



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월26일

(11) 등록번호 10-1506367

(24) 등록일자 2015년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 3/10 (2006.01) C09J 123/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7009850

(22) 출원일자(국제) 2009년09월28일

심사청구일자 2014년04월15일

(85) 번역문제출일자 2011년04월29일

(65) 공개번호 10-2011-0069126

(43) 공개일자 2011년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/058517

(87) 국제공개번호 WO 2010/039622

국제공개일자 2010년04월08일

(30) 우선권주장

61/101,516 2008년09월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20070123653 A1

US20050049340 A1

US7005477 B1

WO2003087185 A1

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하

독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67

(72) 발명자

레반도스키, 수잔, 램트루웅

미국 06010 코네티컷주 브리스톨 월더니스 웨이 155

아타르왈라, 샤비르

미국 06070 코네티컷주 심스버리 뱅크스 스트리트 36

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 건조한 감촉을 갖는 수분 경화성 조성물 및 이로부터 제조된 제품

(57) 요약

본 발명은, 중합체의 약 8 내지 약 18 중량%의 이소시아네이트 관능성을 갖는 반응성 개질된 메틸렌 디이소시아네이트 중합체 성분을 포함하는, 밀봉제 및 접착제로서 유용한 건조한 감촉을 갖는 수분 경화 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

데카토, 알프레드, 에이.

미국 06779 코네티컷주 오크빌 콜로니얼 스트리트 86

브로데릭, 이페아니, 크리스

미국 06424 코네티컷주 이스트 햄튼 이스턴 브릿지 로드 16

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) (i) 중합체의 16 내지 18 중량%의 잔여 NCO 함량을 갖는 수분 경화성 개질된 메틸렌 다이소시아네이트(MDI) 중합체,
  - (ii) 수분 경화성 촉매, 및
  - (iii) 보강 충전제
- 를 포함하는 조성물을 제공하고;
- (b) 조성물을 나사산을 갖는 부품에 적용하고;
  - (c) 나사산을 갖는 부품을 또 다른 나사산을 갖는 부품과 교합시키고;
  - (d) 조성물을 수분 경화시킴
- 을 포함하는, 교합된 나사산을 갖는 부품들을 경화시키는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 수분 경화성 중합체가 폴리에스테르 개질된 MDI인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 수분 경화성 중합체가 폴리에테르 개질된 MDI인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 수분 경화성 중합체가 총 조성물의 30 내지 95 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 실온에서 48 시간의 경화 후에 파단/극복 강도가 90/10 in-lb 이상인 것인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 조성물이, 공기에 노출된 교합된 나사산을 갖는 부품의 한 영역에서 건조한 감촉을 주는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 조성물이 실온에서 1000 내지 4000 cps의 점도를 갖는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 보강 충전제가 탄산칼슘, 유기 주석 및 아연 화합물, 산화알루미늄, 수화된 알루미늄, 실리카, 탄소, 유리, 케블라(Kevlar), 나노-유기 보강 물질 및 나노-무기 보강 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 9

- (a) 중합체의 16 내지 18 중량%의 잔여 NCO 함량을 갖는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 중합체;
  - (b) 수분 경화 촉매; 및
  - (c) 보강 충전제
- 를 포함하며, 120 °C에서 4 내지 8 시간의 경화 후에 100/10 in-lb의 파단/극복 강도를 제공하는 수분 경화성 나사산 고정 조성물.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 실온에서 24 시간의 경화 후에 100/10 이상의 파단/극복 강도를 제공하는 조성물.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 중합체가 총 조성물의 30 내지 95 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 중합체가 실온에서 1000 내지 3000 cps 범위의 점도를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 13

제9항에 있어서, 보강 충전제가 탄산칼슘, 유기 주석 및 아연 화합물, 산화알루미늄, 수화된 알루미늄, 실리카, 탄소, 유리, 케블라, 나노-유기 보강 물질 및 나노-무기 보강 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 14

(a) 암-나사산을 갖는 부품과 수-나사산을 갖는 부품의 교합된 조립체; 및

(b) (i) 중합체의 16 내지 18 중량%의 잔여 NCO 함량을 갖는 수분 경화성 개질된 메틸렌 디이소시아네이트 예비중합체,

(ii) 수분 경화성 촉매, 및

(iii) 보강 충전제

를 포함하는 나사산 고정 조성물

을 포함하는, 나사산을 갖는 조립체.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 보강 충전제가 탄산칼슘, 유기 주석 및 아연 화합물, 산화알루미늄, 수화된 알루미늄, 실리카, 탄소, 유리, 케블라, 나노-유기 보강 물질 및 나노-무기 보강 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 나사산을 갖는 조립체.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 건조한 감촉을 갖는 형태의 경화성 접착제 및 밀봉제 조성물에 관한 것이다. 더욱 특히는, 본 발명은, 나사산 고정(threadlocking) 및 밀봉 분야에서 특히 유용하고 건조한 감촉을 갖는 테이프 및 가스켓을 포함하는 다양한 제품 형태를 가질 수 있는 수분 경화 조성물을 제공하는 개질된 메틸렌 디이소시아네이트 예비중합체를 갖는 건조한 감촉을 갖는 접착제 및 밀봉제 조성물에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 너트/볼트 조립체와 같은 나사산을 갖는 기계적 패스너를 사용할 때에는, 이러한 패스너가 나사산에 의해 맞물리는 경우에 이러한 패스너의 구성 부재들을 고정 및/또는 밀봉하기 위해서, 하나 이상의 나사산 맞물림 표면에, 나사산 고정 조성물이라고 지칭되는 접착제/밀봉제 조성물을 적용하는 것이 일반적인 관례이다.

[0003] 해당 분야에 공지된 나사산 고정 조성물은 공-반응성 접착제 시스템을 포함한다. 이러한 유형의 나사산 고정 시스템의 경우, 둘 이상의 성분들을 혼합한 후, 그 결과의 조성물을, 나사산 고정 조성물 내의 성분들이 반응하여 경화하는 곳인 패스너의 나사산 맞물림 표면에 적용한다. 이러한 공-반응성 시스템의 예는 에폭시 수지 접착제 조성물을 포함한다.

[0004] 액체 접착제 조성물은 밀봉 및 나사산 고정 분야에서 오랫동안 사용되어 왔고, 조립체 제조 뿐만 아니라 기계 및 도구 등의 관리에서도 표준 부품이 되었다. 이러한 분야에서 통상적으로 사용되는 액체 접착제 조성물은 혐기성 조성물이다. 이러한 일액형 조성물은 탁월한 나사산 고정 및 밀봉 성질을 제공하며, 이러한 조성물이 공기의 부재 하에서 경화되는 곳인 부품들 사이에 위치될 때까지 안정성을 유지한다. 더욱이, 이러한 조성물은 병에서 저장되는 오랜 기간 동안 안정성을 유지한다.

[0005] 통상적인 액체 혐기성 나사산 고정제 뿐만 아니라 종래의 비-유동성 요변성 혐기성 나사산 고정제의 사용과 관련된 몇가지의 기타 단점이 있다. 하나의 추가적인 단점은 이러한 조성물은 큰 틈새를 통해서도 경화될 수가 없다는 것이다. 또 다른 단점은, 이것이 혐기성인 성질을 갖기 때문에, 부품에 일단 적용되고 나면 공기에 노출된 접착제 부분은 경화되지 않는다는 것이다. 예를 들면, 너트 및 볼트 조립체 상의 공기에 노출된 외부 결합선은, 추가의 첨가제 및 경화 수단을 사용하여 경화를 보장하지 않는다면, 액체 상태로 있을 것이다. 그 결과, 외부 결합선에서의 액체 조성물은 이동하는 경향이 있을 수 있다. 통상적인 비-유동성 조성물의 경우에, 이것은 비-유동성에 있어서 조성물의 요변성 및/또는 유변성에 의존하는데, 이러한 조성물은 온도가 충분히 높으면 유동할 것이다. 추가로, 경화되지 않은 물질은 환경과의 상호작용에 의해 이러한 조성물로부터 쉽게 추출될 수 있다. 조성물로부터의 이러한 성분의 침출은 오염 문제 및 주위 환경에 대해 유해한 상태를 초래할 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 종래 기술의 조성물의 단점을 극복하는, 나사산 고정 분야에 특히 유용한 표면-비의존성 반응성 조성물을 제공하는 것은, 반응성 나사산 고정제 및 밀봉제의 분야에서 매우 유용하고 대단한 발전일 것이다. 비용 효과적이고 건조한 감촉을 갖고 적용하기 쉬운 조성물을 제공하면서도 종래 기술의 나사산 고정 조성물이 갖는 단점을 극복할 필요가 있다.

[0007] <발명의 요약>

[0008] 본 발명은, 구조적 요소들이 최종 상호 연결된 상태로 맞물릴 때 접착 결합되고 밀봉되도록, 교합되게 맞물릴 수 있는 구조적 요소들, 예를 들면 나사산 고정 또는 볼트/너트 조립체 또는 리테이닝(retaining) 물품과 같은 접착 고정에 유용한 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 넓게는, 나사산을 갖는 기계적 패스너의 교합되게 맞물릴 수 있는 표면들의 나사산 고정, 또는 기타 교합되게 맞물릴 수 있는 구조적 요소들의 접착 결합에 있어서 특별한 유용성을 갖는 반응성 접착제/밀봉제 조성물에 관한 것이다. 더욱 특히는, 약 8 내지 18 %의 NCO 함량을 갖는 개질된 메틸렌 디이소시아네이트 중합체(개질된 MDI)를 사용하는 수분 경화 조성물은, 실온에서 48 내지 72 시간의 경화 시간 내에 개선된 파단/극복 강도(preval strength)를 가질 뿐만 아니라 고온(120 °C)에서 개선된 파단/극복 강도를 갖는 건조한 감촉을 갖는 밀봉제 및 접착제를 제공한다는 것이 밝혀졌다.

[0009] 한 실시양태에서는,

[0010] (a) (i) 중합체의 약 8 내지 18 중량%, 더욱 바람직하게는 약 16 내지 18 중량%의 NCO 함량을 갖는 수분 경화성 중합체;

[0011] (ii) 수분 경화성 촉매; 및

[0012] (iii) 보강 충전제

[0013] 를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

[0014] (b) 조성물을 나사산을 갖는 부품에 적용하는 단계;

[0015] (c) 나사산을 갖는 부품을 또 다른 나사산을 갖는 부품과 교합시키는 단계; 및

[0016] (d) 조성물을 수분 경화시키는 단계

[0017] 를 포함하는, 교합된 나사산을 갖는 부품들을 경화시키는 방법이 제공된다. 바람직하게는, 수분 경화성 중합체는 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 단위, 예를 들면 폴리에스테르 또는 폴리에테르 주쇄에 의해 개질된 MDI 중합체이다.

[0018] 또 다른 실시양태에서는, (a) 중합체의 약 8 내지 18 중량%, 더욱 바람직하게는 약 16 내지 18 중량%의 NCO 함량을 갖는, 약 30 내지 약 95 %의 양으로 존재하는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 개질된 메틸렌 디이소시아네이트 중합체; (b) 수분 경화 촉매; 및 (c) 보강 충전제를 포함하며, 약 4 내지 약 8 시간의 경화 후에 약 100/10 in-lb 이상의 파단/극복 강도를 제공하는 수분 경화성 나사산 고정 조성물이 제공된다.

[0019] 또 다른 실시양태에서는, (a) 암(female)-나사산을 갖는 부품과 수(male)-나사산을 갖는 부품의 교합 조립체; (b) (i) 중합체의 약 8 내지 18 중량%, 더욱 바람직하게는 약 16 내지 18 중량%의 NCO 함량을 갖는 수분 경화성

개질된 MDI 중합체; (ii) 수분 경화성 촉매; 및 (iii) 보강 충전제를 포함하는 나사산 고정 조성물을 포함하는, 나사산을 갖는 조립체가 제공된다.

[0020]

본 발명의 밀봉제 조성물은 교합되는 부품들의 결합선의 "내부"와 "외부" 둘 다를 경화시키는데 있어서 특히 효과적인 것으로 나타났다. 결합선 "내부"라는 용어는 공기에 노출되지 않은 교합된 영역을 지칭하며, 결합선 "외부"라는 용어는 교합된 연결부 내에 있지 않은 영역을 지칭한다. 본 발명의 조성물은, 표면에 대한 비-민감성, 건조한 감촉, 물 및 용매에서의 비-추출성, 및 약 0.05 내지 약 10.0 mm의 큰 틈새 경화(CTG)를 통한 큰 경화 능력과 같은 특히 유리한 성질을 갖는 것으로 나타났다. 본 발명을 실행하는 해당 분야의 숙련자라면 이러한 및 기타 이점을 명백하게 알 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

본 발명은 넓게는, 나사산을 갖는 기계적 패스너의 교합되게 맞물리는 표면들을 나사산 고정하거나 기타 교합되게 맞물릴 수 있는 구조적 요소들을 접착 결합시키는데 있어서 유용성을 갖는 반응성 접착제/밀봉제 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 중합체의 약 8 내지 18 중량%의 NCO 함량을 갖는 수분 경화성 개질된(MDI) 중합체(또는 예비중합체), 수분 경화성 촉매 및 보강 충전제를 포함한다. 일부 실시양태에서는, NCO 함량은 이것을 제조하는 반응으로부터 초래된 잔여 함량이다. 일부 실시양태에서는, 수분 경화성 중합체는 폴리에스테르 개질된 MDI이다. 이러한 중합체는 폴리에스테르/우레탄 주쇄를 갖는 경화된 중합체를 제공할 수 있다. 다양한 주쇄가 중합체 내에 존재할 수 있는데, 단 이것들은 반응된 잔여 NCO 함량을 함유하고 건조한 감촉을 갖는 수분 경화를 허용한다. 바람직하게는, 조성물은 실온에서 4 내지 72 시간의 경화 시간 내에 약 90/10 내지 약 300/10 인치-파운드(in-lbs) 범위의 파단/극복 성질을 제공한다.

[0022]

일부 실시양태에서는, 개질된 MDI는 폴리에테르 개질된 MDI이다. 이러한 중합체는 폴리에테르/우레탄 주쇄를 갖는 경화된 중합체를 제공할 수 있다. 나사산 고정 분야에서 사용시, 조성물은 부품들 사이의 영역 뿐만 아니라, 공기 중으로 개방된, 즉 부품들 사이의 영역으로만 제한되지는 않은 결합선의 영역에서 경화될 수 있다는 장점을 갖는다. 이것은 원래 결합선 외부, 즉 공기 중으로 개방된 영역에서는 경화되지 않는 전통적인 혐기성 나사산 고정 조성물에 비해 뚜렷하게 갖는 장점이다. 적합한 나사산 고정 분야는 너트와 볼트, 기어, 리테이닝 링(retaining ring) 또는 기타 맞물릴 수 있는 부품들 사이의 연결을 포함한다. 본원에서는 나사산 고정 조성물과 관련해 기술되었지만, 본 발명의 조성물은 패칭 및/또는 밀봉과 같은 다양한 기타 방법에서도 유용할 수 있다. 더욱이, 자립형(stand-alone) 가스켓과 같은 부품은 조성물로부터 제조될 수 있고, 이어서 이것은 후속 사용을 위해 경화될 수 있다.

[0023]

본원에서 사용되는 바와 같은 "경화하는" 또는 "경화"라는 용어는, 물질의 상태, 조건 및/또는 구조의 변화 뿐만 아니라, 부분 및 완전 경화를 지칭한다.

[0024]

"활성 표면"이라는 용어는, 표면에 적용된 접착제의 경화를 돕는, 강철과 같은, 철 또는 구리 이온을 갖는 기재 또는 부품을 가리킨다.

[0025]

"불활성 표면"이라는 용어는, 아연, 스테인레스강 또는 플라스틱과 같은, 표면에 적용된 접착제의 경화를 돕는 금속 이온을 갖지 않는 기재를 가리킨다.

[0026]

"건조한 감촉을 갖는"이란 점착성을 갖지 않음을 의미한다. 조성물이 점착성을 갖지 않고 건조한 감촉 성질을 갖는지를 결정하는 시험에서는, 조성물의 경화된 표면에 활석 가루를 뿌린다. 표면을 무디게 만들지 않고서도 가벼운 문지름만으로 활석 분말을 제거할 수 있다면, 그 표면은 점착성을 갖지 않거나 건조한 감촉을 갖는 것으로 간주된다.

[0027]

수분 경화성 "중합체" 및 "예비중합체"라는 용어는 수분에 의해 경화될 수 있는 중합체를 의미하는데에 상호교환적으로 사용될 것이다. 수분 경화성 중합체는 다양한 중합체성 반복 기 또는 주쇄를 가질 수 있는데, 단 이것은 경화성 중합체의 약 8 내지 18 중량% 범위의 잔여 NCO 함량을 갖고, 결합선의 외부, 즉 공기 중으로 개방된 영역에서의 건조한 감촉을 갖는 경화를 허용한다. 예를 들면, 중합체성 주쇄는 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리에스테르/폴리에테르 공중합체로부터 형성될 수 있다. 또 다르게는, 주쇄는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레탄/폴리우레아 공중합체로부터 형성될 수 있다. 폴리우레탄, 폴리에스테르 및 폴리에테르의 다양한 공중합체가 사용될 수도 있다.

[0028]

바람직하게는, 수분 경화성 중합체는, 총 NCO 기의 약 8 내지 약 18 %, 더욱 바람직하게는 약 16 내지 18 %가 초기에 반응하지 않고서 수분 경화에 사용되도록 충분한 과량의 NCO 기를 갖는, 개질된 디이소시아네이트 이소

시아네이트와 알콜의 반응으로부터 형성된 폴리에테르/폴리우레탄 또는 폴리에스테르/폴리우레탄 중합체이다. 더욱 특히는, 유용한 개질된 디이소시아네이트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 단위를 갖는 개질된 메틸렌 디이소시아네이트(MDI)를 포함한다. 개질된 MDI는 바람직한 경화성을 제공하고 결합선 외부에 건조한 감촉 특성을 부여하는 반면에, 개질된 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 및 개질된 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)와 같은 기타 디이소시아네이트는 적당한 경화 및 건조한 감촉 성질을 제공하지 못한다는 것이 밝혀졌다.

[0029] 유용한 수분 경화성 폴리우레탄의 예는  $[-O-CONH-X-NH-COOR^1]_n-$  (여기서 X는 지방족 또는 방향족 히드로카르빌 또는 헤테로히드로카르빌 디라디칼 기 또는 쇠이고 n은 1 내지 25의 정수임)과 같은 반복 단위를 갖는 화합물을 포함한다.  $R^1$ 은 알킬레닐 또는 아릴레닐 기이다. 이러한 화학식을 갖는 폴리우레탄은 바람직하게는 앞에서 논의된 바와 같은 잔여 NCO 함량을 포함한다.

[0030] 특히 유용한 수분 경화성 중합체는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌즈만 코포레이션(Huntsman Corporation)에서 루비네이트(Rubinate) 9511 MDI라는 상표로 판매되는 예비중합체이다. 이러한 물질은, 제조사에 의해, 2.4의 평균 NCO 관능가를 갖고 예비중합체의 약 16 중량%의 잔여 NCO 함량을 갖는 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트 예비중합체로서 기술되어 있다.

[0031] 기타 유용한 수분 경화성 중합체는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌즈만 코포레이션에서 수프라섹(Suprasec) 9568 MDI라는 상표로 판매되는 저점도 MDI 예비중합체를 포함한다. 이러한 물질은, 제조사에 의해, 2.4의 평균 NCO 관능가를 갖는 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트로서 기술되어 있다. 기타 유용한 수분 경화성 중합체는 데스모두르(Desmodure) E-23A, 루비네이트 1234, 루비네이트 9234 및 루비네이트 9272라는 상표명으로 판매되는 것을 포함한다.

[0032] 바람직하게는, 예비중합체 주쇄 물질은, 실온에서 스피들 #20을 사용하여 측정된 25 °C(실온)에서의 약 1000 내지 약 4000 센티포이즈(cP)의 점도 및 가장 바람직하게는 실온에서 약 500 내지 약 25,000 cP의 점도를 갖는다. 예비중합체 주쇄 물질은 바람직하게는 약 2 내지 약 2.5, 가장 바람직하게는 약 2.4의 관능가를 갖는다. 추가로, 예비중합체 주쇄는 바람직하게는 약 100 내지 약 400, 바람직하게는 약 250 내지 약 270 범위의 당량을 갖는다.

[0033] 본 발명의 조성물은 수분 경화성 중합체 상에 잔여 이소시아네이트기를 포함한다. 다양한 이소시아네이트가, 과량의 이소시아네이트기를 갖는 수분 경화성 중합체의 제조에서 사용될 수 있다. 잔여 NCO 기는 주쇄의 형성에서 사용되는 특정 이소시아네이트 화합물의 결과일 수 있다. 예를 들면, 주쇄가 폴리우레탄 기 또는 세그먼트를 갖는다면, 이러한 주쇄는 알콜 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응으로부터 형성될 수 있다. 이러한 경우에, 잔여 NCO 기는, 이렇게 형성된 폴리우레탄 주쇄 상에 반응하지 않은 NCO가 남아있도록, 과량의 화학양론적 양의 이소시아네이트 화합물로부터 초래될 수 있다. 또 다르게는, 이소시아네이트기는 특정 주쇄에 펜던트 또는 말단 기로서 첨가될 수 있다.

[0034] 잔여 NCO 기를 갖는 폴리우레탄 주쇄를 형성하는데 사용되는 유용한 폴리이소시아네이트의 예는 하기 화학식에 따르는 것과 같은 중합체성 폴리이소시아네이트를 포함한다:

[0035]  $NCO-OCR-R-CH_2(R-CH_2)_n-R-NCO$

[0036] 상기 식에서, R은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 히드로카르빌기 또는 헤테로 히드로카르빌기일 수 있고, 헤테로기는 산소, 질소 또는 황 원자를 함유할 수 있고, n은 1 내지 20이다.

[0037] 본 발명에서 잔여 이소시아네이트를 갖는 수분 경화 폴리우레탄 또는 폴리우레아 중합체는, 다작용성 알콜, 폴리아민, 폴리티올 및 이것들의 조합 중에서 선택된 하나 이상의 화합물과 이소시아네이트의 반응 생성물로부터 형성될 수도 있다.

[0038] 수분 경화성 중합체를 형성하는데 유용한 폴리이소시아네이트의 예는 하기 화학식에 상응하는 것을 포함한다:

[0039]  $OCN-X-NCO$

[0040] 상기 식에서, X는 치환되거나 치환되지 않은  $C_{1-20}$  탄화수소 디라디칼 또는 헤테로탄화수소 디라디칼이고, 여기서 헤테로원자는 O, N 또는 S일 수 있다. 바람직하게는, X는 알킬렌 또는 아릴렌 기이다.

[0041] 수분 경화 중합체를 형성하는데 유용한 이소시아네이트는 메틸렌 디이소시아네이트, 예를 들면 4,4'-메틸렌 디



페닐 디이소시아네이트(MDI) 및 4,4'-디페닐렌 메탄 디이소시아네이트를 포함한다. 개질된 톨루엔 디이소시아네이트 및 개질된 헥사메틸렌 디이소시아네이트는 전형적으로 필요한 NCO 함량을 갖지 않고/않거나 본 발명의 조성물에서 건조한 감촉을 갖도록 경화되는 생성물을 생성하지 않음이 밝혀졌다.

[0042] 수분 경화성 중합체를 형성하는데 유용한 기타 반응물은 말단, 1차 및 2차 아민기를 함유하는 폴리아민 또는 다가가 알콜, 예를 들면 알칸, 시클로알칸, 알켄 및 시클로알켄 폴리올, 예를 들면 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 비스페놀-A, 4,4'-디히드록시-페닐디메틸메탄-치환된 비스페놀-A 등을 과량의 상기에서 기술된 임의의 이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득된 것을 포함한다.

[0043] 수분 경화성 중합체를 형성하는데 유용한 알콜은, 비-제한적으로, 3 내지 7 개의 에틸렌 옥사이드 반복 단위 및 에테르 또는 에스테르로 종결된 하나의 말단을 갖는 폴리에틸 글리콜 에테르, 폴리에테르 알콜, 폴리에스테르 알콜 뿐만 아니라 폴리부타디엔을 기재로 하는 알콜을 포함한다. 특히 유용한 알콜은 1,4-부탄디올이다. 추가의 유용한 알콜은, 비-제한적으로, 피마자유, 글리세린, 폴리에틸렌 글리콜, 에테르디올, 에틸렌 글리콜, 카프로락톤 폴리올 및 이것들의 조합을 포함한다.

[0044] 본 발명의 접착제 조성물은 실온에서 수분의 존재 하에서 경화될 수 있다. 바람직하게는, 본원에서 기술된 조성물은 적용 후 약 4 내지 약 8 시간에 충분히 경화된다. 추가로, 본원에서 기술된 조성물은 약 48 내지 약 72 시간 후에 완전히 경화되고, 나사산을 갖는 연결부의 수명 전체에 걸쳐 효과적인 밀봉을 유지하기에 충분히 안정하다. 바람직하게는, 경화된 조성물은, 조성물이 접착되고 경화된 특정 물질에 따라, 100/10 내지 300/100의 파단/극복 강도(인치-파운드)를 갖는다.

[0045] 본원에서 기술된 일액형 수분 경화성 조성물은 표면에 대해 민감하지 않으므로 다양한 표면에 대해 접착되고 경화될 수 있다. 예를 들면, 조성물은 강철, 스테인레스강, 아연, 디크로메이트, 카드뮴, 철 등과 같은 금속 기재에 접착될 수 있거나, 플라스틱 또는 중합체성 기재에 접착될 수 있다.

[0046] 본 발명의 조성물은, 총 조성물의 약 30 내지 약 95 중량%의 양으로 존재하는, 필요한 NCO 함량을 갖는 수분 경화 중합체 성분을 포함한다.

[0047] 더욱이, 본원에서 기술된 조성물은 보강 충전제를 포함한다. 이러한 충전제는, 탄산칼슘, 유기 주석 및 아연 화합물 및 산화알루미늄, 수화된 알루미늄 및 실리카 등을 포함하는, 보강 효과를 제공할 수 있는 다양한 물질 중에서 선택될 수 있다. 탄소, 유리, 케블라(Kevlar) 및 나노-유기 또는 무기 보강 물질을 첨가함으로써, 기타 보강 성질을 달성할 수 있다. 이러한 보강 충전제는, 임의의 유용한 양으로, 바람직하게는 조성물의 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0048] 본 발명의 조성물은 추가로 다양한 추가적 성분들, 예를 들면 점도 조절제, 안료 및 착색제, 가소제, 안정화제, 수분 제거제 및 기타 이러한 첨가제를, 의도된 목적을 달성하기에 적합한 양으로 포함할 수 있다. 조성물은 기타 첨가제, 예를 들면 잠재적 아민, 예를 들면 상업적으로 입수가능한 제품인 하드너 오즈(Hardener OZ)(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)에 의해 판매되는, 폴리우레탄 비스옥사졸리딘을 기재로 하는 잠재적 지방족 폴리아미노알콜)를 포함할 수 있다. 잠재적 아민은 조성물의 약 0.1 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 조성물의 약 0.1 내지 약 1.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0049] 본원에서 기술된 조성물은 조성물의 약 0.1 내지 약 10.0 중량%의 양으로 존재하는 하나 이상의 "수분 제거제"를 포함할 수 있다. 이러한 수분 제거제는 알칼리 금속, 규산염 및 이러한 규산염으로부터 형성된 분자 실을 포함한다. 가수분해 반응을 통해 물을 제거하기 위해 첨가될 수 있는 오르토-에스테르 물질도 실제로 중요하다.

[0050] 본원에서 기술된 조성물은 하나 이상의 수분 경화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 유용한 수분 경화 촉매는 전형적으로 티타늄, 주석, 지르코늄 및 이것들의 조합 중에서 선택된 금속염을 포함한다. 적합한 수분 경화 촉매는 티탄산염을 포함하는 유기-금속 촉매, 예를 들면 테트라이소프로필오르토티타네이트 및 테트라부톡시오르토티타네이트 뿐만 아니라 금속 카르복실산염, 예를 들면 디부틸틴 라우레이트 및 디부틸틴 디옥토에이트를 포함한다.

[0051] 수분 경화 촉매의 비-제한적 예는 예를 들면 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디옥토에이트, 디부틸틴 말레에이트, 디알킬 틴 헥소에이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 아이언 옥타노에이트, 징크 옥타노에이트, 리드 옥타노에이트, 코발트 나프테네이트, 테트라프로필티타네이트 및 테트라부틸티타네이트를 포함한다. 기타 유용한 수분 경화 촉매, 예를 들면 미국특허 제 4,111,890 호에 개시된 것도 사용될 수 있고 본원에서 참고로 인용된다. 수분 경화 촉매가 존재한다면, 이것은 경화를 일으키기에 충분한 임의의 양으로, 바람



직하게는 조성물의 약 0.1 내지 약 10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

- [0052] 기타 유용한 첨가제는 p-톨루엔술포닐 이소시아네이트(촉매) 뿐만 아니라 BYK-500(독일 바이크-케미(Byk-Chemie))이라는 상표로서 판매되는 상업적으로 입수가 가능한 첨가제를 포함한다.
- [0053] 본원에서 기술된 조성물은 다양한 교합 부품들을 접착 및/또는 밀봉시키는데 사용될 수 있다. 한 방법에서, 상기에서 기술된 바와 같은 조성물을 제조한다. 접합될 두 개의 부품들을 제공하되, 부품들 중 하나는 다른 부품과 맞물려서 하나의 연결부를 형성하도록 디자인된다. 제조된 조성물을 부품들 중 하나 이상에 적용하되, 조성물을 결합선 내부 또는 결합선 외부 또는 두 영역 모두가 될 영역 상에 적어도 부분적으로 적용한다. 이어서 두 개의 영역들을 서로 교합시키고, 조성물을 수분 경화시킨다. 일부 실시양태에서, 둘 초과 부품들을 서로 연결할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 부품들은 나사산을 갖고, 교합되게 연결되도록 디자인된 수-나사산을 갖는 부품 및 암-나사산을 갖는 부품을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 조성물을 수-부품, 암-부품 또는 둘다에 적용할 수 있다.
- [0054] 조성물을 임의의 원하는 시간 동안 경화시킬 수 있고, 일부 실시양태에서, 조성물은 약 4 내지 약 8 시간 이내에 경화 강도를 증강시키기 시작한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 24 시간 동안 경화되고, 또 다른 실시양태에서는 조성물은 48 내지 72 시간 동안 경화된다. 조성물을 바람직하게는 실온에서 경화시키지만, 조성물을 보다 높은 온도 또는 보다 낮은 온도에서 경화시킬 수도 있다. 이것이 경화됨에 따라, 조성물은 공기에 노출된(즉 결합선 외부의) 교합된 부품들의 영역에서 건조한 감축을 가질 수 있다.
- [0055] 상기에서 논의된 바와 같이, 경화된 조성물은 바람직하게는 활성 표면 상에서는 이전의 나사산 고정 조성물에 필적할만하거나 그보다 높은 파단/극복 강도를 갖고 불활성 표면 상에서는 보다 높은 강도를 갖는다. 경화된 조성물은 바람직하게는 실온에서 경화 24 시간 후 약 100/10 in-lb 이상의 파단/극복 강도를 갖는다. 조성물을 적용하고, 나사산을 갖는 부품들을 연결하고, 조성물을 경화시킨 후, 그 결과의 조립체는 탁월한 강도를 나타내며, 나사산을 갖는 부품(들) 상에 높은 수준의 힘이 가해지는 경우에만 분리될 수 있다. 결합선의 영역 또는 결합선 외부는 경화시 건조한 감축을 갖는다.
- [0056] 본원에서 기술된 조성물을 하기에 기술된 비-제한적 실시예를 통해 보다 잘 이해할 수 있을 것이다.
- [0057] <실시예>
- [0058] <실시예 1>
- [0059] 본 발명의 나사산 고정 조성물 A 내지 D를 제조하고 두 개의 상업적으로 입수가 가능한 나사산 고정 조성물에 비교하였다. 각각의 조성물을 표에 열거된 다양한 조건에서 강철(스테인레스강 및 아연 너트 및 볼트) 상에서 시험하였다. 비교 데이터가 하기에 명시되어 있다:

표 1

배합물	상업적으로 입수가 가능한 나사산 고정제 <sup>1</sup> 1	상업적으로 입수가 가능한 나사산 고정제 <sup>2</sup> 2	A	B	C	D
루비네이트 9511 <sup>4</sup>			91.5	89	84	-
탄산칼슘			7.5	-	-	-
테스모두르 E-23A <sup>4</sup>			-	-	-	89
산화알루미늄 하드너 <sup>3</sup>			-	10	15	10
			1	1	1	1
점도 (cP)	1200	--	1342	1370	1930	2068
저장 수명						
경화 특성	결합선 외부에서 경화되지 않음	결합선 외부에서 경화되지 않음	결합선 외부에서 경화됨, 건조한 감촉	결합선 외부에서 경화됨, 건조한 감촉	결합선 외부에서 경화됨, 건조한 감촉	결합선 외부에서 경화됨, 건조한 감촉
기계 민감도	민감	민감	민감하지 않음	민감하지 않음	민감하지 않음	민감하지 않음
파단/극복 강도(in-lb), 강철 <sup>5</sup>	90/25	72/13	102/17	73/17	93/17	68/23
파단/극복 강도(in-lb), 스테인레스강 <sup>5</sup>	9/3	40/2	124/15	135/17	114/11	60/12
파단/극복 강도(in-lb), 아연 너트/볼트 <sup>5</sup>	29/3	23/4	126/23	151/42	140/23	-
파단/극복 강도(in-lb), 강철, 150 °C에서 2 주일 동안 노화	35/27	49/37	147/18	196/35	175/43	156/24
파단/극복 강도(in-lb), 강철, 121 °C에서 2 주일 동안 노화	84/24	89/34	216/33	183/47	218/76	284/100
파단/극복 강도(in-lb), 강철, 49 °C/95 % RH, 2 주일 동안 노화	44/15	70/30	105/19	146/35	113/35	131/38

1. 록타이트(Loctite) 혐기성 나사산 고정제 242(디메타크릴레이트 에스테르)
2. 3M: (디메타크릴레이트 에스테르)
3. 지방족 잠재적 아민
4. 폴리에테르 개질된 MDI

[0060]

[0061]

상이한 기재 표면 상에서의 경화 능력 및 나사산 고정 강도 제공 능력을 시험하기 위해서(기재 민감도), 조성물을, 스테인레스강, 아연 및 플라스틱을 포함하는 다양한 물질로부터 제조된 너트 및 볼트에 적용하였다. 비교용 혐기성 제품은 표면에 대해 민감하였는데, 이는 기재의 유형, 예를 들면 철 또는 구리 이온을 함유하는 기재(강철)가, 스테인레스강, 아연 또는 플라스틱 표면과는 대조적으로, 경화 능력 및 강도 증강 능력에 영향을 미침을 의미한다. 혐기성 조성물은 경화를 위한 산화환원 반응에 의존하며 따라서 철 또는 구리를 함유하는 표면 상에서 보다 잘 작용한다. 본 발명의 조성물은 경화 메커니즘에 있어서 기재에 의존하지 않고, 따라서 기재에 대해 민감하지 않다.

[0062]

모든 조성물을, 이것이 결합선에서 건조한 감촉을 갖는지에 대해 시험하였다. 상업적으로 입수가 가능한 혐기성 나사산 고정 조성물(조성물 1 및 2)은 결합선에서 건조한 감촉을 갖지 않았다. 본 발명의 조성물은 모두 결합선에서 건조한 감촉을 가졌다.

[0063]

너트 및 볼트 조립체의 파단/극복 시험을 수행하였고 시험 결과가 표 1에 명시되어 있다. 본 발명의 조성물은 강철 상에서 시험시 상업적으로 입수가 가능한 혐기성 제품보다 더 높거나 동일한 결과를 나타내었다. 그러나, 스테인레스강 및 아연(불활성 표면) 상에서 시험시, 본 발명의 조성물은 표에 명시된 바와 같이 현저하게 더 높은 파단/극복 강도를 나타내었다. 더욱이, 121 °C 및 150 °C에서 2 주일 동안 열 노화시 파단/극복 강도는 동일한 기재 상에서의 상업적으로 입수가 가능한 혐기성 제품에 비해 현저하게 더 높았다. 파단/극복 강도는 121 °C 및 150 °C에서 상업적인 나사산 고정제에 비해 엄청나게(약 50 %) 더 높았고, 49 °C/95% RH에서 노화된 샘플은 더 높았고 열 노화로 인한 강도 손실을 보이지 않았다.

[0064]

<실시예 2>

[0065]

각각 각주에서 기술된 중합체성 주쇄를 갖고 표 2에 명시된 바와 같은 NCO 함량 범위를 갖는 일련의 상이한 분

자량의 수분 경화성 중합체를 평가하였다. 이러한 중합체를 사용하여 이러한 일반적인 조성(총 조성물의 중량 %)에 따라 조성물을 제조하였다.

[0066]	수분 경화성 중합체	30 내지 95 %
[0067]	잠재적 아민	0.5 내지 10 %
[0068]	보강 충전제	5 내지 50.0 %
[0069]	수분 제거제	0.1 내지 10 %

## 표 2

조성물(중량%)

성분	A	B	C	D	E	F	G	NCO %	NCO <sup>2</sup>
루비네이트 9511 <sup>a</sup>	99	-	-	-	-	-	-	16	2.4
테스도두르 E-23 <sup>b</sup>	-	99	-	-	-	-	-	16.4-17	>2
루비네이트 1234 <sup>c</sup>	-	-	99	-	-	-	-	18.6	2
루비네이트 9234 <sup>d</sup>	-	-	-	99	-	-	-	18.0	2.5
루비네이트 9272 <sup>e</sup>	-	-	-	-	99	-	-	8	2
수프라삭(Suprasac) TDI 5025 <sup>f</sup>	-	-	-	-	-	99	-	31.2	2.7
테스도두르 E3265 <sup>g</sup>	-	-	-	-	-	-	99	10	-
하드너 <sup>h</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
점도 (cP)	2,500	1,030	1,400	3,400	3,000	500	1,600	-	-
경화 특성 <sup>1</sup>	결합선 외부에서 경화되고 높은 파단/극복 강도를 가짐	결합선 외부에서 경화되고 높은 파단/극복 강도를 가짐	결합선 외부에서 치즈질로 약하고 습윤된 채로 있음	중간 정도로 경화되고 낮은 강도를 가짐	느리게 경화되고 낮은 강도를 가짐	수분 경화 안 됨	반응성이 낮음	-	-
파단/극복 강도 (in-lb) 강철	90/25	69/31	22/3	17/3	10/5	6/4	26/6	-	-

각주: 1. RT에서 48 시간 동안 경화된 샘플

2. NCO 작용기수

<sup>a</sup> 폴리메테르 개질된 MDI

<sup>b</sup> 폴리메테르 개질된 MDI

<sup>c</sup> 폴리메테르 개질된 MDI

<sup>d</sup> 폴리메테르 개질된 MDI

<sup>e</sup> 폴리메테르 개질된 MDI

<sup>f</sup> 개질된 블루엔 디이소시아네이트(TDI)

<sup>g</sup> 개질된 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)

[0070]

[0071]

상기에서 볼 수 있는 바와 같이, 데이터는, 개질된 MDI 중합체를 함유하고 약 8 내지 18 %의 수분 경화에 이용될 수 있는 NCO 함량을 갖는 본 발명의 조성물은 결합선에서 또는 결합선 외부에서 건조한 감촉 특성 및 높은 파단/극복 강도를 나타낸다는 것을 보여주었다. 이러한 본 발명의 조성물은 8 내지 18 %의 잔여 NCO 함량을 갖는 수분 경화 중합체를 사용하지 않는 배합물에 비해 보다 바람직한 나사선 고정 및 밀봉 성능을 제공하였다. 또한, 이러한 NCO 범위를 벗어나는 조성물은 낮은 강도 또는 낮은 반응성(경화 안 됨) 또는 둘 다를 나타내었다. 예를 들면, 조성물 C, F 및 G는 8 내지 18 % 범위의 NCO 함량을 제공하지 않는 개질된 디이소시아네이트 예비중합체로부터 제조되었는데, 이것들은 적당한 강도를 제공하기에 충분한 수분 경화를 초래하지 않았다. 이러한 표에 나타난 바와 같이, 8 내지 18 %의 NCO 함량을 갖는, 개질된 MDI로부터 제조된 중합체 및 예비중합체는 시험된 기재 상에서 성능을 잘 발휘하였으며 일단 경화되면 공기 중으로 개방된 영역에서 건조한 감촉을 주었다.