성에 대해서 만족스러운 것은 아니었다. 또한 내충격성이 우수한 에폭시 수지는 경화 온도가 높고, 여러가지 부재에 대응하기가 곤란하여 대상 부재가 한정되어 버리는 문제가 있었다.

[0005] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 저온 경화성을 가지면서도, 내충격성이 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻는 방법을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명은, 이하와 같은 양태일 수 있다.

[0006] [1]

[0007] (A) 25℃에서 액상인 에폭시 수지,

[0008] (B) 25℃에서 고형인 에폭시 수지,

[0009] (C) 고무 변성 에폭시 수지(단 (A) 및 (B)는 제외),

[0010] (D) 블록 우레탄 수지,

[0011] (E) 평균 입경이 0.1μm 내지 150μm인 구상 무기 필러,

[0012] (F) 유기 필러, 및

[0013] (G) 잠재성 경화제

[0014] 를 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

[0015] [2]

[0016] 상기 (B)가, 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0017] [3]

- [0018] 상기 (E)가, 유리 필러인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0019] [4]
- [0020] 상기 (G)가, 디시안디아미드 혹은 그의 유도체 및/또는 아민 어덕트 화합물을 포함하는, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0021] [5]
- [0022] (A): (B)의 질량비가, 5:5 내지 9:1인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0023] [6]
- [0024] 상기 (C)의 함유량이, (A) 및 (B)의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 50 질량부인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물,
- [0025] [7]
- [0026] 상기 (E)의 함유량이, (A) 및 (B)의 합계량 100 질량부에 대하여 0.1 내지 10 질량부인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0027] [8]
- [0028] 130℃에서 30분간 경화시켰을 때의 동적 할랄 저항값이 30kN/m 이상인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0029] [9]
- [0030] 1액성 에폭시 수지 조성물인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0031] [10]
- [0032] [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물의, 피착체끼리를 접착하는 접착제로서의 사용.
- [0033] [12]
- [0034] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을, 추가로 80℃ 이상 170℃ 미만의 온도로 가열하는 공정을 포함하는, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화 방법.
- [0035] 또한, 본 발명은, 이하와 같아도 좋다.
- [0036] [1] 이하의 (A) 내지 (G)를 포함하는 에폭시 수지 조성물.
- [0037] (A) 25℃에서 액상인 에폭시 수지
- [0038] (B) 25℃에서 고형인 에폭시 수지
- [0039] (C) 고무 변성 에폭시 수지(단 (A) 및 (B)는 제외)
- [0040] (D) 블록 우레탄 수지
- [0041] (E) 평균 입경이 0.1 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m인 진구상 무기 필러
- [0042] (F) 유기 필러
- [0043] (G) 잠재성 경화제.
- [0044] [2] 상기 (B)가 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는 [1]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0045] [3] 상기 (E)의 진구상 무기 필러가 유리 필러인 [1] 혹은 [2]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0046] [4] 상기 (G)가 디시안디아미드 혹은 그의 유도체 및/또는 아민 어덕트 화합물을 포함하는 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0047] [5] (A)과 (B)의 질량비가 5:5 내지 9:1인 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0048] [6] 상기 (C)가 (A) 및 (B)의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 30 질량부인 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.

- [0049] [7] 상기 (E)가 (A) 및 (B)의 합계량 100 질량부에 대하여 0.1 내지 10 질량부인 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0050] [8] 130℃, 30분간 경화시켰을 때의 동적 할랄 저항값 30kN/m 이상인 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0051] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시킨 경화물.
- [0052] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 저온 경화성을 가지고 있음에도 불구하고, 내충격성이 우수하기 때문에, 여러 가지 부재에 적용할 수 있어 매우 유용하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하에 발명의 상세를 설명한다. 또한, 본 명세서에서, "X 내지 Y"는, 그 전후에 기재되는 수치(X 및 Y)를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용하고, "X 이상 Y 이하"를 의미한다. 이러한 수치 범위의 기재는 예시이며, 각 범위의 하한 X와 상한 Y, 그리고 실시예의 수치를 적절히 조합한 범위도 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 이하에서 예시하는 바람직한 양태나 보다 바람직한 양태 등은, "바람직하다"나 "보다 바람직하다" 등의 표현에 관계없이 적절히 서로 조합하여 사용할 수 있다. 또한, "함유한다" 또는 "포함한다" 등의 용어는, "본질적으로 이루어진다"나 "만족으로 이루어진다"로 바꾸어 읽어도 좋다.
- [0054] <(A) 성분>
- [0055] 본 발명에서 사용되는 상기 (A)는 25℃에서 액상인 에폭시 수지다. 25℃에서 액상이면 특별히 한정되지 않지만, 저온 경화성의 관점에서 글리시딜기를 2개 이상 갖는 에폭시 수지가 바람직하고, 글리시딜기를 2개 갖는 에폭시 수지가 보다 바람직하고, 글리시딜기를 양쪽 말단에 1개씩, 합계 2개 갖는 에폭시 수지가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀 A형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 이것들은 1종류만으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 그 중에서도 내충격성을 향상시키는 관점에서 비스페놀 골격을 갖는 것이 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지 혹은 비스페놀 F형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.
- [0056] 상기 (A)의 에폭시 당량은 저온 경화성의 관점에서, 100 내지 500g/eq가 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 내지 400g/eq이며, 가장 바람직하게는 150 내지 300g/eq이다. 작업성의 관점에서 (A)의 점도는, 25℃에서 0.1Pa·s 내지 200Pa·s가 바람직하고, 1Pa·s 내지 100Pa·s가 보다 바람직하고, 2 내지 50Pa·s가 더욱 바람직하다.
- [0057] 상기 (A)의 시판품으로서, 예를 들어 D.E.R331, 332, 383, 330, 337, 354(다우 케미컬사제), jER825, 827, 828, 828EL, 828US, 828XA, 834, 806, 806H, 807, 152, 604, 630, 871, 872, 890, 1750, YX8000, YX8034, YL980, YL983U, YX7105(미츠비시 가가쿠 가부시카가이샤제), EPICLON840, 840-S, 850, 850-S, EXA-850CRP, 850-LC, 830, 830-S, 835, EXA-830CRP, EXA-830LVP, EXA-835LV, 855, 857, D-591, D-595, TSR-960, 1650-75MPX, 5500, 5800, HD-4032D, EXA-4850-150, EXA-4850-1000, EXAA-4816, HP-820(DIC 가부시카가이샤제), YD-115, YD-115CA, YD-127, YD-128, YD-128G, YD-128S, YD-128CA, YD-134, YDF-170, YDF-170N, YD-8125, YDF-8170C, ZX-1059, YD-825GS, YDF-870GS, PG207GS, ZX-1658GS(닛테츠 케미컬 & 머티리얼 가부시카가이샤제), EP-4100, EP-4100G, EP-4100E, EP-4100TX, EP-4300E, EP-4400, EP-4520S, EP-4530, EP-4901, EP4901E, EP-4000, EP-4005, EP-7001, EP-4080E, EPU-6, EPU-7N, EPU-17, EPU-80(가부시카가이샤 ADEKA제) 등을 들 수 있지만 이것들로 한정되는 것은 아니다.
- [0058] <(B) 성분>
- [0059] 본 발명에서 사용되는 (B)는 25℃에서 고형인 에폭시 수지다. 25℃에서 고형이면 특별히 한정되지 않지만, 경화성의 관점에서 1 분자 중에 글리시딜기를 2개 이상 갖는 에폭시 수지가 바람직하고, 글리시딜기를 2개 갖는 에폭시 수지가 보다 바람직하고, 글리시딜기를 양쪽 말단에 1개씩, 합계 2개 갖는 에폭시 수지가 더욱 바람직하다. (B)의 구체예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀 A형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정

되는 것은 아니다. 이것들은 1종류만으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 그 중에서도 (A)와의 상용성, 내충격성을 향상시키는 관점에서 비스페놀 골격을 갖는 것이 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지 혹은 비스페놀 F형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.

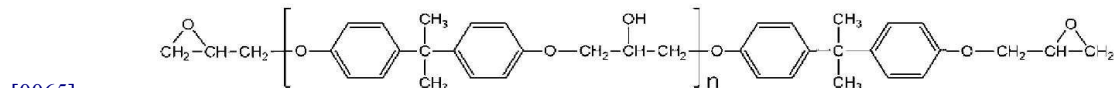
[0060] 내충격성을 향상시키는 관점에서, (B)의 에폭시 당량은 400 내지 1000g/eq가 바람직하고, 보다 바람직하게는 400 내지 700g/eq이며, 가장 바람직하게는 400 내지 500g/eq다. 상기 (B)의 연화점은 (A)와 혼합했을 때에 높은 접착력을 발현시키는 관점에서 20 내지 200℃가 바람직하고, 30 내지 180℃가 보다 바람직하고, 50 내지 170℃가 가장 바람직하다.

[0061] 상기 (B)성분의 시판품으로서는, jER1001, 1002, 1003, 1004, 1007, 1009, 1010, 1003F, 1004F, 1005F, 1009F, 4005P, 4007P, 4010P, 1256, 4250, 4275, 154, 157S70, 1032H60, YX7700, YX8800, YX7760, YX4000(미쓰비시 가가쿠 가부시키키가이샤제), D.E.R671, 661E, 662E, 692, 663U(다우 케미컬사제), EPICLON1050, 1055, 2050, 3050, 4050, 7050, HM-091, HM-101, N-660, N-665, N-670, N-673, N-680, N-690, N-695, N-730A, N-740, N-770, N-775, TSR-601(DIC 가부시키키가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 (B)는 상기 (A) 100 질량부에 대하여, 5 내지 50 질량부가 바람직하고, 10 내지 40 질량부가 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 15 내지 30 질량부다. 5 질량부 이상이면, 내충격성을 향상시킬 수 있고, 50 질량부 이하이면 작업성이나 접착력을 저하시킬 우려가 없다.

[0063] 상기 (A)와 (B)의 질량비는 5:5 내지 9:1로 혼합하는 것이 바람직하고, 6:4 내지 9:1이 더욱 바람직하고, 7:3 내지 9:1이 가장 바람직하다. 5:5 내지 9:1임으로써, 작업성을 손상시키지 않고 내충격성을 향상시킬 수 있다.

[0064] 상기 (A) 및 (B) 성분의 바람직한 형태로서, 글리시딜기를 양쪽 말단에 1개씩, 합계 2개 갖는 이하의 구조로 표시되는 비스페놀 A형 에폭시 수지를 들 수 있다. 이하의 구조를 가지며, 또한, 25℃에서 액체이면 (A) 성분으로서 바람직하고, 25℃에서 고체이면 (B) 성분으로서 바람직하게 사용할 수 있다.



[0066] [식 중, n는, (A)성분의 경우, 예를 들어 0 내지 2 또는 1 내지 2이며, (B)성분의 경우, 예를 들어 3 내지 20, 바람직하게는 5 내지 15이다]

[0067] <(C) 성분>

[0068] 본 발명의 (C)는 고무 변성 에폭시 수지다. 단, (A) 및 (B)는 (C)에 포함되지 않는, 즉, (C)는 (A)나 (B)와는 다른 성분이다. 본 발명의 고무 변성 에폭시 수지는, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 부틸 고무, 올레핀 고무, 스티렌 고무, 아크릴로니트릴부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌프로필렌 고무 등의 고무와 에폭시 수지 중의 에폭시기를 반응시킨 화합물이다. 그 중에서도 내충격성이 우수한다는 점에서 아크릴로니트릴부타디엔 고무와 에폭시기를 반응시킨 화합물이 바람직하다.

[0069] 상기 (C)의 에폭시 당량으로서는, 200 내지 700g/eq가 바람직하고, 300 내지 600g/eq가 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 350 내지 500g/eq다. 200 내지 700g/eq이면, 내충격성이 우수한 조성물을 얻을 수 있어 경화성을 손상시킬 우려가 없다.

[0070] 상기 (C)의 함유량은 (A)와 (B)의 합계 100 질량부에 대하여 0.1 내지 50 질량부가 바람직하고, 0.5 내지 30 질량부가 바람직하고, 1 내지 15 질량부가 가장 바람직하다. 0.1 이상임으로써, 내충격성이 우수한 조성물을 얻을 수 있고, 50 질량부 이하임으로써 접착 강도를 저하시킬 우려가 없다.

[0071] 상기 (C)의 시판품으로서는, EPR-1415-1, EPR-2000, EPR02007, EPR-1630(가부시키키가이샤 ADEKA제), TSR-960, TSR-601(DIC 가부시키키가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0072] <(D) 성분>

[0073] 본 발명의 (D)은 블록 우레탄 수지다. 본 발명에서 말하는 블록 우레탄 수지란, 이소시아네이트 화합물과 폴리히드록시 화합물을 반응시켜서 얻어진 우레탄 수지(폴리우레탄)의 분자쇄 말단 또는 분자쇄 중에 남아 있는 활성 이소시아네이트기를, 블록화제에 의해 블록화하여 이루어지는 화합물이다. 여기에서 말하는 블록화란, 상기 활성 이소시아네이트기와 상기 블록제가 반응함으로써 이것을 안정화시켜, 가열에 의해 소정의 온도에 도달할 때까지는 당해 활성 이소시아네이트기를 반응하지 않도록 하는 것을 의미한다. 즉, 본 발명의 (B)성분의 블록



우레탄 수지는, 이소시아네이트와 폴리아민 또는 폴리올과의 반응에 의해 얻어진 우레탄 수지(폴리우레탄)에서, 우레탄 골격 중에 존재하는 이소시아네이트기를 블록체로 보호하여 저장 안정성이나 용제 안정성 등의 특성을 향상한 것이다.

- [0074] 상기 폴리아민 화합물이란, 분자 중에 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물을 의미하고, 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 폴리올 화합물이란, 분자 중에 2개 이상의 수산기를 갖는 화합물을 의미하고, 특별히 한정되지 않지만, 폴리에스테르폴리올(폴리카르보네이트폴리올 포함), 폴리에테르 폴리올, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜을 포함하는 폴리알킬렌폴리올을 들 수 있다.
- [0076] 상기 이소시아네이트 화합물이란, 분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 의미하고, 특별히 한정되지 않지만, 그 구체예로서는, 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로hex산, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 메타테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트(3-이소시아네이트도메틸-3,5,5-트리메틸시클로hex실이소시아네이트), 1,3 또는 1,4-비스(이소시아네이트도메틸)시클로hex산, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 디시클로hex실메탄-4,4'-다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이트-3,3'-디메틸비페닐, 1,4-페닐렌다이소시아네이트 수첨 톨릴렌다이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 유연성의 관점에서 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트가 바람직하다.
- [0077] 상기 폴리히드록시 화합물로서는, 예를 들어 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리아미드폴리올, 아크릴폴리올, 폴리우레탄폴리올 등을 들 수 있다. 유연성의 관점에서, 폴리에테르폴리올인 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 블록화제로서는 페놀, 옥심, 알코올, 아민, 락탐 등을 들 수 있다. 페놀의 구체예로서는, 페놀, 크레졸, 크실레놀, 에틸페놀, 프로필페놀, 부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 니트로페놀, 클로로페놀 등을 들 수 있다. 옥심의 구체예로서는, 포름아미드옥심, 아세트아미드옥심, 아세트옥심, 디아세틸모노옥심, 벤조페논옥심, 시클로hex산노옥심, 메틸에틸케토옥심, 메틸이소부틸케토옥심, 디메틸케토옥심, 디에틸케토옥심 등을 들 수 있다. 알코올의 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 2-에틸hex산올, 헵탄올, hex산올, 옥탄올, 이소노닐알코올, 스테아릴알코올, 벤질 알코올, 메틸글리콜, 에틸글리콜, 에틸디글리콜, 에틸트리글리콜, 부틸글리콜, 부틸디글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다. 아민의 구체예로서는 디부틸아민, 디이소프로필아민, 디-tert-부틸아민, 디-2-에틸hex실아민, 디시클로hex실아민, 벤질아민, 디페닐아민, 아닐린, 카르바졸, 에틸렌이민, 폴리에틸렌이민, 모노메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 트리에틸에탄올아민 등을 들 수 있다. 락탐의 구체예로서는,  $\beta$ -부티로락탐,  $\beta$ -프로피오락탐,  $\gamma$ -부티로락탐,  $\delta$ -발레로락탐,  $\epsilon$ -카프로락탐 등의 락탐류 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 저온 경화성의 관점에서 디시클로hex실아민, 디페닐아민,  $\epsilon$ -카프로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락탐이 바람직하다.
- [0079] 상기 (D)의 블록 이소시아네이트 당량은 500 내지 2500g/eq가 바람직하고, 700 내지 2300g/eq가 더욱 바람직하고, 1000 내지 2000g/eq가 가장 바람직하다. 100 내지 1500g/eq임으로써, 경화물이 지나치게 유연해지지 않아 저온 경화성을 유지할 수 있다.
- [0080] 상기 (D)의 함유량은 (A) 내지 (C)의 합계 질량부에 대하여, 0.1 내지 질량부가 바람직하고, 0.5 내지 30 질량부가 보다 바람직하고, 가장 바람직하게는 1 내지 20 질량부다. 0.1 내지 50질량부임으로써, 내충격성이 우수함과 함께 접착성을 저하시키는 일이 없다.
- [0081] 상기 (D)의 시판품으로서 QR-9466, QR-9401-1, QR-9327-1(가부시키가이샤 ADEKA제), BI7641, BI7642, BI7950, BI7951, BI7960, BI7961, BI7963, BI7981, BI7982, BI7984, BI7990, BI7991, BI7992(Baxenden사제) 등을 들 수 있다.
- [0082] <(E) 성분>
- [0083] 본 발명의 (E)는 평균 입경이 0.1 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 구상 혹은 진구상의 무기 필러다. 내충격성을 비약적으로 향상시키는 주요한 성분이다. 구상 혹은 진구상의 무기 필러이면 특별히 한정되지 않지만, 유리, 탈크, 알루미늄, 베마이트, 탄산 칼슘, 실리카, 몬모릴로나이트, 마이카 및 버미큘라이트, 수산화 알루미늄, 유리, 산화 티타늄 등을 들 수 있다. 기계적 강도에 의해 내충격성을 높이는 관점에서, 유리가 바람직하고, 소다 석회



유리로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 보다 기계적 강도를 높이는 관점에서, 중공이 아닌 무기 필러를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 진구상이란, 눈으로 봐서 대략 구형인 구체, 예를 들어 진구도( $\mu\text{m}$ , JIS B1501:2009)가 1.0 이하 또는 0.5 내지 1.0 인 구체를 말한다. (E)의 평균 입경은 0.1 내지  $150\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.5 내지  $100\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하고, 1 내지  $50\mu\text{m}$ 가 가장 바람직하다. 특별히 언급하지 않는 한, 본 명세서에서의 평균 입경의 측정 방법은, 레이저 회절·산란법 (50% 체적 평균 입경, ISO133201 및 ISO9276-1)이다. 0.1 내지  $150\mu\text{m}$ 이면 점도를 상승시키지 않아 작업성이 우수하고, 내충격성을 향상시킬 수 있다. (E)는 에폭시 수지 조성물 중에서의 분산성을 높이기 위해서 표면 처리된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 표면 처리제로서는 아미노실란, 글리시독시실란, 아크릴실란 등을 들 수 있지만, 에폭시 수지 조성물로의 분산성의 관점에서 글리시독시실란으로 표면 처리된 것이 바람직하다.

[0084] 상기 (E)의 비중은 1.0 내지 4.0이 바람직하고, 1.5 내지 3.0이 더욱 바람직하다. 1.0 이상이면, 에폭시 수지 조성물 중에서의 분산성이 우수하고, 4.0 이하이면 보존 시에 침강되는 일이 없다. 특별히 언급하지 않는 한, 본 명세서에서의 비중의 측정 방법은 메스실린더법이다.

[0085] 상기 (E)의 함유량은 (A) 내지 (D) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 0.05 내지 20 질량부가 바람직하고, 0.1 내지 10 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 내지 5 질량부가 가장 바람직하다. 0.05 질량부 이상이면 내충격성을 향상시킬 수 있고, 20 질량부 이하이면 작업성이나 접착력을 저하시키는 일이 없다.

[0086] 상기 (E)의 시판품으로서는, GB301S, GB731, GB210(포터즈 파로티니사제), 유니비즈 UBS-0010E, UBS-0020L, UBS-0020E, UBS-0030L, UBS-0030E(유니티카 가부시킴가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0087] <(F) 성분>

[0088] 본 발명의 (F)은 유기 필러다. 단, (F)는 (A) 내지 (D)와는 다른 성분이다. 본 발명의 유기 필러로서는, 고무, 엘라스토머, 플라스틱, 중합체(또는 공중합체) 등으로 구성되는 유기물의 분체이면 좋다. 그 중에서도 코어셀형 등의 다층 구조를 갖는 유기 필러가 바람직하다. 분산성의 관점에서 (F)의 평균 입경은 0.05 내지  $50\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.1 내지  $10\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다. 내충격성을 향상시킨다는 관점에서, 코어 및/또는 셀이 아크릴산 에스테르 및/혹은 (메트)아크릴산 에스테르의 중합체 혹은 공중합체로 이루어지는 필러 또는 스티렌 화합물의 중합체 혹은 공중합체로 이루어지는 필러를 포함하는 것이 바람직하고, 아크릴산 에스테르 및/혹은 (메트)아크릴산 에스테르의 중합체 혹은 공중합체로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 경화물에 해도(海島) 구조를 만듦으로써 접착 강도를 향상시키는 관점에서 가열에 의해 프레젠틀화하는 유기 필러가 바람직하다.

[0089] 상기 (F)의 진비중은 0.1 내지 10이 바람직하고, 0.5 내지 3이 보다 바람직하다. 0.1 이상이면 분산성이 우수하고, 해도 구조를 용이하게 만들 수 있기 때문에 접착 강도를 향상시킬 수 있고, 10 이하이면 보존 시에 침강할 우려가 없다. 진비중 측정은 게이트릭형 비중병법을 사용하여 측정하였다.

[0090] 상기 (F)의 시판품으로서는, 메타블렌 W-300A, W-450A, W-600A, W-377(미즈비시 가가쿠가부시킴가이샤제), GM-0401S, GM-0801, GM-1001, PM-030S, PM-032D, IM-203, IM-401, IM-601, AC-3355, AC-3816N, F301, F320, F351G(아이카 고교 가부시킴가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 (F)의 배합량은, (A) 내지 (D)의 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 80 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 40질량부다. 0.1 질량부 이상임으로써 접착 강도를 향상시킬 수 있고, 80 질량부 이하임으로써 점도 상승을 억제하여 작업성을 저하시킬 우려가 없다.

[0092] <(G) 성분>

[0093] 본 발명의 (G)는, 잠재성 경화제이며, (A) 성분 및 (C) 성분의 에폭시 수지를 경화시킬 수 있는 것이면, 각종 잠재성 경화제를 사용할 수 있다. (G)는, 1 액성 에폭시 수지 조성물로서 보존 안정성을 유지할 필요가 있는 경우, 상온(약  $25^{\circ}\text{C}$ )에서 고체인 것이 바람직하다. 저온 경화성의 관점에서 (G-1) 용점이  $200^{\circ}\text{C}$  이상  $250^{\circ}\text{C}$  미만의 잠재성 경화제 및/또는 (G-2) 용점이  $100^{\circ}\text{C}$  이상  $200^{\circ}\text{C}$  미만의 잠재성 경화제를 포함하는 것이 바람직하고, (G-1) 용점이  $200^{\circ}\text{C}$  이상  $230^{\circ}\text{C}$  미만의 잠재성 경화제 및/또는 (G-2)용점이  $100^{\circ}\text{C}$  이상  $170^{\circ}\text{C}$  미만의 잠재성 경화제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. (G-1)으로서는, 디시안디아미드 혹은 그의 유도체를 들 수 있고, (G-2)로서는 아민 어덕트 화합물을 들 수 있다. 저온 경화성과 경화물의 수지 강도를 향상시키는 관점에서, (G-1)과 (G-2)를 조합한 것이 보다 바람직하다. 디시안디아미드의 유도체의 구체예로서는, 디시안디아미드와, 페닐글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 비스페놀 A-디글리시딜에테르, 비스페놀 F-디글리시딜에테르 등의 글리시딜에테르류 또는 카르복실산의 글리시딜에스테르류 등의 각종 에폭시 화합물과의 반응물 등을 들 수

있다. 분산성의 관점에서 (G)의 평균 입경은, 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.

[0094] 상기 디시안디아미드 혹은 그의 유도체의 시판품으로서, 예를 들어 jER 큐어 DICY7, 15, 20, 7A(미즈비시 가가쿠 가부시키가이샤제), 오미큐어 DDA10, DDA50, DDA100, DDA5, CG-325, DICY-F, DICY-M(CVC Thermoset Specialties사제), CG-1200, CG-1400(에어 프로덕트 재팬가부시키가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 아민 어덕트 화합물로서는, 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 또는 요소 화합물과의 반응 생성물(요소 어덕트 잠재성 경화제), 혹은 아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(아민-에폭시 어덕트 잠재성 경화제) 등을 공지된 물질로서 들 수 있다. 저온 경화성과 보존 안정성을 양립하는 관점에서, 요소 어덕트 잠재성 경화제가 바람직하고, 그 중에서도 변성 지방족 폴리아민 어덕트, 변성 지환식 폴리아민 어덕트가 바람직하고, 변성 지방족 폴리아민 어덕트가 더욱 바람직하다.

[0096] 상기 아민 어덕트 화합물의 시판품으로서, 예를 들어 후지큐어 FXE-1000, 후지큐어 FXR-1030(T&K TOKA사 제품), 아미큐어 PN-23, PN-23J, PN-31, PN-31J, PN-40J, PN-H, PN-R, MY-24, MY-R(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제) 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 (G)의 배합량은, (A) 내지 (D)의 합계 100 질량부에 대하여, 1 내지 50 질량부가 바람직하고, 5 내지 40 질량부가 더욱 바람직하고, 10 내지 30 질량부가 가장 바람직하다. 1 질량부 이상이면 저온 경화성을 유지할 수 있고, 50 질량부 이하이면 보존 안정성을 유지할 수 있다.

[0098] 상기 (G-1)과 (G-2)를 병용하는 경우, (G-1)과 (G-2)의 배합비는, 질량비로 8:2 내지 2:8이 바람직하고, 7:3 내지 3:7이 더욱 바람직하고, 6:4 내지 4:6이 가장 바람직하다. (G-1)과 (G-2)의 질량비가 8:2 내지 2:8이면 저온 경화성과 경화물의 수지 강도를 향상시킬 수 있다.

[0099] <그 밖의 성분>

[0100] 또한, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, (E) 이외의 무기 필러, (F) 이외의 유기 필러, 안료, 염료, 실란 커플링제, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제, 보존 안정제 등의 첨가제를 추가로 적량 포함하고 있어도 좋다.

[0101] 상기 (E) 이외의 무기 필러나 (F) 이외의 유기 필러를 함유하는 경우는, (E) 이외의 무기 필러 및 (F) 이외의 유기 필러의 두 필러의 합계량이, (A) 내지 (D)의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 100 질량부 함유하는 것이 바람직하다. 0.1 내지 100 질량부이면 내충격성과 접착성을 저하시킬 우려가 없다.

[0102] 상기 (E) 이외의 무기 필러로서는, 평균 입경이 0.1  $\mu\text{m}$  내지 150  $\mu\text{m}$ 의, 구상이 아니거나, 혹은, 진구상 이외의(예를 들어 진구도( $\mu\text{m}$ )가 1.0 초과), 무기 필러이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 유리, 탈크, 알루미늄, 베마이트, 탄산 칼슘, 실리카, 몬모릴로나이트, 마이카 및 버미큘라이트, 수산화 알루미늄, 질화 붕소, 산화 티타늄, 산화 칼슘으로 이루어지는 0.1  $\mu\text{m}$  미만의 무기 필러나, 구상 혹은 진구상이 아닌 침상, 편평상, 부정형, 섬유상 등의 형상의 것을 들 수 있다.

[0103] 상기 실란 커플링제로서는, 예를 들어 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디프로필옥시실란, 3-글리시독시프로필디메틸모노메톡시실란, 3-글리시독시프로필디메틸모노에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메틸모노프로필옥시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 글리시딜기 함유 실란 커플링제, 비닐트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 비닐기 함유 실란 커플링제, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸모노메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸모노에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디프로필옥시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디프로필옥시실란, 3-아크릴옥시프로필디메틸모노프로필옥시실란, 3-아크릴옥시프로필디메틸모노메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필디메틸모노에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필디메틸모노프로필옥시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴기 함유 실란 커플링제, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노기 함유 실란커플링제,  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 접착력이 우수하다는 관점에서, 글리시딜기 함유 실란 커플링제가 보다 바람직하다. 이들은 단독으로 사용되어도 좋고, 2종 이상이 병용되어도 좋다. 실란 커플링제의 배합량은, 본 발명의 (A) 성분과 (B) 성분의 합계량 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부인 것이 바람직하다. 0.1 내지 질량부이면, 내충격성을 저하시

킬 우려가 없다.

[0104] 상기 보존 안정제로서는, 붕산 에스테르, 인산, 알킬 인산 에스테르, p-톨루엔술폰산을 사용할 수 있다. 붕산 에스테르로서는, 붕산 트리부틸, 트리메톡시보록신, 붕산 에틸 등을 들 수 있지만 이것들로 한정되는 것은 아니다. 알킬 인산 에스테르로서는, 인산 트리메틸, 인산 트리부틸 등을 사용할 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 보존 안정제는 단독으로도 복수를 혼합해서 사용해도 좋다. 보존 안정제의 배합량은 (A) 내지 (D) 성분의 합계 100 질량부에 대하여, 0.01 내지 10 질량부가 바람직하다. 0.01 내지 10 질량부이면 저온 경화성을 저하시키는 일이 없다.

[0105] <제조 방법>

[0106] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 제조 방법은, 예를 들어

[0107] (1) 이하의 (A) 성분 내지 (F) 성분 및 임의로 그 밖의 성분을 혼합하는 공정;

[0108] (2) 혼합하여 얻은 혼합물을, 예를 들어 80 내지 250℃에서 0.1 내지 5 시간 가열하는 공정;

[0109] (3) 가열하여 얻은 혼합물을 예를 들어 50℃ 이하 또는 상온까지 냉각하고, (G) 성분을 첨가하고, 에폭시 수지 조성물을 얻는 공정,

[0110] 을 포함한다.

[0111] 보다 구체적으로는, (A) 성분 내지 (F) 성분 및 임의로 그 밖의 성분의 소정량을 배합하여 3개 물, 플래너터리 믹서 등의 혼합 수단을 사용하여 혼합하고, 바람직하게는 80 내지 250℃의 온도, 보다 바람직하게는 100 내지 200℃로, 바람직하게는 0.1 내지 5 시간, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 1시간 30 분 ±20 분간, 가열·혼합하고, 50℃ 이하 또는, 상온(25℃)으로 만들고서 (G) 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 보다 바람직하게는, (A) 및 (B) 성분을, 80 내지 250℃의 온도, 보다 바람직하게는 100 내지 200℃에서, 바람직하게는 0.1 내지 5시간, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2시간 교반하면서 용융 혼합하고, 추가로 (C) 및 (D) 성분을 첨가하여 예를 들어 0.1 내지 2시간, 바람직하게는 0.5 내지 1시간 혼합 및/또는 정치하여 상온(25℃)이 된 후, 추가로 (G)성분을 첨가하고, 예를 들어 0.1 내지 2시간, 바람직하게는 0.5 내지 1시간 교반 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 얻어도 좋다.

[0112] <도포 방법>

[0113] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 피착체로 도포하는 방법으로서, 공지된 시일제나 접착제의 방법이 사용된다. 예를 들어 자동 도포기를 사용한 디스펜싱, 스프레이, 잉크젯, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 디핑, 스핀 코트 등의 방법을 사용할 수 있다. 여기서 피착체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 철, 알루미늄, 구리, 스테인리스, 아크릴 수지, 유리, 목재 및 금속 등의 비교적 접착이 용이한 재료 외에, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아세탈, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 신디오택틱폴리스티렌, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이트, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 액정 폴리머, 시클로올레핀 폴리머, 폴리카르보네이트, 6,6-나일론, 폴리아미드, 폴리염화 비닐 및 실리콘 수지 등의 비교적 접착이 곤란한 난 접착 재료이어도 좋다.

[0114] <경화 방법 및 경화물>

[0115] 저온 경화성이 우수한 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화 조건은, 80℃ 이상 170℃ 미만의 온도가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 80℃ 이상 150℃ 미만이고, 더욱 바람직하게는 130℃±5℃ 또는 7℃일 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 130℃ 전후의 저온이어도 경화될 수 있는, 우수한 저온 경화성을 갖는다. 경화 시간은 특별히 한정되지 않지만, 80℃ 이상 170℃ 미만의 온도인 경우에는 3분 이상 3시간 미만이 바람직하고, 5분 이상 1시간 이내가 더욱 바람직하다.

[0116] <용도>

[0117] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 주로 접착제로서 사용할 수 있다. 본 발명은, 상술한 에폭시 수지 조성물의, 피착체끼리, 적어도 한쪽의 피착체가 금속인 피착체끼리, 또는 금속끼리를 접착하는 접착제로서의 사용에도 관한 것이다. 본 발명은, 모든 성분을 혼합하여 이루어지는 1액성 에폭시 수지 조성물(1액성 접착제) 외에, 몇 가지의 성분을 따로따로 조제하여 또한 보관하고, 사용 시에 혼합하는 2액성 에폭시 수지 조성물의 키트(2액성 접착제)로서도 사용할 수 있다. 이러한 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 여러가지 용도로 사용할 수 있다. 구

체예로서는, 자동차용의 스위치 부분, 헤드 램프, 엔진 내 부품, 전장 부품, 구동 엔진, 브레이크 오일 탱크, 프론트 후드, 펜더, 도어 등의 보디 패널, 윈도우 등의 접착, 밀봉, 주형, 코팅 등; 전자 재료 분야에서는, 플랫 패널 디스플레이(액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 발광 다이오드 표시 장치, 필드 에미션 디스플레이)나, 비디오 디스크, CD, DVD, MD, 픽업 렌즈, 하드 디스크 등의 접착, 밀봉, 주형, 코팅 등; 전지 분야에서는, 리튬 전지, 리튬 이온 전지, 망간 전지, 알칼리 전지, 연료 전지, 실리콘계 태양 전지, 색소 증감형 전지, 유기 태양 전지 등의 접착, 밀봉, 코팅 등; 광학 부품 분야에서는, 광 스위치 주변, 광 커넥터 주변의 광 파이버 재료, 광 수동 부품, 광 회로 부품, 광전자 집적 회로 주변의 접착, 밀봉, 코팅 등; 광학 기기 분야에서는, 카메라 모듈, 렌즈용 재료, 파인더 프리즘, 타깃 프리즘, 파인더 커버, 수광 센서부, 촬영 렌즈, 프로젝션 TV의 당사 렌즈 등의 접착, 밀봉, 코팅 등; 인프라 분야에서는, 가스관, 수도관 등의 접착, 라이닝재, 밀봉, 코팅재 등에 사용이 가능하다. 그 중에서도 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 내충격성을 가지므로, 자동차 등 차량의 조립 등에 사용되는 구조 부재의 접착 용도에 적합하여 구조 부재로서 적합하게 사용되는 피착체끼리, 적어도 한쪽의 피착체가 금속인 피착체끼리, 또는 금속끼리의 부재의 접착에 의해 적합하다.

[0118] 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 내충격성은 ISO11343에 준한 췌기 박리 충격 시험에서의 동적 할렬 저항값에 의해 평가되는 것이다.

## [0119] 실시예

[0120] 다음에 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 지정이 없는 한, 시험은 모두 25℃, 55% RH의 환경 하에서 실시하였다.

[0121] [실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 2]

[0122] 조성물을 조제하기 위하여 하기 성분을 준비하였다.

[0123] (A) 25℃에서 액상인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: D.E.R.331 (다우 케미컬사제) 에폭시 당량 182 내지 192g/eq 점도(25℃) 12Pa·s

[0124] (B-1) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1001

[0125] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 450 내지 500g/eq 연화점 64℃

[0126] (B-2) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1002

[0127] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 600 내지 700g/eq 연화점 78℃

[0128] (B-3) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1003

[0129] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 670 내지 770g/eq 연화점 89℃

[0130] (B-4) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1004

[0131] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 800 내지 900g/eq 연화점 97℃

[0132] (B-5) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1007

[0133] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 1750 내지 2200g/eq 연화점 128℃

[0134] (B-6) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1009

[0135] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 2400 내지 3300g/eq 연화점 144℃

[0136] (B-7) 25℃에서 고형인 비스페놀 A형 에폭시 수지 제품명: jER1010

[0137] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 3000 내지 5000g/eq 연화점 169℃

[0138] (B-8) 25℃에서 고형인 비스페놀 F형 에폭시 수지 제품명: jER4005P

[0139] (미츠비시 가가쿠 가부시키가이샤제) 에폭시 당량 950 내지 1200g/eq 연화점 87℃

[0140] (C) 아크릴로니트릴부타디엔 고무(NBR) 변성 에폭시 수지 제품명: EPR-1415-1(가부시키가이샤 ADEKA제) 에폭시 당량 400g/eq

[0141] (D) 블록 우레탄 수지 제품명: QR-9466(가부시키가이샤 ADEKA제) 블록 이소시아네이트 당량 1400g/eq



- [0142] (E) 글리시독시실란 표면 처리 유리 필러 제품명: GB731BPN(포터즈 파로니티가부시키가이샤제, 구상) 평균 입경  $32\mu\text{m}$  비중 2.5
- [0143] (F) 프레젠틀화 가능한 코어셀 아크릴 고무 필러(코어 및 셀은 아크릴 공중합체로 이루어진다) 제품명: F351G(아리카 고교 가부시키가이샤제) 평균 입경  $0.3\mu\text{m}$  진비중 1.15
- [0144] (G-1) 디시안디아미드 제품명: DDA5(헌츠맨사제) 평균 입경  $4\mu\text{m}$  용점  $207\text{ 내지 }211^{\circ}\text{C}$
- [0145] (G-2) 변성 지방족 폴리아민에폭시어덕트 제품명: FXR-1030(가부시키가이샤 T&KTOKA제) 평균 입경 5 내지  $9\mu\text{m}$  용점  $135\text{ 내지 }145^{\circ}\text{C}$
- [0146]  $120^{\circ}\text{C}$  가온한 (A)에 (B)를 투입하고, 1시간 믹서 범용 교반기로 교반하면서 용해시켰다. 얻어진 혼합 용액에 (C)와 (D)를 첨가하고, 30분 플라네타리 믹서로 교반하여 상온이 될 때까지 정치하였다. 추가로 (E)와 (F)를 첨가하고, 30분간 교반하여 분산시켰다. 추가로 (G)를 첨가하고, 30분간 교반하여 분산시켰다. 상세한 조제량은 표 1에 따르고, 수치는 모두 질량부로 표기한다. 모든 시험은  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 행하였다.
- [0147] [저온 경화성]
- [0148] 강판(SPCC-SD  $25\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ )에 각 에폭시 수지 조성물을 1g 스포이트로 적하하고, 열풍 건조로에서  $130^{\circ}\text{C}$ , 30분 경화시킨 후, 얻어진 경화물을 유리 막대로 표면을 콕콕 찢러 확인하였다.
- [0149] 합격 기준
- [0150] ○(합격): 유리 막대에 수지의 부착이 없다
- [0151] ×(불합격): 유리 막대에 수지가 부착된다
- [0152] [내충격성 시험/썰기 박리 충격 시험(동적 할렬 저항값)]
- [0153] 내충격성 시험(썰기 박리 충격 시험)을, ISO11343에 준거해서 시험하고, 동적 할렬 저항값을 구하였다. 구체적으로는, 2장의 강판(SPCC-SD,  $20\text{mm}\times 90\text{mm}\times 0.8\text{mm}$ )의 한쪽 일부에 각 에폭시 수지 조성물 약 1g을 도포하고, 접착 면적이  $20\text{mm}\times 30\text{mm}$ 이 되도록 당해 2장의 강판을 접착하고, 도포한 에폭시 수지 조성물을  $130^{\circ}\text{C}$ , 30분 경화시켰다. 접착된 시험편을 충격 시험기 INSTRON CEAST9340을 사용하여, 충격 스피드  $2.0\text{m/s}$  충격 에너지 29.3J로 측정을 행하였다. 합격 기준은,  $30\text{kN/m}$  이상으로 하였다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 1	비교예 2
A	DER331	70	70	70	70	70	70	70	70	85	85
B-1	JER1001	15									15
B-2	JER1002		15								
B-3	JER1003			15							
B-4	JER1004				15						
B-5	JER1007					15					
B-6	JER1009						15				
B-7	JER1010							15			
B-8	JER4005P								15		
C	EPR-1415-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D	QR-9466	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
E	GB731B PN	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
F	F351G	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
G-1	DDA5	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
G-2	FXR-1030	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
저온 경화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
동적 할렬 저항값 $\text{kN/m}$		33.6	35.7	35.8	34.7	36.7	37.3	35	34.7	29	23.8

[0154]

[0155] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시에 1 내지 8은 저온 경화성 및 내충격성이 우수하다는 것을 알 수 있다. (B)성분을 포함하지 않는 비교예 1은 내충격성이 낮다. (E)성분을 포함하지 않는 비교예 2는 내충격성이 현저하게 낮은 결과를 얻었다. 이상으로부터, 상기 (A) 내지 (G)성분을 함유함으로써, 저온 경화성을 유지하면서 내충격성이 우수한 에폭시 수지 조성물이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0156] 또한 T형 박리 접착 강도와 동적 할렬 저항값의 상관관계를 검증하기 위해서, 시작품 1 및 시작품 2를 제작하여 비

교 평가를 실시하였다. 여기서, 시작품 1 및 2는 이하와 같이 조제하였다.

[0157] · 시작품 1

[0158] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미즈비시 가가쿠 가부시키가이샤제, jER828) 50 질량부, 우레탄 변성 에폭시 수지(가부시키가이샤 ADEKA 사제, EPU-07N) 50 질량부, 고무 입자(아이카 고교 가부시키가이샤사제, 제피악 F351G) 20 질량부, 폴리아민 어덕트 경화제(T&KTOKA 가부시키가이샤제, FXR-1030) 10 질량부를 25℃의 조건 하, 플라네타리 믹서로 혼합하여 시작품 1을 얻었다.

[0159] · 시작품 2

[0160] 우레탄 변성 에폭시 수지를 포함하지 않고, 고무 입자를 30 질량부 사용한 것 이외는, 시작품 1과 동일하게 하여 시작품 2를 얻었다.

[0161] [T형 박리 접착 강도]

[0162] T형 박리 접착 강도를, JIS K 6854-3:1999에 준거해서 시험하였다. 구체적으로는, 2장의 강판(SPCC-SD, 25mm×150mm×0.5mm)이, 길이 방향의 면 : 25mm×100mm의 접착 면적으로 접착하고, 또한, 그 나머지를 L자로 90도 절곡함으로써, 전체적으로 2장의 강판의 두께 방향에서 보면 T자를 형성하는 시험편을 준비하였다. 실시예 1, 시작품 1, 시작품 2의 각 에폭시 수지 조성물을 각각 상기 길이 방향의 면(접착 면적 25mm×100mm)의 한쪽에 도포하고, 상술한 T 형을 형성하도록 접합, 지그로 고정된 상태에서 130℃에서 30 분간 에폭시 수지를 경화시켰다. 접착한 시험편을 상온(25℃)으로 되돌리고, 25℃의 환경 하에서 인장 시험기를 사용하여 인장 속도 50mm/min으로 측정하였다. 측정에 의해 얻어진 차트의 최최와 최후의 피크를 제외한 파상부의 평균을 측정값으로 하였다. 합격 기준은 3kN/m 이상으로 하였다.

표 2

	실시예 1	시작품 1	시작품 2
T형 박리 접착 강도 kN/m	5.2	8	2.5
동적 할렬 저항값 kN/m	33.6	25.4	16.1

[0163]

[0164] 표 2에 나타내는 바와 같이 실시예 1의 조성물은 시작품 2보다도 T형 박리 접착 강도가 높지만, 시작품 1보다도 낮은 결과를 얻었다. 그러나, 동적 할렬 저항값은 시작품 1보다도 양호한 결과였다. 이것으로부터 접착 강도가 높은 경우에서도 내충격성이 낮은 경우가 있어 접착 강도가 내충격성과 비례하지 않는 것을 알 수 있는 한편, 본 발명의 실시예 1의 에폭시 수지 조성물은 균형잡힌, 양호한 T형 박리 접착 강도 및 동적 할렬 저항값을 갖는 것을 알 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

[0165] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 저온 경화성과 내충격성이 우수하고, 양호한 접착성을 갖고 있기 때문에, 여러가지 부재에 사용할 수 있는 접착제, 시일제, 코팅제로서 유용하다.