

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 15일 (15.11.2018) WIPO | PCT



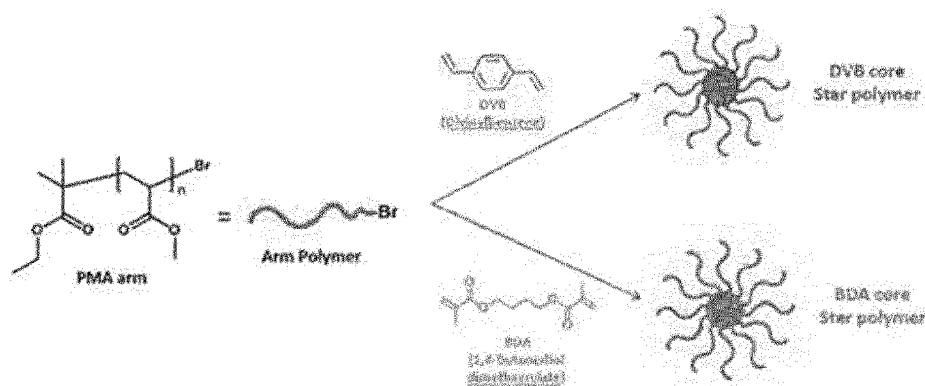
(10) 국제공개번호

WO 2018/208073 A1

- (51) 국제특허분류: *C09J 11/08* (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005297
- (22) 국제출원일: 2018년 5월 9일 (09.05.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0059010 2017년 5월 12일 (12.05.2017) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학로63번길 2, Busan (KR). 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, 고려대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최영선 (CHOL, Young Sun); 47747 부산시 동래구 문화로 15, 102동 2502호, Busan (KR). 방준하 (BANG, Joona); 06557 서울시 서초구 방배로37길 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 국내 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

(54) Title: ADDITIVE FOR EPOXY ADHESIVE AND EPOXY ADHESIVE COMPOSITION FOR CONSTRUCTION INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물



(57) Abstract: In an additive for an epoxy adhesive and an epoxy adhesive composition for construction including same, the additive for an epoxy adhesive is formed by atomic transfer radical polymerization (ATRP) of a polyacrylate of which one terminal is halogenated, as an arm-polymer, and a diacrylate-based compound or a dimethacrylate-based compound, as a cross-linker, and comprises a star polymer of a star-shape having a core/shell structure including a core formed by the polymerization of the cross-linker and a shell formed by a portion of the arm-polymer.

(57) 요약서: 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물에서, 에폭시 접착제용 첨가제는 암-중합체(arm-polymer)로서 일단이 할로겐화된 폴리 아크릴레이트와 가교제(cross-linker)로서 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타아크릴레이트계 화합물이 원자이동라디칼 중합(ATRP)되어 형성하고, 상기 가교제의 중합으로 형성된 코어 및 상기 암-중합체의 일부가 형성하는 셸을 포함하는 코어/셸 구조를 갖는 별모양(star-shape)의 성형 중합체를 포함한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/208073 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 접착성이 향상되고 내충격성이 높은 에폭시 구조용 에폭시 접착제 조성물에 이용되는 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 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] 한편, 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] 그러나 에폭시 수지의 경화물은 파괴인성이 작고, 매우 취성적인 성질을 나타내는 경우가 있어, 이를 해결하기 위한 일 방법으로서 에폭시 수지에 나노입자를 첨가제로 배합하여 이용하고 있다. 즉, 에폭시 수지에 첨가제로서 나노입자가 혼합된 상태에서 경화됨으로써 인장 강도 및 접착 전단 강도(Lap shear strength)를 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 에폭시 수지의 물성을 강화하기 위해 고무나 무기입자 등을 도입하는 방법 등과 더불어, 블록 공중합체 기반의 첨가제 도입을 통해 에폭시 수지의 접착 강도와 내충격성 등의 기계적 물성을 향상시키고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은 높은 접착 강도를 가지면서 내충격성을 향상시킬 수 있는 에폭시 접착제용 첨가제를 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 목적은 상기 첨가제를 이용함으로써 자동차나 항공 산업에 이용될 수 있는 구조용 에폭시 접착제 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 목적을 위한 에폭시 접착제용 첨가제는 암-중합체(arm-polymer)로서 일단이 할로젠화된 폴리 아크릴레이트와

가교제(cross-linker)로서 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타아크릴레이트계 화합물이 원자이동라디칼 중합되어 형성하고, 상기 가교제의 중합으로 형성된 코어 및 상기 암-중합체의 일부가 형성하는 셸을 포함하는 코어/셸 구조를 갖는 별모양(star-shape)의 성형 중합체를 포함한다.

- [8] 일 실시예에서, 상기 가교제는 디비닐벤젠(divinylbenzene) 또는 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-butanediol dimethacrylate)일 수 있다.
- [9] 일 실시예에서, 상기 가교제로서 디비닐벤젠을 이용하는 경우, 상기 코어의 형성에 이용된 디비닐벤젠과 상기 암-중합체의 몰비는 6:1 내지 10:1일 수 있다.
- [10] 일 실시예에서, 상기 가교제로서 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트를 이용하는 경우, 상기 코어 형성에 이용된 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 상기 암-중합체의 몰비는 12:1 내지 18:1일 수 있다.
- [11] 일 실시예에서, 상기 코어의 직경은 5 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 목적을 위한 에폭시 접착제용 첨가제는 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타아크릴레이트계 화합물의 중합체를 포함하는 코어와, 상기 코어와 연결되고 선형 폴리머로서 폴리 아크릴레이트가 상기 코어로부터 상기 성형 중합체의 외부를 향하는 방향으로 연장되어 배치되어 형성하는 셸을 포함한다.
- [13] 본 발명의 다른 목적을 위한 구조용 에폭시 접착제 조성물은 에폭시 수지; 상기에서 설명한 에폭시 접착제용 첨가제; 및 에폭시 경화제를 포함한다.
- [14] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지 100 중량부에 대해, 상기 에폭시 접착제용 첨가제가 5 내지 60 중량부로 혼합될 수 있다.
- [15] 일 실시예에서, 상기 구조용 에폭시 접착제 조성물은 고무 입자, 변성 우레탄 수지 및 변성 에폭시 수지를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 에폭시 수지는 비스페놀-A 유도 에폭시 수지, 킬레이트가 치환된 기능성 에폭시 수지 및 반응성 희석제를 포함할 수 있다.
- [16] 일 실시예에서, 상기 에폭시 접착제용 첨가제는 상기 에폭시 수지를 매질로 하여 마이셀(micelle) 또는 베시클(vesicle)을 이루면서 분산될 수 있다.
- [17] 일 실시예에서, 상기 구조용 에폭시 접착제 조성물은 100°C 내지 180°C에서 경화되어 경화물을 형성하고, 상기 경화물에서 상기 에폭시 접착제용 첨가제는 마이셀(micelle) 또는 베시클(vesicle)을 이루면서 분산될 수 있다.

발명의 효과

- [18] 상기에서 설명한 본 발명의 에폭시 접착제용 첨가제 및 이를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물에 따르면, 에폭시 접착제용 첨가제로서 성형 중합체가 코어/셸(core/shell) 구조를 갖되 셸이 유동성을 갖는 브러시(brush) 형태이고 이러한 셸의 유동성을 화학 구조 변화를 통해서 용이하게 제어될 수 있어 다양한 물성을 구현할 수 있는 장점이 있다. 특히, 셸의 브러시 형태를 구성하는 화합물이 에폭시 수지와 혼용성이 매우 우수하여, 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 접착제에 성형 중합체가 혼합되면 이들의 표면에서의 젖음성이 높아져

접착성을 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 즉, 경화 공정에서 성형 중합체가 에폭시 수지 내에 자기 조립(self-assembly)됨으로써, 접착제 경화물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

- [19] 이러한 성형 중합체를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물은 자동차나 항공 산업 분야에서 요구하는 높은 접착성과 내충격성을 모두 만족할 수 있어 해당 분야에서 널리 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 성형 중합체를 설명하기 위한 도면이다.
 [21] 도 2는 도 1에서 설명한 성형 중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
 [22] 도 3 내지 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 샘플들의 GPC(겔침투 크로마토그래피) 분석 결과를 나타낸 도면들이다.
 [23] 도 6 및 도 7은 액상의 에폭시 수지 내에서 성형 중합체의 상태를 나타낸 TEM(투과전자현미경) 사진들을 나타낸 도면들이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 성형 중합체를 설명하기 위한 도면이다.
- [29] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 에폭시 접착제용 첨가제는, 코어/셸 구조를 갖는 성형 중합체를 포함한다. 상기 코어/셸 구조에서 셸이 선형 폴리머로

구성됨에 따라, 에폭시 접착용 첨가제는 스타 폴리머(star polymer, 성형 중합체)로 지칭할 수 있는 별모양을 갖는다.

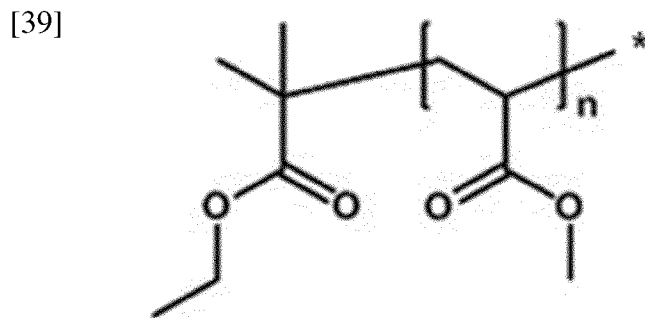
- [30] 상기 성형 중합체는 말단이 할로젠화된 선형 폴리머를 암-중합체(arm polymer)로 이용하여 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물과 원자이동라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)되어 형성된 것으로서, 선형 폴리머가 쉘을 구성하고, 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물의 중합체가 코어를 구성한다. 이때, 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물이 가교제(cross-linker)가 될 수 있다.
- [31] 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물이 말단이 할로젠화된 선형 폴리머와 원자이동라디칼 중합되면 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물의 올리고머가 선형 폴리머와 할로젠기 사이에 삽입된 중간체가 생성되고 계속되는 중합 및 가교 반응을 통해서 상기 성형 중합체가 제조된다.
- [32] 이에 따라, 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물을 단위체로 하여 중합된 중합체가 코어를 이루고, 상기 코어의 표면에 선형 폴리머가 배치된 구조를 갖는데, 상기 코어와 선형 폴리머는 탄소-탄소 결합을 통해서 서로 연결될 수 있다. 이때, 상기 코어를 구성하는 중합체는 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물을 단위체로 하여 중합되는 동시에 이들이 가교된 구조를 포함한다.
- [33] 일 실시예에서, 상기 코어는 단량체로서 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB) 또는 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-butanediol dimethacrylate, BDA)를 이용한 중합체일 수 있다. 디비닐벤젠의 중합체가 코어인 경우, 코어는 강직한(rigid) 특성을 갖는다. 이와 달리, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트의 중합체가 코어인 경우, 코어는 유연한 특성을 갖는다.
- [34] 다른 실시예에서, 상기 코어를 형성하는 단위체로서 양말단에 2개의 아크릴레이트기 또는 2개의 메타크릴레이트기가 결합되며, 이들 사이의 주사슬로서 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG), PTMEG, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리(스티렌-co-부타디엔-co-메틸메타크릴레이트)[poly(styrene-co-butadiene-co-methyl methacrylate), MBS], 스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 코폴리머(styrene-butadiene-styrene triblock copolymer, SBS), 아크릴니트릴-부타디엔 엘라스토머(acrylonitrile-butadiene elastomer, NBR) 등을 주사슬로 하는 화합물을 이용할 수 있다.
- [35] 에폭시 접착제 조성물에서 상기 성형 중합체의 안정적인 분산을 위해서 상기 코어의 직경은 5 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 코어의 직경이 5 nm 미만인 경우, 에폭시 수지의 기계적 물성에 영향을 주는 첨가제로서의 역할을

실질적으로 수행하지 못할 수 있다. 또한, 상기 코어의 직경이 100 nm를 초과하는 경우, 오히려 첨가제에 의해서 접착력이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[36] 상기 셸을 구성하는 선형 폴리머는 폴리 아크릴레이트(poly acrylate)를 포함한다. 상기 폴리 아크릴레이트는 폴리알킬아크릴레이트 화합물을 의미하는 것으로, 알킬기로서는 탄소수 1 내지 5를 갖는 알킬기일 수 있다. 상기 셸을 구성하는 선형 폴리머들은 상기 코어로부터 상기 성형 중합체의 외부를 향하는 방향으로 연장되어 배치된다. 이때, 상기 선형 폴리머들은 상기 코어의 표면에서 결합되어 브러시(brush) 형태로 외부로 노출되고, 선형 폴리머들끼리는 간극을 형성할 수 있다.

[37] 상기 셸을 구성하는 상기 선형 폴리머는 하기 화학식 1로 나타내는 폴리메틸아크릴레이트 화합물일 수 있다.

[38] [화학식 1]



[40] 상기 화학식 1에서, n 은 5 내지 100의 정수를 나타내고, "*"로 표시한 부분이 코어에 포함된 탄소와 화학 결합하는 부분을 나타낸다.

[41] 이때, n 이 4 이하의 정수인 경우에는 제조된 셸의 실질적인 두께가 얇아 셸이 없는 나노입자와 비교하여 에폭시 수지 내에서의 분산성에 거의 영향이 없고, n 이 100 초과인 정수인 경우 선형 폴리머의 길이가 너무 길어져 실질적으로 셸의 두께가 지나치게 두꺼워짐에 따라 선형 폴리머의 첨가제 효과에 방해되는 작용을 하는 문제가 있다.

[42] 상기 셸에서, 상기 선형 폴리머의 평균분자량은 3000 내지 20,000 g/mol의 분자량을 갖는다. 선형 폴리머의 평균분자량은 합성할 때 이용하는 단량체의 함량을 이용하여 용이하게 제어할 수 있으며, 선형 폴리머의 평균분자량이 상기 범위 내에서 클수록 에폭시 접착제의 접착력이 향상될 수 있다.

[43] 일 실시예에서, 상기 코어의 형성에 디비닐벤젠을 이용하는 경우, 디비닐벤젠과 상기 선형 폴리머의 몰비는 6:1 내지 10:1일 수 있다. 적어도 디비닐벤젠이 6:1 이상이 되어야 안정적인 코어/셸 구조가 형성되고, 디비닐벤젠이 그보다 작은 경우에는 셸의 두께가 두꺼워지는 결과로 나타나고, 디비닐벤젠과 선형 폴리머의 몰비가 10:1을 초과하는 경우는 코어가 지나치게 커지고 온전한 셸이 형성되기 어려운 문제가 있다.

[44] 일 실시예에서, 상기 코어의 형성에 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트를

이용하는 경우, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 상기 선형 폴리머의 몰비는 12:1 내지 18:1일 수 있다. 이때에도, 적어도 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트가 12:1 이상이 되어야 안정적인 코어/셸 구조가 형성되고, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트이 그보다 작은 경우에는 셸의 두께가 두꺼워지는 결과로 나타나고, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 선형 폴리머의 몰비가 12:1을 초과하는 경우는 코어가 지나치게 커지고 온전한 셸이 형성되기 어려운 문제가 있다.

- [45] 이하에서는 도 2를 도 1과 함께 참조하여 본 발명에 따른 성형 중합체의 제조 방법에 대해서 설명하기로 한다. 도 1 및 도 2에서는 가교제로서 디비닐벤젠을 이용하는 경우와 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트를 각각 이용하는 경우에 대해서 도시하였으나, 상기에서 설명한 바와 같이 다양한 종류의 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타크릴레이트계 화합물을 이용할 수 있고, 이들의 경우에도 도 1 및 도 2에서 설명하는 것이 동일하게 적용될 수 있다.
- [46] 도 2는 도 1에서 설명한 성형 중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [47] 도 2에서, (a)는 코어를 디비닐벤젠을 이용하여 제조하는 경우를 설명하기 위한 것이고, (b)는 코어를 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트를 이용하여 제조하는 경우를 설명하기 위한 것이며, (c)는 암-중합체의 제조를 설명하기 위한 것이다.
- [48] 도 2를 도 1과 함께 참조하면, 먼저 암-중합체를 준비하고, 이를 가교제로서 디비닐벤젠이나 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 촉매, 리간드 화합물 및 유기용매와 혼합하여 반응시킴으로써 본 발명에 따른 성형 중합체를 제조할 수 있다.
- [49] 촉매, 리간드 화합물 및 유기용매 조건에서 디비닐벤젠이나 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트가 중합되면서 올리고머 형태가 만들어지고 이 올리고머가 암-중합체에서 선형 폴리머와 할로젠기 사이에 삽입된 구조를 갖는다. 이 상태에서 계속하여 중합 및/또는 가교 반응이 진행됨으로써 최종적으로는 본 발명에 따른 성형 중합체가 제조될 수 있다.
- [50] 이때, 촉매로서는 할로겐화구리를 이용할 수 있고, 리간드 화합물로서 PMDETA(N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민(N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine))을 이용할 수 있다. 또한, 이때 이용되는 유기용매는 반응용매로서 애니솔(anisole)을 이용할 수 있다.
- [51] 도 2의 (c)를 참조하면, 암-중합체는 단량체로서 메틸아크릴레이트(methyl acrylate)를 개시제와 함께 반응시켜 중합시킴으로써 형성할 수 있다. 암-중합체의 제조 반응에서도 할로겐화구리 및 PMDETA를 이용하고, 반응용매로서는 애니솔을 이용할 수 있다. 이때, 개시제로서는 에틸 α -브로모이소부티레이트(ethyl α -bromoisobutyrate (EBiB))를 이용할 수 있다. 이에 따라, 일단이 브롬화된 선형 폴리머인 암-중합체가 제조된다.
- [52] 상기에서 설명한 바에 의하면, 본 발명에 따른 코어/셸 구조를 갖는 성형 중합체를 에폭시 접착제용 첨가제로 이용하는 경우, 액상의 에폭시 수지의 매질

내에서 균일하게 분산되고, 에폭시 수지를 이용하여 경화물을 형성하더라도 경화물의 고분자 매트릭스 내에 성형 중합체가 균일하게 분산된 형태를 유지할 수 있다. 특히, 성형 중합체는 액상의 에폭시 수지 내에서는 마이셀(micelle) 구조를 형성하면서 균일하게 분산되는데, 이러한 성형 중합체의 균일한 분산에 의해서 에폭시 수지의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 이에 대해서는, 이하에서 구조용 에폭시 접착제 조성물에 대해서 보다 상세하게 설명하기로 한다.

- [53] 본 발명의 일 실시예에 따른 구조용 에폭시 접착제 조성물은 에폭시 수지, 성형 중합체 및 에폭시 경화제를 포함하고, 상기 성형 중합체는 도 1 및 도 2에서 설명한 성형 중합체와 실질적으로 동일하다. 상기 구조용 에폭시 접착제 조성물은 고무 입자, 변성 우레탄 수지 및 변성 에폭시 수지를 더 포함할 수 있다.
- [54] 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.
- [55] 상기 성형 중합체는, 에폭시 수지 100 중량부에 대해서 5 내지 60 중량부로 혼합될 수 있다. 상기 성형 중합체의 함량이 에폭시 수지 100 중량부에 대해서 5 중량부 미만으로 첨가되는 경우에 성형 중합체에 의한 기계적 특성 향상에 거의 효과가 없고, 60 중량부를 초과하는 경우에는 성형 중합체의 함량이 에폭시 수지의 함량만큼 많아져 오히려 접착력이 저하될 수 있으므로, 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.
- [56] 상기 성형 중합체는, 에폭시 수지의 매질 내에서 고르게 분산되어 마이셀(micelle) 또는 베시클(vesicle)을 형성할 수 있다. 상기 성형 중합체의 코어가 디비닐벤젠의 중합체인 경우에는 상기 코어가 에폭시 수지와 비친화성을 갖기 때문에 코어끼리 모이고 에폭시 수지와 친화성을 갖는 선형 폴리머 부분이 에폭시 수지로 향하는 역 마이셀 구조(reversed micelle) 또는 베시클(vesicle)을 형성할 수 있다. 또한, 상기 성형 중합체의 코어가 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트의 중합체인 경우에는 코어와 선형 폴리머 모두 에폭시 수지에 대해서 친화성을 가져 정 마이셀 구조(direct micelle), 3차원적으로는 구상 마이셀 구조를 가질 수 있다.
- [57] 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 디시아나디아미드(dicyan diamide)를 이용할 수 있다.
- [58] 상기 고무 입자는 아크릴 고무입자일 수 있고, 상기 고무 입자의 크기는 상기 성형 중합체의 크기와 다를 수 있다. 상기 고무 입자는 상기 성형 중합체의 코어의 직경보다 더 큰 것을 이용하면 좋다. 상기 고무 입자가 상기 성형 중합체의 크기보다 더 큼으로써 전체적인 접착 강도 및 내충격성을 보다 더

향상시킬 수 있다.

- [59] 상기 변성 우레탄 수지는 상기 에폭시 수지와 혼용되어 접착 강도를 향상시키면서 에폭시 수지의 매질을 유연하게 하는 성분이다. 상기 변성 우레탄 수지로서는 액상이면서 말단이 페놀 기능화된 폴리우레탄을 이용할 수 있다.
- [60] 상기 변성 에폭시 수지는 그 자체로 유연한 에폭시 수지를 의미하며 변성 우레탄 수지의 기능을 보조해주는 성분이다.
- [61] 추가적으로, 본 발명에 따른 구조용 에폭시 접착제 조성물은 기타 충진제, 접착 촉진제 및/또는 촉매를 더 포함할 수 있다. 충진제로서는 금속산화물 입자를 이용할 수 있고, 충진제는 접착 촉진제의 기능을 할 수 있다. 또한 별도의 접착 촉진제로서 에폭시 기능화실란 화합물을 이용할 수 있고, 촉매로서는 이미다졸을 이용할 수 있다.
- [62] 본 발명에 따른 구조용 에폭시 접착제 조성물에서 전체 중량에 대해서, 에폭시 수지는 30 내지 70 중량%, 상기 성형 중합체 1 내지 45 중량%, 고무 입자 2 내지 15 중량%, 변성 우레탄 수지 10 내지 50 중량%, 변성 에폭시 수지 10 내지 50 중량%, 접착 촉진제 0.1 내지 1 중량%, 충진제 1 내지 10 중량%, 경화제 1 내지 10 중량%, 촉매 0.1 내지 1 중량%로 구성될 수 있다.
- [63] 일 실시예에 따른 구조용 에폭시 접착제는, 도 1 및 도 2에서 설명한 코어/셸 구조의 성형 중합체, 에폭시 수지, 에폭시 경화제, 촉매 등을 혼합하여 조성물을 준비한 후, 상기 조성물을 100°C 내지 180°C에서 열을 가하여 경화시킴으로써 이용할 수 있다. 이때, 상기 조성물을 준비하는 과정에서, 상기 성형 중합체는 유기용매(예를 들어, 에니솔)와 혼합된 용액 상태에서 액상의 에폭시 수지와 혼합되므로, 에폭시 경화제와는 혼합되지 않은 상태에서 상기 유기용매를 제거하기 위한 진공조건에서의 100°C 내지 150°C의 가열 공정을 수행할 수 있다. 상기와 같이 유기용매는 제거되되, 액상의 에폭시 수지에 성형 중합체가 혼합된 상태에서 에폭시 경화제, 촉매 등의 첨가제를 혼합하고, 이를 열경화시킴으로써 접착제가 될 수 있다. 이때, 액상의 에폭시 수지에 성형 중합체가 혼합된 상태에서 성형 중합체는 상기에서 설명한 바와 같이 마이셀 구조를 형성하면서 에폭시 수지의 매질 내에 배치될 수 있다. 즉, 성형 중합체, 에폭시 수지 및 에폭시 경화제를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물을 2개의 기재들 사이에 개재시킨 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.
- [64] 상기에서 설명한 본 발명에 따른 구조용 에폭시 접착제 조성물에 포함된 성형 중합체에서 셸의 브러시 형태를 구성하는 화합물이 에폭시 수지와 혼용성이 매우 우수하여, 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 접착제에 성형 중합체가 혼합되면 이들의 표면에서의 젖음성이 높아져 접착성을 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 즉, 접착제의 경화 공정에서 성형 중합체가 에폭시 수지 내에

정 마이셀 또는 역 마이셀 구조로 자기조립됨으로써, 접착제 경화물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

- [65] 본 발명의 성형 중합체는 기존의 코어/셸 구조의 고무(CSR) 입자를 대체할 수 있는 기술로, 셸을 구성하는 선형 폴리머가 에폭시 수지와 상용성이 우수하여 입자의 분산을 용이하게 해준다. 이러한 성형 중합체를 포함하는 구조용 에폭시 접착제 조성물은 자동차나 항공 산업 분야에서 요구하는 높은 접착성과 내충격성을 모두 만족할 수 있어 해당 분야에서 널리 이용될 수 있다.

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

[67] 제조예: 선형 폴리머의 제조

- [68] 도 2의 (c)에 나타낸 바와 같이 ATRP를 이용하여 선형 폴리머를 합성하였다. 구체적으로, 반응 조건은 전환율 50%를 기준으로 두고 아르곤(Ar) 분위기의 70°C 항온조에서 수행하였다. 먼저 플라스크 내의 알루미늄 컬럼을 통해 정제된 메틸아크릴레이트(methyl acrylate) 단량체 100 g과 개시제로서 EBiB 3.77 g을 혼합하고, 촉매(1.38g의 CuBr, 0.21g의 CuBr₂)와 리간드 화합물(PMDETA 3.35 g) 및 유기용매(anisole 20 g)를 첨가하여 10분~15분 동안 아르곤을 주입하였다. 그 후, 70°C로 유지되는 반응기에서 3 시간동안 반응을 수행하고, 반응이 끝난 후에 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)으로 희석시키고, 알루미늄 컬럼을 통해 촉매를 제거하였다. 이어서 증발기를 통해 용매를 제거하였으며, 메탄올을 이용하여 침전을 잡아 끈적한 점성을 갖는 노란색의 투명한 액체를 얻었다. 이때 얻어진 선형 폴리머의 분자량은 3,000 g/mol(이하, 3K로 나타냄)이었다.

- [69] 반응기에서의 반응시간을 제외하고는 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 분자량이 5,000 g/mol(5K)인 선형 폴리머를 얻었고, 또한 10,000 g/mol(10K) 및 15,000 g/mol(15K)의 분자량을 갖는 선형 폴리머를 각각 얻었다.

[70] 샘플 1-1의 제조

- [71] 상기에서 준비된 3K 선형 폴리머와 디비닐벤젠(DVB)을 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 성형 중합체(샘플 1-1)를 제조하였다.

- [72] 구체적으로, 3K 선형 폴리머 30 g, 디비닐벤젠 및 촉매(CuBr)를 1:8:0.8의 몰비로 혼합하여 합성하였다. 플라스크에 3K 선형 폴리머, 디비닐벤젠, 촉매(CuBr), 리간드 화합물(PMDETA) 및 유기용매(anisole)을 넣고 10~15분 동안 아르곤을 주입하였다. 그 후, 100°C의 항온조에서 48시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, THF로 희석시키고, 알루미늄 컬럼을 통해 촉매를 제거하였다. 이어서, 증발기를 통해 용매를 제거하였고, 메탄올에서 침전을 잡아 DVB 코어 입자를 얻었다. 미반응된 3K 선형 폴리머는 분별 침전 과정을 통해 제거하였으며, 그 결과를 GPC를 통해 확인하였다.

[73] 샘플 1-2 내지 샘플 1-4의 제조

- [74] 5K 선형 폴리머(27 g)를 이용한 것을 제외하고는 샘플 1-1의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 1-2를 얻었다.

- [75] 또한, 10K 선형 폴리머(34 g) 및 15K 선형 폴리머(24 g)를 각각 이용한 것을 제외하고는 샘플 1-1의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 1-3 및 샘플 1-4를 얻었다.
- [76] 샘플 2-1 내지 샘플 2-4의 제조
- [77] 3K 선형 폴리머 25 g, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 16 g, 촉매(CuBr) 0.57 g 및 PMDETA 0.69 g과, 반응용매로 애니솔 100 g을 이용한 것을 제외하고는 샘플 1-1의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 2-1을 얻었다.
- [78] 또한, 5K 선형 폴리머(23 g), 10K 선형 폴리머(20 g) 및 15K 선형 폴리머(22 g) 각각을 이용한 것을 제외하고는 샘플 1-1의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 2-2, 샘플 2-3 및 샘플 2-4를 얻었다.
- [79] GPC 분석 결과
- [80] 상기와 같이 준비된 샘플 1-1 내지 1-4와 샘플 2-1 내지 2-4 각각에 대한 GPC (겔침투 크로마토그래피) 분석 결과를 도 3 내지 도 5에 나타낸다.
- [81] 도 3 내지 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 샘플들의 GPC 분석 결과를 나타낸 도면들이다.
- [82] 도 3은 샘플 1-2에 대한 것이고, 도 4는 샘플 2-2에 대한 것이며, 도 5의 (a) 내지 (c) 각각은 샘플 1-1, 샘플 1-3 및 샘플 1-4에 관한 것이고, (d) 내지 (e) 각각은 샘플 2-1, 샘플 2-3 및 샘플 2-4에 관한 것이다.
- [83] 도 3 및 도 4 각각에서 "10K arm"은 10K 선형 폴리머의 GPC 그래프를 의미하며, star는 합성 직후의 생성물의 GPC 그래프이며, "star_frac"은 미반응 10K 선형 폴리머를 제거한 후의 GPC 그래프를 의미한다.
- [84] 도 3 및 도 4를 참조하면, 실제로 ATRP 반응을 통해서 도 1 및 도 2에서 설명한 코어/셸 구조의 성형 중합체가 제조되었음을 확인할 수 있고, 반응 직후에는 미반응 선형 폴리머가 존재하지만 이를 제거함으로써 성형 중합체가 애니솔에 분산된 상태의 용액이 제조된 상태임을 확인할 수 있다.
- [85] 도 5를 참조하여도, ATRP 반응을 통해서 분자량이 5K, 15K 및 20K인 선형 폴리머들을 이용하여 코어/셸 구조의 성형 중합체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [86] 에폭시 수지 내에서의 분산성 평가
- [87] 상기에서 준비된 샘플 1-1에서 15 g을 취하여 액상 에폭시 수지 85 g과 혼합하여 100°C로 가열하면서 교반하였다. 교반은 약 1시간동안 수행하였으며, 교반시키는 동안에는 진공을 걸어 용매가 충분히 제거되도록 하였다.
- [88] 또한, 샘플 2-1에서 15 g을 취하여 동일한 공정을 수행하였다.
- [89] 이때, 비스페놀-A 유도 에폭시 수지인 YD-128(상품명, 국도화학, 한국)를 이용하였다. 각각에 대해서 최종 상태를 TEM(투과전자현미경)으로 확인하고 촬영하여 사진을 얻었다. 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타낸다.
- [90] 도 6 및 도 7은 액상의 에폭시 수지 내에서 성형 중합체의 상태를 나타낸 TEM(투과전자현미경) 사진들을 나타낸 도면들이다.

- [91] 도 6은 샘플 1-1을 이용한 경우의 TEM 사진이고, 도 7은 샘플 2-1을 이용한 경우의 TEM 사진으로, 도 6을 참조하면 에폭시 수지와 비친화성을 갖는 디비닐벤젠을 이용한 경우에는 에폭시 수지 내에서 역 마이셀을 형성하여, TEM 사진으로는 소포(vesicle) 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 소포 구조들이 에폭시 수지 내에서 뭉침 없이 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [92] 도 7을 참조하면, 에폭시 수지와 친화성을 갖는 코어인 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트의 중합체를 갖는 성형 중합체를 포함하는 샘플 2-1을 에폭시 수지와 혼합한 경우, 성형 중합체들이 정 마이셀을 형성하고 이로 인해 구상 마이셀 구조를 가지면서 에폭시 수지 내에서 뭉침 없이 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [93] 또한 본 발명에서 합성된 코어/셸 성형 중합체 나노입자는 기존 CSR 입자(고무 입자) 크기인 100~250nm 보다 작은 평균 10 nm 내지 15 nm의 코어 크기를 보여준다. 기계적 물성 측면에서 입자의 크기가 작을수록 우수한 물성을 보여주기 때문에 본 발명에서 보여주는 나노입자의 크기는 우수한 물성 구현 측면에서 매우 바람직한 크기이다. 일반적으로 입자의 크기가 10 nm 정도로 내려갈수록 분산이 어려워지는 반면 본 발명에서 합성된 나노입자는 크기에 상관없이 팔부분의 상용성이 우수하여 분산성이 용이하다는 장점이 있다.
- [94] 접착성 평가 샘플들의 제조
- [95] 상기와 같이 준비된 샘플 1-1 내지 1-4 및 샘플 2-1 내지 2-4에서, 비스페놀-A 유도 에폭시 수지인 YD-128(상품명, 국도화학, 한국)과 중량비 15:85로 혼합하였고, 이에 경화제 DICY를 7 phr, 이미다졸 촉매 1 phr을 첨가하여 접착성 평가 샘플들을 제조하였다. 이들 각각을 강판 재질의 접착전단강도 측정용 시편에 도포하여 180°C에서 20분 동안 열경화시켰다. 열경화시킨 후, 인장시험기를 통하여 접착전단강도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[96] [표1]

코어구분	선형 폴리머의분자량	성형 중합체 샘플	Lap shear (MPa)
DVB	3 K	샘플 1-1	31.0
	5 K	샘플 1-2	29.6
	10 K	샘플 1-3	28.2
	15 K	샘플 1-4	26.9
BDA	3 K	샘플 2-1	30.3
	5 K	샘플 2-2	28.9
	10 K	샘플 2-3	27.0
	15 K	샘플 2-4	25.7
비교샘플(에폭시만 포함하는 경우)			23.0

[97] 표 1을 참조하면, 에폭시 수지만을 포함하는 경우 23.0 MPa의 결과를 나타내는 반면, 본 발명의 실시예들에 따른 성형 중합체들을 포함하는 경우에 접착전단강도가 적어도 25.7 MPa로서 모두 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 샘플 1-1이나 샘플 2-1을 이용한 경우에는 30 MPa 초과 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 표 1의 결과에 따르면, 선형 폴리머의 분자량이 3K인 경우가 다른 경우들에 비해서 상대적으로 접착전단강도가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 선형 폴리머의 분자량이 작을수록 접착전단강도 특성이 더 높은 것을 알 수 있다.

[98] 접착제 샘플(제품 1 내지 8)의 제조

[99] 상기와 같이 준비된 샘플 1-1 내지 1-4 및 샘플 2-1 내지 2-4 각각을 이용하여 하기 표 2에 따른 성분 및 배합으로 접착제 샘플들(제품 1 내지 8)을 준비하였다.

[100] 에폭시 수지, 고무입자, 변성 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), 킬레이트가 치환된 액상 에폭시 수지 EP49-10N(상품명, ADEKA, 일본) 및 반응성 희석제 PG-207(상품명, 국도화학, 한국)을 이용하였다. 고무입자로서는 F351(상품명, Zeon), 변성우레탄 수지로서는 DY-965(상품명, Huntsman), 변성에폭시 수지로서는 XP3511(상품명, STRUKTOL), 접착 촉진제로서는 에폭시 기능화실란인 A-187을 이용하였으며, 충전제로서는 CaO 및 SiO₂를, 경화제로서는 DICY(dicyan diamide)를 이용하였다. 하기 표 2에서의 각 성분의 함량 단위는 "중량%"이다.

[101] [표2]

성분		제품							
종류	구분	1	2	3	4	5	6	7	8
에폭시 수지	YD-128	18	18	18	18	18	18	18	18
	EP49-10N	7	7	7	7	7	7	7	7
	반응희석 제PG-207	7	7	7	7	7	7	7	7
고무입자	F351	12	12	12	12	12	12	12	12
변성우레탄	DY-965	15	15	15	15	15	15	15	15
변성 에폭시	3511	15	15	15	15	15	15	15	15
성형 중합체	샘플 1-1	15							
	샘플 1-2		15						
	샘플 1-3			15					
	샘플 1-4				15				
	샘플 2-1					15			
	샘플 2-2						15		
	샘플 2-3							15	
	샘플 2-4								15
접착 촉진제	A-187	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
충진재	CaO	3	3	3	3	3	3	3	3
	SiO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2
경화제	DICY	5	5	5	5	5	5	5	5
촉매	이미다졸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[102] 제품들의 특성 평가

[103] 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 3에 나타낸다.

[104] [표3]

평가항목	제품							
	1	2	3	4	5	6	7	8
접착전단강도(MPa)	37	35.6	34.2	34.5	35.5	34.8	34.2	35.1
T-peel강도(N/25mm)	250	281	285	284	303	314	308	305
Impact-peel강도(N/mm) 23°C	21	26	31	29	34	39	44	41

[105] 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 성형 중합체를 이용한 모든 조성비에서 (제품 1 내지 8 모두에서) 높은 접착전단강도를 확인하였으며, T-peel 강도는 편차가 있었지만 샘플 2-1 내지 2-4를 이용한 경우인 제품 5 내지 8의 경우 대체적으로 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, impact-peel 강도는 샘플 2-1 내지 2-5를 이용한 제품 5 내지 8의 경우 높은 값을 갖는 동시에, 이들 중에서도 선형 폴리머의 분자량이 클수록, 즉 선형 폴리머의 길이가 길수록 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[106] 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] 암-중합체(arm-polymer)로서 일단이 할로젠화된 폴리 아크릴레이트와 가교제(cross-linker)로서 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타아크릴레이트계 화합물이 원자이동라디칼 중합되어 형성하고, 상기 가교제의 중합으로 형성된 코어 및 상기 암-중합체의 일부가 형성하는 셀을 포함하는 코어/셀 구조를 갖는 별모양(star-shape)의 성형 중합체를 포함하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 가교제는 디비닐벤젠(divinylbenzene) 또는 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-butanediol dimethacrylate)인 것을 특징으로 하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 가교제로서 디비닐벤젠을 이용하는 경우, 상기 코어의 형성에 이용된 디비닐벤젠과 상기 암-중합체의 몰비는 6:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 가교제로서 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트를 이용하는 경우, 상기 코어 형성에 이용된 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트와 상기 암-중합체의 몰비는 12:1 내지 18:1인 것을 특징으로 하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 코어의 직경은 5 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 6] 디아크릴레이트계 화합물 또는 디메타아크릴레이트계 화합물의 중합체를 포함하는 코어와, 상기 코어와 연결되고 선형 폴리머로서 폴리 아크릴레이트가 상기 코어로부터 상기 성형 중합체의 외부를 향하는 방향으로 연장되어 배치되어 형성하는 셀을 포함하는, 에폭시 접착제용 첨가제.
- [청구항 7] 에폭시 수지; 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 따른 에폭시 접착제용 첨가제; 및 에폭시 경화제를 포함하는, 구조용 에폭시 접착제 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 에폭시 수지 100 중량부에 대해, 상기 에폭시 접착제용 첨가제가 5 내지 60 중량부로 혼합된 것을 특징으로 하는,
구조용 에폭시 접착제 조성물.

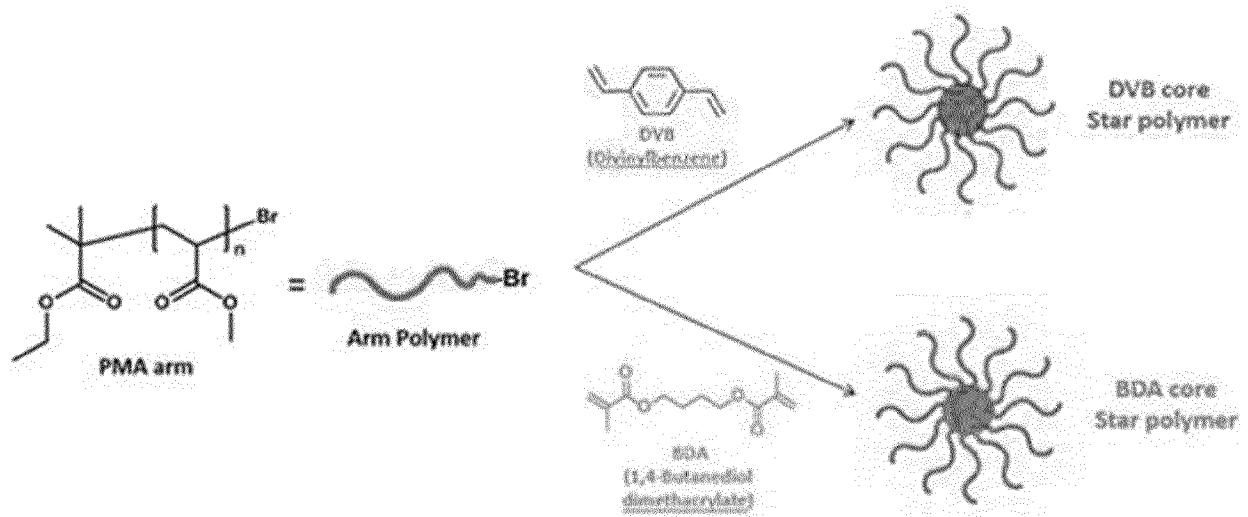
[청구항 9] 제7항에 있어서,
고무 입자, 변성 우레탄 수지 및 변성 에폭시 수지를 더 포함하는 것을
특징으로 하는,
구조용 에폭시 접착제 조성물.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 에폭시 수지는
비스페놀-A 유도 에폭시 수지, 킬레이트가 치환된 기능성 에폭시 수지 및
반응성 희석제를 포함하는 것을 특징으로 하는,
구조용 에폭시 접착제 조성물.

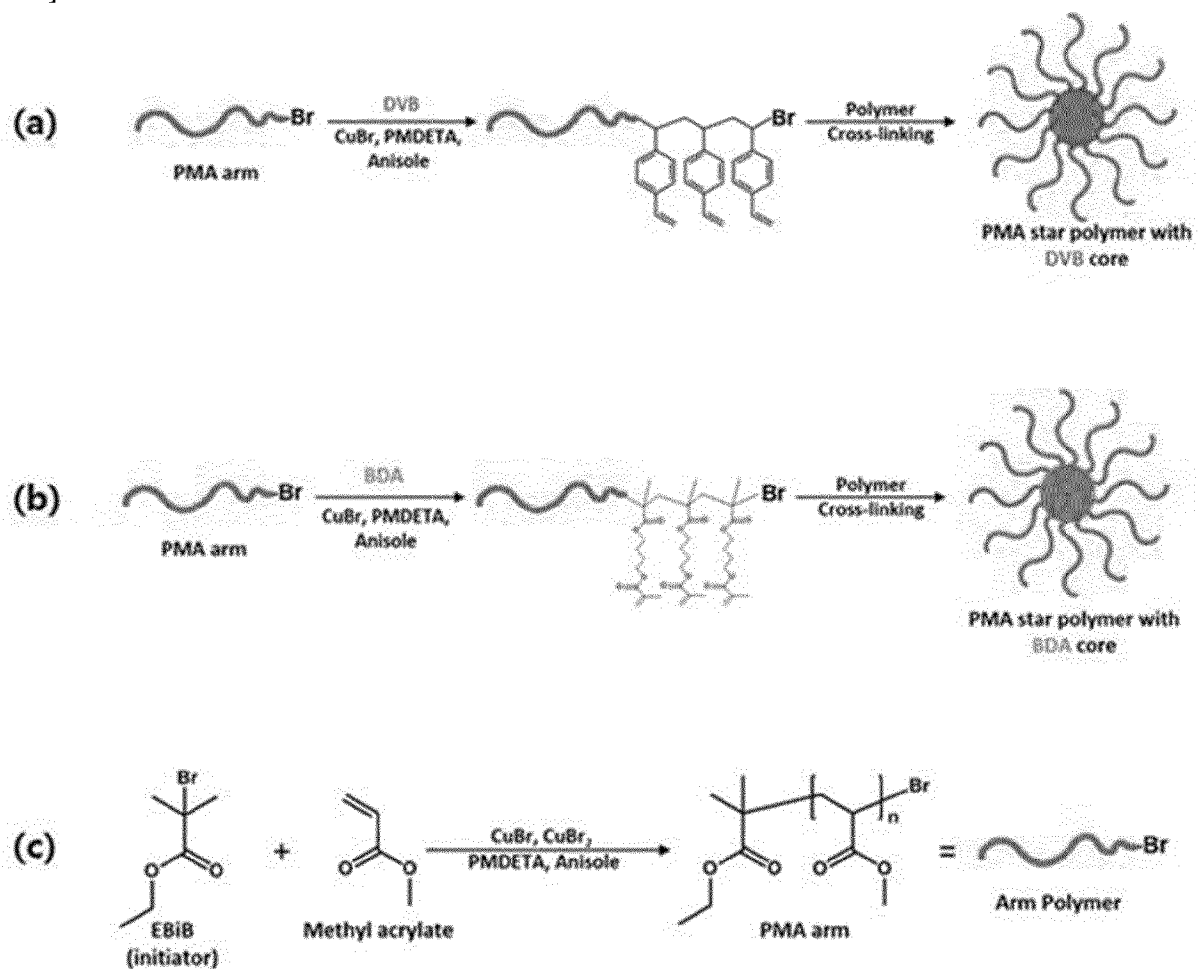
[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 에폭시 접착제용 첨가제는
상기 에폭시 수지를 매질로 하여 마이셀(micelle) 또는 베시클(vesicle)을
이루면서 분산되어 있는 것을 특징으로 하는,
구조용 에폭시 접착제 조성물.

[청구항 12] 제7항에 있어서,
100°C 내지 180°C에서 경화되어 경화물을 형성하고,
상기 경화물에서 상기 에폭시 접착제용 첨가제는 마이셀(micelle) 또는
베시클(vesicle)을 이루면서 분산되는 것을 특징으로 하는,
구조용 에폭시 접착제 조성물.

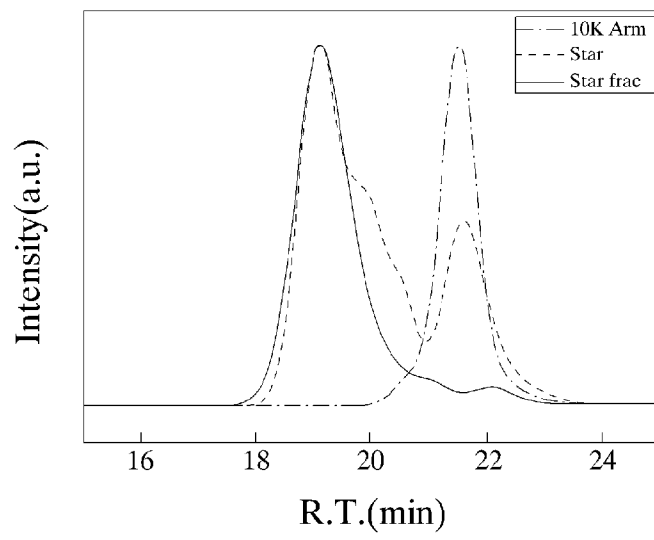
[도1]



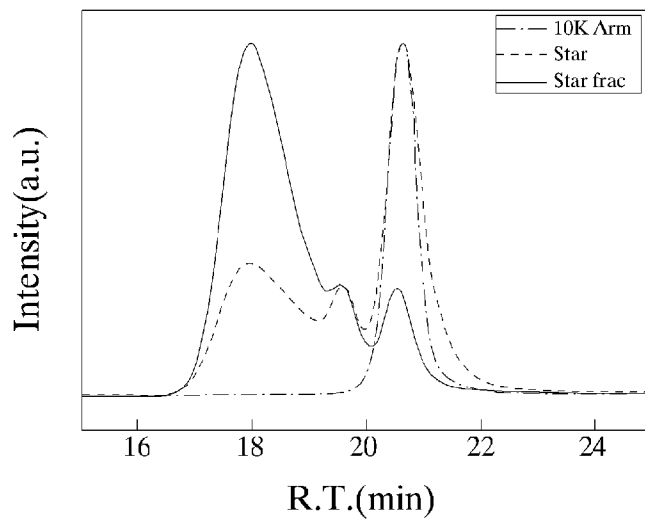
[도2]



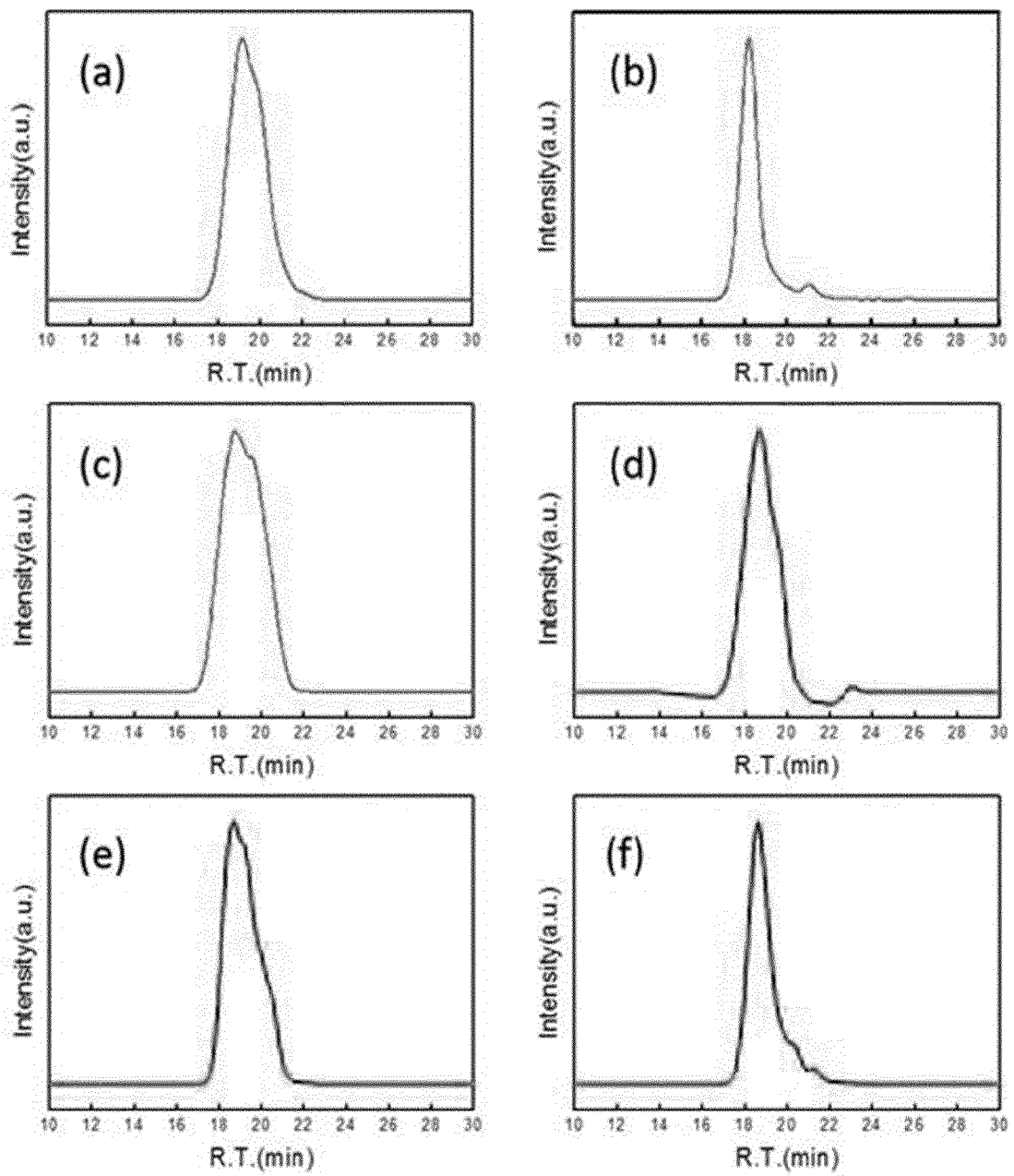
[도3]



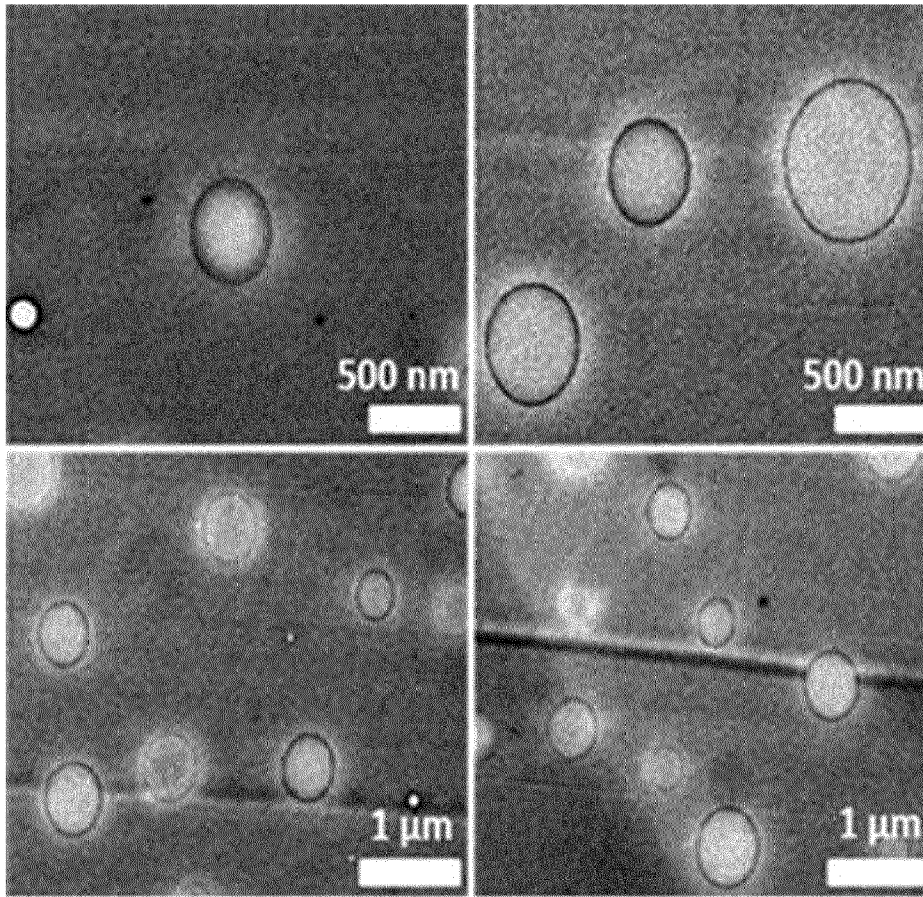
[도4]



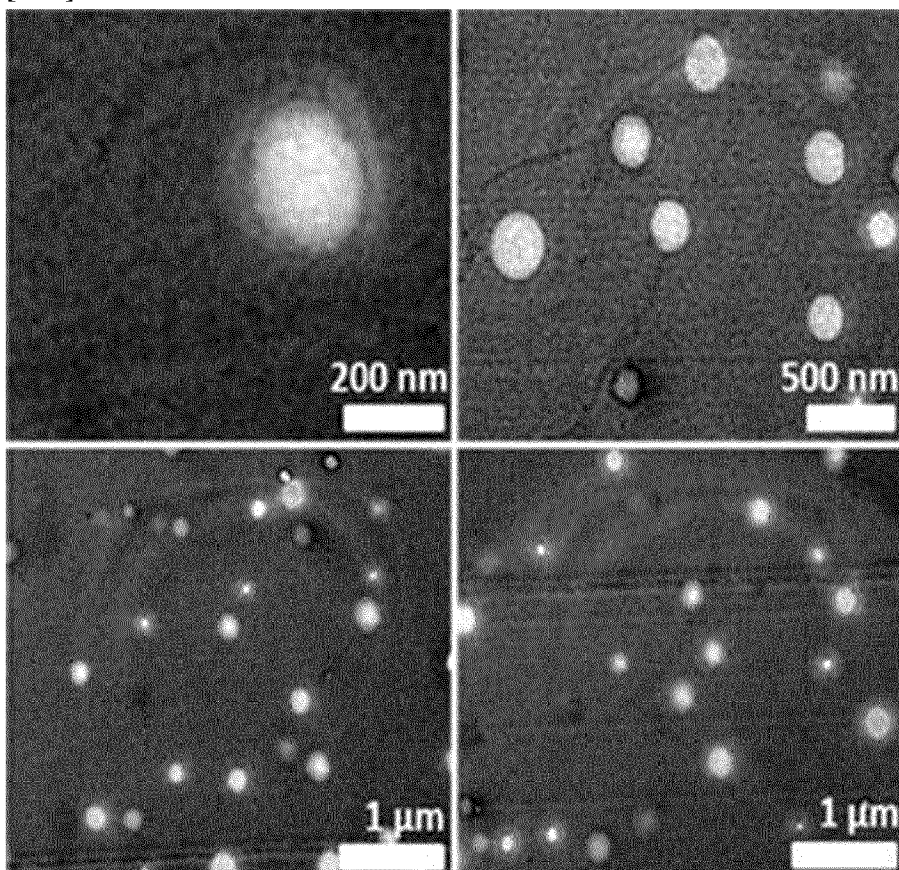
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 11/08(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/06(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 11/08; C09J 163/00; C08L 63/00; C09J 171/12; C08G 59/18; C08G 59/14; C09J 11/06

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 above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: arm-polymer, acrylate, divinylbenzene, core/shell, atom transfer radical

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BLENCOWE, Anton et al., "Core Cross-linked Star Polymers via Controlled Radical Polymerisation", Polymer, 2009, vol. 50, pages 5-32 See abstract; pages 14, 15, 29; and formulas 5, 22.	1-6
Y		7-12
Y	KR 10-2011-0005257 A (ZEPHYROS, INC.) 17 January 2011 See paragraphs [0030], [0044], [0075]; and claims 1, 4.	7-12
A	JP 08-295865 A (ASAHI CORP. et al.) 12 November 1996 See the entire document.	1-12
A	JP 2010-059388 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 18 March 2010 See the entire document.	1-12
A	JP 2005-255822 A (KANEKA CORP.) 22 September 2005 See the entire document.	1-12



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

10 AUGUST 2018 (10.08.2018)

Date of mailing of the international search report

10 AUGUST 2018 (10.08.2018)

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/KR2018/005297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0005257 A	17/01/2011	CN 102027084 A	20/04/2011
		CN 105713544 A	29/06/2016
		EP 2268752 A1	05/01/2011
		EP 2268752 B1	07/09/2016
		JP 2011-516675 A	26/05/2011
		JP 2015-061919 A	02/04/2015
		US 2011-0098382 A1	28/04/2011
		WO 2009-124709 A1	15/10/2009
JP 08-295865 A	12/11/1996	NONE	
JP 2010-059388 A	18/03/2010	CN 101643569 A	10/02/2010
		CN 101643569 B	02/01/2013
		EP 2163579 A2	17/03/2010
		EP 2163579 A3	14/11/2012
		EP 2163579 B1	12/02/2014
		JP 2010-077305 A	08/04/2010
		JP 4416046 B1	17/02/2010
		US 2010-0036022 A1	11/02/2010
		US 8017689 B2	13/09/2011
JP 2005-255822 A	22/09/2005	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 11/08(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 11/08; C09J 163/00; C08L 63/00; C09J 171/12; C08G 59/18; C08G 59/14; C09J 11/06

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) & 키워드: 암-중합체, 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 코어/셸, 원자이동라디칼

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	BLENCOWE, ANTON 등, 'Core cross-linked star polymers via controlled radical polymerisation', Polymer, 2009, 50권, 페이지 5-32 초록; 페이지 14, 15, 29; 및 도식 5, 22 참조.	1-6
Y		7-12
Y	KR 10-2011-0005257 A (제피로스, 인크.) 2011.01.17 단락 [0030], [0044], [0075]; 및 청구항 1, 4 참조.	7-12
A	JP 08-295865 A (ASAHI CORP. 등) 1996.11.12 전체 문헌 참조.	1-12
A	JP 2010-059388 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 2010.03.18 전체 문헌 참조.	1-12
A	JP 2005-255822 A (KANEKA CORP.) 2005.09.22 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 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 08월 10일 (10.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 10일 (10.08.2018)

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
KR 10-2011-0005257 A	2011/01/17	CN 102027084 A CN 105713544 A EP 2268752 A1 EP 2268752 B1 JP 2011-516675 A JP 2015-061919 A US 2011-0098382 A1 WO 2009-124709 A1	2011/04/20 2016/06/29 2011/01/05 2016/09/07 2011/05/26 2015/04/02 2011/04/28 2009/10/15
JP 08-295865 A	1996/11/12	없음	
JP 2010-059388 A	2010/03/18	CN 101643569 A CN 101643569 B EP 2163579 A2 EP 2163579 A3 EP 2163579 B1 JP 2010-077305 A JP 4416046 B1 US 2010-0036022 A1 US 8017689 B2	2010/02/10 2013/01/02 2010/03/17 2012/11/14 2014/02/12 2010/04/08 2010/02/17 2010/02/11 2011/09/13
JP 2005-255822 A	2005/09/22	없음	