



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0053059
(43) 공개일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/12 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/12 (2013.01)
C08G 18/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7010295
(22) 출원일자(국제) 2022년07월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/037133
(87) 국제공개번호 WO 2023/033943
국제공개일자 2023년03월09일
(30) 우선권주장
63/238,446 2021년08월30일 미국(US)

(71) 출원인
디디피 스페셜티 일렉트로닉 머티리얼즈 유에스,
엘엘씨
미국 텔라웨어 (우편번호 19805), 월밍턴 센트럴
로드 974
(72) 발명자
러츠 안드레아스
스위스 8807 프라이엔바흐 볼러라우스트라쎄 15아
슈나이더 다니엘
스위스 8807 프라이엔바흐 볼러라우스트라쎄 15아
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 62 항

(54) 발명의 명칭 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물

(57) 요약

2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물이 본원에서 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/222 (2013.01)

C08G 18/227 (2013.01)

C08G 18/2895 (2013.01)

C08G 18/4825 (2013.01)

C08G 18/5024 (2013.01)

C08G 18/73 (2013.01)

명세서

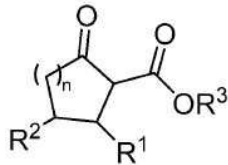
청구범위

청구항 1

2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물로서,

(A) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체:

[화학식 I]



(상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고, n 은 1 내지 2의 정수이고, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬임);

및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 A

(화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기뿐만 아니라 잔류 단량체성 이소시아네이트와 반응하는 양으로 사용됨); 및

(B) 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 B를 포함하며;

성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 상기 촉매를 포함하고, 성분 A는 ASTM D2572-97에 따라 결정되는 NCO 함량이 0.1 중량% 미만인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물.

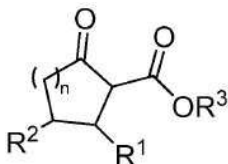
청구항 2

폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법으로서,

(1) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시켜 중간체 I을 생성하는 단계;

(2) 화학식 I의 분자와 반응시키는 단계:

[화학식 I]



(상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고, n 은 1 내지 2의 정수이고, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬임);

화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 성분 A에서 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올(예컨대 폴

리카프로락톤), 폴리부타디엔 디올, 폴리카르보네이트 디올, 지방족 디올(폴리올), 및 임의의 이들의 혼합물로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리에테르 폴리올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 디올, 트리올 또는 테트라올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 트리올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 및 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 및 트리올, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시프로필렌 에테르 트리올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시프로필렌 에테르 디올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 분자량이 1,500 내지 3,000 Da인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올은 1,500 내지 3,000 Da의 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 에테르 디올인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 메틸렌 비스-시클로헥실이소시아네이트(HMDI), 메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트)(MDI, 특히 4,4'- 및 4,2-MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 HDI인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 상기 적어도 하나의 폴리올에 대해 1.2 당량 이상으로 사용되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_2 알킬로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 H인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, n 은 1인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^3 은 C_1 내지 C_4 알킬인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 21

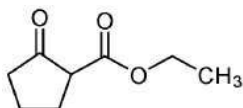
제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^3 은 C_1 내지 C_2 알킬인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^3 은 에틸인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 H이고, n 은 1이고, R^3 은 에틸 [2-(에톡시카르보닐)시클로펜탄온, CPEE]



인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기 및 임의의 잔류 단량체 성 이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리올 및 상기 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 아연 카르복실레이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 반응되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 중간체 I 및 화학식 I의 분자는 아연 카르복실레이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 반응되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B 내의 상기 적어도 하나의 폴리아민은 디아민, 트리아민 또는 이들의 혼합물인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 트리아민인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 400 Da 이상인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 1,000 Da 이상인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 2,000 Da 이상인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 2,000 내지 4,000 Da인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 3,000 Da 또는 약 3,000 Da인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 1차 아민 기를 갖는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 폴리아민당 2개 이상의 아민 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 폴리아민당 3개의 아민 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 38

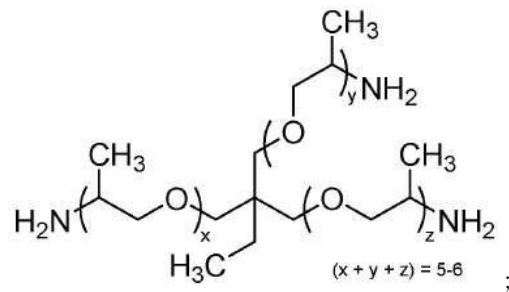
제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은, 폴리아민당 3개의 아민 기를 갖고 2,000 내지 4,000 Da의 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 39

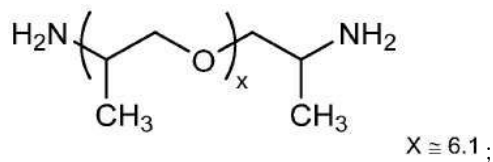
제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 골격을 갖는 폴리아민으로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 40

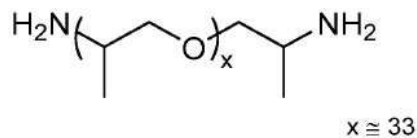
제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은
평균 분자량이 대략 440인, 하기 일반식의 3작용성 1차 아민:



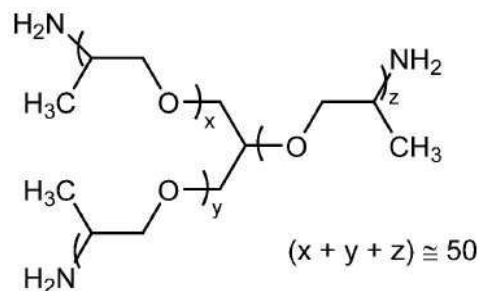
분자량이 약 400인 폴리프로필렌 옥사이드 디아민:



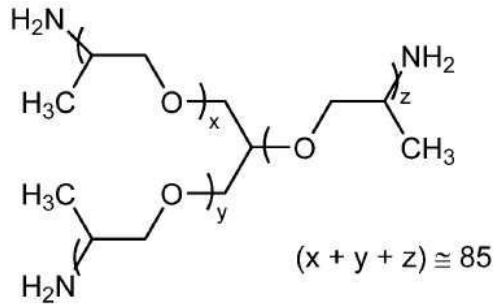
평균 분자량이 약 2000인, 하기 일반식의 2작용성 1차 아민:



분자량이 대략 3000인, 하기 일반식의 트리아민:



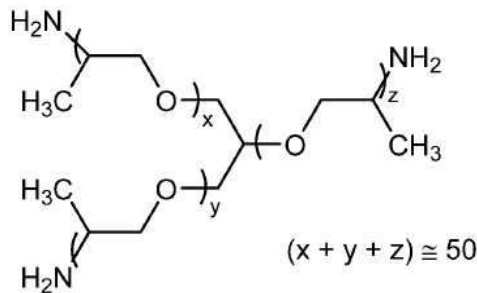
대략 5,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:



으로부터 선택되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리아민은 대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민인, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물:



청구항 42

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 산화칼슘(CaO)을 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 43

제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B에 CaO를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 44

제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B에 CaO를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 3 내지 5 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 45

제1항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 46

제1항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 47

제1항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 4,6-*tert*-부틸-2-메틸페놀(Irganox 1520L), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](Irganox 1010), 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트(Irganox 1076), N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드)(Irganox 1098), 3,3',3'',5,5',5''-헥사-*tert*-부틸-a,a',a''-(메틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸(Irganox 1330), 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페

질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(Irganox 3114), 에틸렌 비스 (옥시에틸렌) 비스-(3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)-프로피오네이트)(Irganox 245), 벤젠프로판산, 3,5-비스 (1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르(Irganox 1135), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시신남산(Irganox 3125), 헥사메틸렌 비스 (3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(Irganox 259), 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트](Irganox 1035), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 48

제1항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸(Irganox 1520L)인 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 49

제1항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B에 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 6 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 50

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B에 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 51

제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 CaO 및 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸(Irganox 1520L)을, 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 CaO의 농도가 3 내지 5 중량%가 되고, 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸(Irganox 1520L)의 농도가 1 내지 3 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 52

제1항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 가소제를 추가로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 53

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 디이소노닐 프탈레이트인 가소제를 추가로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 54

제1항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 55

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 실란인 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 56

제1항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B는 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란인 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 57

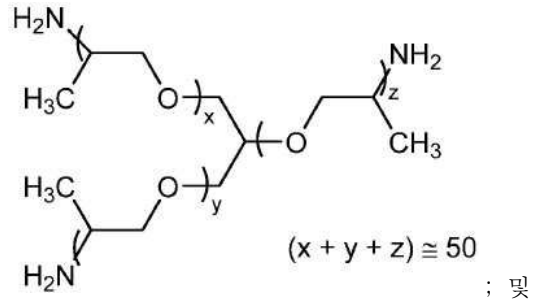
제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A는

- 분자량 2,000 Da의 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 디올, 1,6-HDI 및 CPEE로 제조된 폴리우레탄 예비중합체;
- 수산화알루미늄; 및
- CaO를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 58

제1항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B는

대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:

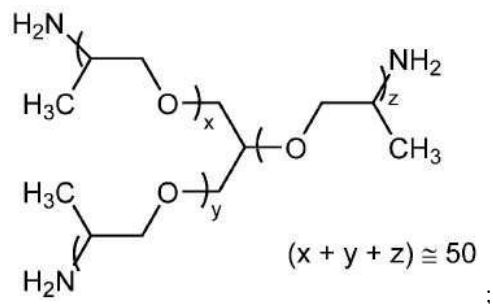


화학식 I의 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 59

제1항 내지 제58항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B는

대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:



화학식 I의 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매; 및

CaO를 포함하는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 60

제1항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만인 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물 또는 방법.

청구항 61

제1 기재(substrate)와 제2 기재를 접착시키는 방법으로서,

- (1) 제1항 내지 제59항 중 어느 한 항의 접착제 조성물의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;
- (2) 상기 혼합물을 제1 기재, 제2 기재 또는 둘 모두에 도포하는 단계;
- (3) 상기 제1 기재와 상기 제2 기재를 접착 접촉시키는 단계;

(4) 상기 혼합물을 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 62

접착된 조립체로서,

- (1) 제1 기재;
 - (2) 제2 기재;
 - (3) 제1항 내지 제59항 중 어느 한 항의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 수득되는 접착제 조성물을 포함하며;
- 상기 제1 기재 및 제2 기재는 이들 사이에 개재된 접착제 조성물과 접착 접촉하는, 접착된 조립체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2-성분 폴리우레탄(PU) 접착제 또는 실런트는 자동차 산업의 수리 또는 조립 공장에서 도장되거나 전자 코팅된 금속 패널, 도장되거나 표면 처리된 플라스틱 또는 복합재를 접착하는 데 널리 사용된다. 오늘날 시장에서 일반적으로 사용되는 접착제 또는 실런트 화학물질은 이소시아네이트-함유 폴리우레탄 기술이다.

[0003] 통상적인 2-성분 PU 접착제는 이소시아네이트 기(블로킹되거나 블로킹되지 않음)로 종결된 PU 중합체를 포함하는 A 파트와 폴리아민을 포함하는 B 파트로 이루어진다. 사용 시, 파트 A와 파트 B를 혼합하여, 아민 기와 이소시아네이트 기의 반응을 통해 경화를 시작한다.

[0004] 이러한 접착제의 단점은, 독성이 있는 것으로 여겨지는 잔류 디이소시아네이트 단량체를 포함한다는 것이다. 새로운 규정상, 잔류 디이소시아네이트 함량은 0.1% 미만이어야 하며, 그렇지 않은 경우 사용자는 특별한 교육을 받아야 한다 (<https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e180876053>).

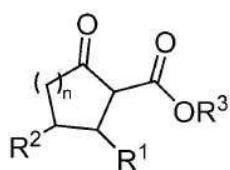
[0005] 단량체성 디이소시아네이트 함량을 줄이는 한 가지 방법은 증류를 통해 과잉 단량체를 제거하는 것이지만, 이 공정은 비용이 많이 들고 시간과 에너지가 많이 소모되므로 바람직하지 않다. 잠재적인 위험을 제거하려면 이소시아네이트 없이 2K PU 접착제를 제형화하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0006] 제1 양태에서, 본 발명은 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물을 제공하며, 이는

[0007] (A) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체:

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] (상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 2의 정수이고, R³은 C₁ 내지 C₆ 알킬임);

[0011] 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 A

[0012] (화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기뿐만 아니라 임의의 잔류 단량체성 이소시아네이트와 반응하는 양으로 사용됨); 및

[0013] (B) 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 B를 포함하며;

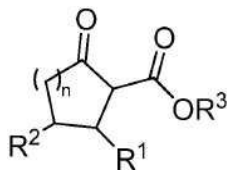
[0014] 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하고, 성분 A는 ASTM D2572-97에 따라 결정되는 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이다.

[0015] 제2 양태에서, 본 발명은 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은

[0016] (1) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시켜 중간체 I을 생성하는 단계;

[0017] (2) 화학식 I의 분자와 반응시키는 단계;

[0018] [화학식 I]



[0019]

[0020] (상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고, n 은 1 내지 2의 정수이고, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬임)를 포함하며;

[0021] 화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용된다.

[0022] 제3 양태에서, 본 발명은 제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 방법을 제공하며, 이 방법은

[0023] (1) 본 발명의 접착제 조성물의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;

[0024] (2) 혼합물을 제1 기재, 제2 기재 또는 둘 모두에 도포하는 단계;

[0025] (3) 제1 기재와 제2 기재를 접착 접촉시키는 단계;

[0026] (4) 혼합물을 경화시키는 단계

[0027] 를 포함한다.

[0028] 제4 양태에서, 본 발명은 접착된 조립체를 제공하며, 이는

[0029] (1) 제1 기재;

[0030] (2) 제2 기재;

[0031] (3) 성분 A와 성분 B를 혼합하여 수득되는, 본 발명에 따른 접착제 조성물을 포함하고;

[0032] 제1 기재 및 제2 기재는 이들 사이에 개재된 접착제 조성물과 접착 접촉한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명자들은 본 발명의 기술을 사용하여 접착제 내의 이소시아네이트 기뿐만 아니라 단량체성 이소시아네이트 오염을 본질적으로 제거할 수 있음을 알아내었다.

[0034] 정의 및 약어

[0035] MDI 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)

[0036] HDI hexamethylene diisocyanate

- [0037] IPDI 이소포론 디이소시아네이트
- [0038] PU 폴리우레탄
- [0039] SEC 크기 배제 크로마토그래피
- [0040] RH 상대 습도
- [0041] 당량 및 분자량은 Malvern Viscotek GPC max 기기를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 테트라히드로푸란(THF)을 용리액으로 사용하고, PL GEL MIXED D (Agilent, 300*7.5 mm, 5 μ m)를 컬럼으로 사용하고, MALVERN Viscotek TDA(통합 굴절률 점도계 및 광 산란)를 검출기로 사용하였다.
- [0042] **성분 A**
- [0043] **성분 A**는 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체를 포함한다.
- [0044] **폴리이소시아네이트 및 폴리올**
- [0045] 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 모든 NCO 기를 반응시키는 양의, 화학식 I의 적어도 하나의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체를 포함한다.
- [0046] 적어도 하나의 폴리올은 바람직하게는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올(예컨대 폴리카프로락톤), 폴리부타디엔 디올, 폴리카르보네이트 디올, 지방족 디올(폴리올), 및 임의의 이들의 혼합물로부터 선택된다. 폴리에테르 폴리올이 특히 바람직하다.
- [0047] 적어도 하나의 폴리올은 바람직하게는 디올, 트리올 또는 테트라올이다. 바람직하게는 이것은 트리올 또는 트리올과 디올의 혼합물이며, 트리올이 특히 바람직하다.
- [0048] 본 발명에 유용한 폴리에테르 폴리올에는, 예를 들어 폴리에테르 폴리올, 폴리(알킬렌 카르보네이트)폴리올, 히드록실 함유 폴리티오에테르, 중합체 폴리올 및 이들의 혼합물이 포함된다. 폴리에테르 폴리올은 당업계에 널리 알려져 있으며, 예를 들어 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 및 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 및 트리올이 포함되고, 이들은, 예를 들어, 비치환된, 또는 할로젠- 또는 방향족-치환된 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 둘 이상의 활성 수소 기를 함유하는 개시제 화합물, 예컨대 물, 암모니아, 폴리알코올 또는 아민과 반응시켜 제조될 수 있다. 일반적으로, 폴리에테르 폴리올은 활성 수소-함유 개시제 화합물의 존재 하에 알킬렌 옥사이드를 중합함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 폴리에테르 폴리올은 폴리올의 골격 내에 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 단위를 함유한다. 바람직한 알킬렌 옥사이드 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 폴리올은 프로필렌 옥사이드 단위, 에틸렌 옥사이드 단위 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 알킬렌 옥사이드 단위들의 혼합물이 폴리올에 함유된 실시 형태에서, 여러 단위들은 랜덤으로 배열될 수 있거나, 각각의 알킬렌 옥사이드의 블록으로 배열될 수 있다. 바람직한 일 실시 형태에서, 폴리올은 프로필렌 옥사이드 사슬을 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에테르 폴리올은 폴리에테르 디올과 폴리에테르 트리올의 혼합물이다. 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올 또는 혼합물은 작용가가 적어도 약 2.0이며; 바람직하게는 약 3.0 이상, 예를 들어, 3.5, 4.0 이상이다. 바람직하게는, 폴리에테르 폴리올 혼합물의 당량은 적어도 약 200 Da, 더 바람직하게는 적어도 약 500 Da, 더 바람직하게는 적어도 약 1,000 Da이고; 바람직하게는 약 5,000 Da 이하, 더 바람직하게는 약 3,000 Da 이하이다.
- [0049] 폴리에테르 폴리올의 보다 구체적인 예에는 다음이 포함된다:
- [0050] 1. 2작용성 폴리올(디올), 예컨대 폴리(알킬렌 옥사이드)디올(여기서, 알킬렌 기는 C_2 내지 C_4 임), 특히 폴리(에틸렌 옥사이드)디올, 폴리(프로필렌 옥사이드)디올, 폴리(부틸렌 옥사이드) 디올 및 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)디올이며, 폴리(프로필렌 옥사이드)디올이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 폴리에테르 폴리올은 당량이 100 내지 10,000, 더 바람직하게는 500 내지 3,000, 특히 바람직하게는 1,000 내지 2,000인 공칭 2작용성, 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다.
- [0051] 2. 3작용성 폴리올(트리올), 예컨대 트리메틸올프로판과 같은 3작용성 폴리올로 개시되는 알킬렌 옥사이드(여기서, 알킬렌 기는 C_2 내지 C_4 임), 특히 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드(프로필렌 옥사이드가 특히 바람직함)를 기반으로 하는 것들. 특히 바람직한 실시 형

태에서, 폴리에테르 폴리올은 당량이 100 내지 10,000, 더 바람직하게는 500 내지 3,000, 특히 바람직하게는 1,000 내지 2,000인 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함하고; 중합체는 반응성을 변경하기 위해 에틸렌 옥사이드로 캡핑되거나 캡핑되지 않을 수 있다.

- [0052] 3. 1과 2의 혼합물. 1과 2의 혼합물이 특히 바람직하며, a) 당량이 100 내지 10,000, 더 바람직하게는 500 내지 3,000, 특히 바람직하게는 1,000 내지 2,000인 공칭 2작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)와, b) 당량이 1,000 내지 2,000인 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)의 혼합물, 특히 0:1 내지 2:1의 b)/a)의 중량비의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0053] 특히 바람직한 실시 형태에서, 적어도 하나의 폴리올은 프로필렌 옥사이드 기반 디올 또는 트리올을 포함한다. 바람직하게는 폴리프로필렌 옥사이드 기반 디올 또는 트리올은 분자량이 1,000 내지 5,000 Da, 더 바람직하게는 1,000 내지 3,000 Da이다. 바람직한 실시 형태에서, 적어도 하나의 폴리올은 분자량이 1,000 내지 5,000 Da, 더 바람직하게는 1,000 내지 3,000 Da인 폴리프로필렌 옥사이드 기반 디올을 포함한다.
- [0054] 폴리에스테르 폴리올은 임의의 히드록실 종결된 폴리에스테르를 포함한다. 히드록실 종결된 지방족 폴리에스테르 및 폴리카프로락톤이 특히 바람직하다. 폴리에스테르 디올 및 트리올이 바람직하며, 특히 폴리에스테르 트리올이 바람직하다. 분자량이 2,000 내지 4,000 Da, 바람직하게는 3,500 Da인 코폴리에스테르가 특히 바람직하다.
- [0055] 중간체 I을 제조하는 데 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트는 특별히 제한되지 않는다. 디이소시아네이트가 바람직하다.
- [0056] 지방족 및 방향족 디이소시아네이트가 사용될 수 있으며, 지방족이 바람직하다. 적합한 디이소시아네이트의 예에는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 메틸렌 비스-시클로헥실이소시아네이트(HMDI)(수소화 MDI), MDI(특히 4,4'- 및 4,2-MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)가 포함되며, HDI가 특히 바람직하다.
- [0057] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 폴리에테르 트리올과 HDI를 반응시켜 제조된다. 특히 바람직한 실시 형태에서 이것은 폴리프로필렌 옥사이드 기반 트리올과 HDI를 반응시켜 제조된다. 특히 더 바람직한 실시 형태에서, 이것은 분자량이 4,800인 폴리프로필렌 옥사이드 기반 트리올과 HDI를 반응시켜 제조된다.
- [0058] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 분자량이 3,500인 지방족 폴리에스테르를 MDI와 반응시킴으로써 제조된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 폴리에스테르 예비중합체는 65 내지 80 중량%의 폴리에스테르 디올을 5 내지 15 중량%의 MDI와 반응시킴으로써 제조된다.
- [0059] 중간체 I은 폴리에테르 폴리올-기반 예비중합체와 폴리에스테르-기반 예비중합체의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 폴리에테르 디올 및 폴리에테르 트리올을 기반으로 한다.
- [0061] 중간체 I을 제조하는 데 사용될 수 있는 디이소시아네이트는 특별히 제한되지 않는다. 지방족 및 방향족 디이소시아네이트가 사용될 수 있다. 적합한 디이소시아네이트의 예에는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 메틸렌 비스-시클로헥실이소시아네이트(HMDI)(수소화 MDI), MDI(특히 4,4'- 및 4,2-MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)가 포함되며, HDI가 특히 바람직하다.
- [0062] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 MDI 또는 HDI와 반응하는, 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다.
- [0063] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 MDI 또는 HDI와 반응하는, 히드록실가 56(당량 1000)을 갖는 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 히드록실가 36(당량 1558)을 갖는 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다.
- [0064] 중간체 I은 NCO 기와 히드록실 기의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 사용하여, 적어도 하나의 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된다. 바람직한 촉매가 하기에 언급된다.
- [0065] 중합은 가소제, 예컨대 고 비점 에스테르 또는 디에스테르, 예를 들어 디이소노닐 프탈레이트의 존재 하에 수행될 수 있다. 디이소노닐 프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0066] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 18 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 19 내지 25 중량%, 특히 더 바람직하게는 22 내지 23 중량%의 폴리올 디올을 포함한다.
- [0067] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 40 내지 90 중량%, 50 내지 90 중량%, 특

히 더 바람직하게는 75 내지 85 중량%의 폴리올 트리올을 포함한다.

[0068] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 8 내지 12 중량%, 특히 더 바람직하게는 8 내지 10 중량%의 디이소시아네이트를 포함한다.

[0069] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 22 내지 23 중량%의 폴리올 디올, 32 내지 33 중량%의 폴리올 트리올, 및 9 내지 11 중량%의 디이소시아네이트를 포함한다.

[0070] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 18 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 19 내지 25 중량%, 특히 더 바람직하게는 22 내지 23 중량%의, 히드록실가 56(당량 1000)을 갖는 공칭 2작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다.

[0071] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 25 내지 40 중량%, 28 내지 35 중량%, 특히 더 바람직하게는 32 내지 33 중량%의, 히드록실가 36(당량 1558)을 갖는 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함한다.

[0072] 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 8 내지 12 중량%, 특히 더 바람직하게는 9 내지 11 중량%의 MDI 또는 HDI를 포함한다.

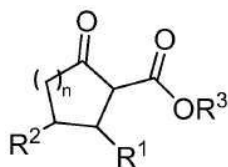
[0073] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 22 내지 23 중량%의, 히드록실가 56(당량 1000)을 갖는 공칭 2작용성 폴리(프로필렌 옥사이드), 32 내지 33 중량%의, 히드록실가 36(당량 1558)을 갖는 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드), 및 9 내지 11 중량%의 MDI를 포함한다.

[0074] 특히 바람직한 실시 형태에서, 중간체 I은 중간체 I의 총 중량을 기준으로 22 내지 23 중량%의, 히드록실가 56(당량 1000)을 갖는 공칭 2작용성 폴리(프로필렌 옥사이드), 32 내지 33 중량%의, 히드록실가 36(당량 1558)을 갖는 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드), 및 9 내지 11 중량%의 MDI를 포함하며, 이소시아네이트 함량이 1.25 중량%이고, 미국 특허 제5,922,809호의 컬럼 12, 38 내지 49줄에 기재된 절차에 따라 측정되는 점도가 23 °C에서 16,000 cps이다.

[0075] **말단기 (화학식 I의 분자)**

[0076] 예비중합체는 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된다:

[0077] [화학식 I]



[0078]

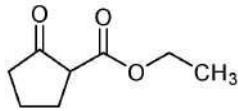
[0079] (상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고, n 은 1 내지 2의 정수이고, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬임);

[0080] 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_4 알킬, 더 바람직하게는 H 및 C_1 내지 C_2 알킬로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 H이다.

[0081] 바람직하게는 n 은 1이다.

[0082] 바람직하게는 R^3 은 C_1 내지 C_4 알킬이고, 더 바람직하게는 R^3 은 C_1 내지 C_2 알킬이고, 특히 바람직하게는 R^3 은 에틸이다.

[0083] 특히 바람직한 실시 형태에서, 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 H이고, n 은 1이고, R^3 은 에틸 [2-(에톡시카르보닐)시클로펜탄온, CPEE]



이다.

[0084]

[0085]

화학식 I의 분자는 중간체 I의 NCO 기와 반응한다. 이것은 바람직하게는 중간체 I의 모든 NCO 기와 반응할 양으로 사용되며, 이는 적어도 중간체 I의 유리 NCO 기와 동등한 양, 또는 과량, 예를 들어 1, 1.1 또는 1.2 당량을 의미한다.

[0086]

중간체 I 내의 임의의 단량체성 디이소시아네이트를 감소시키거나 제거하기 위해, 첨가되는 화학식 I의 분자의 양은 중간체 I의 NCO 기뿐만 아니라 임의의 잔류 단량체성 디이소시아네이트와 반응하도록 계산된다. 이는 예비중합체 및 유리 단량체성 디이소시아네이트 둘 모두에서 모든 NCO 기를 본질적으로 제거하여, NCO 함량이 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 본질적으로 0이 되도록 한다.

[0087]

폴리우레탄 예비중합체를 위한 촉매

[0088]

중간체 I은 NCO 작용기와 OH 작용기의 반응을 촉매할 수 있는 촉매의 존재 하에서 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시켜 제조된다.

[0089]

그러한 촉매의 예에는 3차 아민 촉매, 비스무트 촉매, 알킬 주석 카르복실레이트, 옥사이드 및 메르캅타이드가 포함된다. 구체적인 예에는 트리에틸렌디아민, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸에탄올아민, 및 *h*/스-(2-디메틸아미노에틸)에테르, 비스무트 촉매, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 옥토에이트(stannous octoate)가 포함되며, 비스무트 촉매가 특히 바람직하다.

[0090]

화학식 I의 분자와의 반응을 위해, 아연 촉매, 특히 아연 카르복실레이트 촉매가 바람직하다. 바람직한 실시 형태에서, 아연 및 비스무트 카르복실레이트의 혼합물이 사용된다.

[0091]

유기금속 촉매가 사용되는 경우, 이는 적어도 하나의 반응성 수소를 갖는 작용기와 이소시아네이트의 반응을 촉매할 수 있는 임의의 유기금속 촉매이다. 예에는 비스무트 촉매, 금속 카르복실레이트, 예컨대 주석 카르복실레이트 및 아연 카르복실레이트가 포함된다. 금속 알카노에이트에는 제1주석 옥토에이트, 비스무트 옥토에이트 또는 비스무트 네오데카노에이트가 포함된다. 바람직하게는, 적어도 하나의 유기금속 촉매는 비스무트 촉매 또는 유기주석 촉매이다. 예에는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸 주석 디네오데카노에이트, 디메틸주석 메르캅타이드, 디메틸주석 카르복실레이트, 디메틸주석 디올레에이트, 디메틸주석 디티오글리콜레이트, 디부틸주석 메르캅타이드, 디부틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트), 디부틸주석 술피드, 디옥틸주석 디티오글리콜레이트, 디옥틸주석 메르캅타이드, 디옥틸주석 디옥토에이트, 디옥틸주석 디네오데카노에이트, 디옥틸주석 디라우레이트가 포함된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 이는 비스무트 촉매이다.

[0092]

촉매는 바람직하게는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 2 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%로 사용된다.

[0093]

바람직한 실시 형태에서, 촉매는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 0.3 중량%로 사용되는, 아연 및 비스무트 촉매이다.

[0094]

폴리우레탄 예비중합체

[0095]

상기에 상세히 설명한 바와 같이, 중간체 I과 화학식 I의 분자의 반응, 및 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 화학식 I의 분자의 임의의 조합의 반응으로부터 생성된 폴리우레탄 예비중합체가 본원에서 고려된다.

[0096]

바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 예비중합체는 MWT가 2,000 Da인 폴리프로필렌 옥사이드-기반 디올, 1,6-HDI 및 CPEE를 포함한다.

[0097]

특히 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 예비중합체는 70 내지 90 중량%의 MWT가 2,000 g/mol인 폴리프로필렌 옥사이드-기반 디올, 5 내지 15 중량%의 1,6-HDI, 및 5 내지 15 중량%의 CPEE를 포함한다.

[0098]

특히 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 예비중합체는 74.57 중량%의 MW가 2,000 g/mol인 폴리프로필렌옥사이드-기반 디올, 12.57 중량%의 1,6-HDI, 및 12.36 중량%의 CPEE를 포함한다.

[0099]

폴리우레탄 예비중합체는 바람직하게는 성분 A의 총 중량을 기준으로 40 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 45 내지 75 중량%, 특히 더 바람직하게는 55 내지 70 중량%로 접착제의 성분 A에 존재한다.

[0100]

특히 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 접착제 조성물의 성분 A는, MDI와 반응시킨 후, 화학식 I의 분자와 반

응시킨, 공칭 2작용성 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 공칭 3작용성 폴리(프로필렌 옥사이드)를 포함하는 폴리우레탄 예비중합체를, 성분 A의 총 중량을 기준으로 40 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 45 내지 75 중량%, 특히 더 바람직하게는 55 내지 70 중량%로 포함한다.

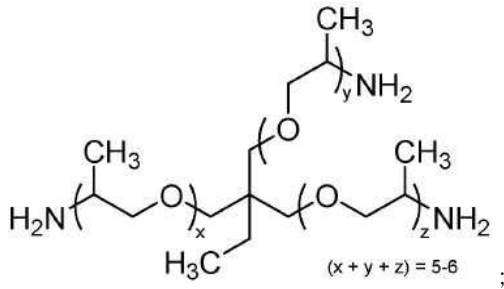
- [0101] 바람직하게는, 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물은 점도가 적어도 6,000 센티푸아즈 또는 적어도 약 8,000 센티푸아즈이고, 최대 30,000 센티푸아즈 또는 최대 20,000 센티푸아즈이다. 점도가 너무 높으면, 최종 접착제 조성물을 펌핑하기 어려울 것이다. 점도가 너무 낮으면, 최종 접착제 조성물이 너무 흘러내리고/흘러내리거나 처질 것이다.
- [0102] 예비중합체 당량 및 분자량은 Malvern Viscothek GPC max 기기를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 테트라히드로푸란(THF)을 용리액으로 사용하고, PL GEL MIXED D (Agilent, 300*7.5 mm, 5 μ m)를 컬럼으로 사용하고, MALVERN Viscotek TDA(통합 굴절률 점도계 및 광 산란)를 검출기로 사용하였다.
- [0103] 폴리우레탄 예비중합체는 이소시아네이트 함량이 0.1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0 중량%이다.
- [0104] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 예비중합체는 이소시아네이트 함량이 0.1 중량%, 더 바람직하게는 0 중량%이고, 미국 특허 제5,922,809호의 컬럼 12, 38 내지 49줄에 기재된 절차에 따라 측정되는 점도가 23℃에서 16,000 cps이다.
- [0105] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A는
- [0106] 본원에 기술된 바와 같은 적어도 하나의 폴리우레탄 예비중합체; 및
- [0107] CaO를 포함한다.
- [0108] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A는
- [0109] 본원에 기술된 바와 같은 적어도 하나의 폴리우레탄 예비중합체; 및
- [0110] 산화알루미늄을 포함한다.
- [0111] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A는
- [0112] 본원에 기술된 바와 같은 적어도 하나의 폴리우레탄 예비중합체;
- [0113] 산화알루미늄; 및
- [0114] CaO를 포함한다.
- [0115] **성분 B**
- [0116] 성분 B는 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함한다.
- [0117] **폴리아민**
- [0118] 성분 B는 적어도 하나의 폴리아민, 바람직하게는 디아민 또는 트리아민, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0119] 바람직하게는 폴리아민은 분자량이 400 Da 이상, 더 바람직하게는 1,000 Da 이상, 특히 더 바람직하게는 2,000 Da 이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리아민은 분자량이 2,000 내지 4,000 Da, 더 바람직하게는 약 3,000 Da이다.
- [0120] 바람직하게는 아민 기는 1차 또는 2차 아민 기, 특히 바람직하게는 1차 아민 기이다.
- [0121] 바람직한 실시 형태에서, 폴리아민은 디아민, 트리아민 또는 이들의 혼합물이며, 디아민 또는 트리아민은 분자량이 2,000 내지 4,000 Da이다.
- [0122] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 폴리아민은, 1차 아민 기를 갖고 2,000 내지 4,000 Da, 더 바람직하게는 3,000 Da의 분자량을 갖는 트리아민이다.
- [0123] 1차 및/또는 2차 아미노 기를 갖는 적합한 화합물의 예에는 폴리아민당 2개 이상의 아민 기, 폴리아민당 2 내지 4개의 아민 기, 또는 폴리아민당 2 내지 3개의 아민 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민이 포함된다. 3개의 아민 기를 갖는 폴리에테르 아민이 특히 바람직하다.
- [0124] 폴리옥시알킬렌 폴리-아민은 중량 평균 분자량이 400 Da 이상, 더 바람직하게는 1,000 Da 이상, 특히 더 바람직

하계는 2,000 Da 이상일 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 분자량이 2,000 내지 4,000 Da, 더 바람직하게는 약 3,000 Da이다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 중량 평균 분자량이 약 5,000 이하 또는 약 3,000 이하일 수 있다.

[0125] 예시적인 폴리옥시알킬렌 폴리아민에는 다음이 포함된다:

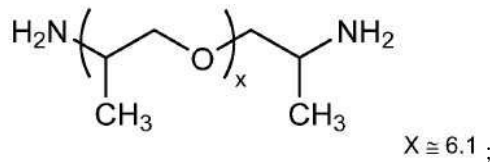
[0126] 1. 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 골격을 기반으로 하는 폴리아민. 예에는 다음이 포함된다:

[0127] 평균 분자량이 대략 440인 3작용성 1차 아민. 이의 아민 기는 지방족 폴리에테르 사슬의 말단에 있는 2차 탄소 원자에 위치한다:



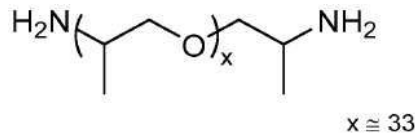
[0128]

[0129] 분자량이 약 400인 폴리프로필렌 옥사이드 디아민:



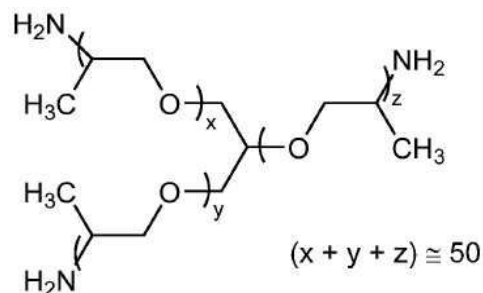
[0130]

[0131] 평균 분자량이 약 2000인 2작용성 1차 아민. 1차 아민 기는 지방족 폴리에테르 사슬의 말단에 있는 2차 탄소 원자에 위치한다:



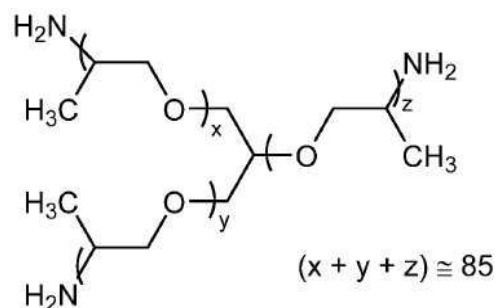
[0132]

[0133] 분자량이 대략 3000인, 하기 화학식의 트리아민:



[0134]

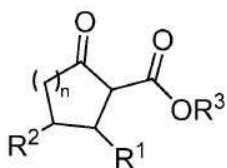
[0135] 대략 5,000 g/mol의, 하기 화학식의 트리아민:



[0136]

- [0150] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 성분 B는 하기 구성성분들을 포함한다:
- [0151] 적어도 하나의 폴리아민;
- [0152] 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매; 및
- [0153] CaO.
- [0154] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 성분 B는 하기 구성성분들을 포함한다:
- [0155] 적어도 하나의 폴리아민;
- [0156] 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매;
- [0157] CaO; 및
- [0158] 적어도 하나의 페놀계 산화방지제.
- [0159] **산화칼슘**
- [0160] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A 및/또는 성분 B는 산화칼슘(CaO)을 포함한다.
- [0161] 사용되는 경우, CaO는 바람직하게는 성분 A와 성분 B의 혼합물로부터 생성되는 최종 혼합물에, 성분 A와 성분 B의 혼합물의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%, 더 바람직하게는 3 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 약 3.5 중량%의 농도로 존재한다.
- [0162] 전술한 농도는 성분 A 및 성분 B 중 하나 또는 둘 모두에 CaO가 존재함으로써 달성될 수 있다. 성분 A 및 성분 B 중 어느 하나에 사용하기 위한 CaO의 농도는 A:B의 혼합비 및 혼합 접착제 중 원하는 최종 농도로부터 계산될 수 있다.
- [0163] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A와 성분 B가 1:1 비로 혼합될 때, 최종 혼합 접착제 중 CaO의 농도가 혼합 접착제의 총 중량을 기준으로 2 내지 4.5 중량%, 더 바람직하게는 3.5 중량%가 되도록, CaO는 성분 A의 총 중량을 기준으로 3 내지 6 중량%, 더 바람직하게는 5 중량%로 성분 A에 존재하고, CaO는 성분 B의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 2 중량%로 성분 B에 존재한다.
- [0164] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명은 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물을 제공하며, 이는
- [0165] (A) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체:
- [0166] [화학식 I]
-
- [0167]
- [0168] (상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 2의 정수이고, R³은 C₁ 내지 C₆ 알킬임);
- [0169] 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매, 및 선택적으로 CaO를 포함하는 성분 A; 및
- [0170] (B) 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매, 및 선택적으로 CaO를 포함하는 성분 B를 포함하며;
- [0171] 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하고, 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 CaO를 포함한다. 바람직하게는 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물은 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이다.
- [0172] **산화방지제**

- [0173] 바람직한 실시형태에서, 성분 A 및/또는 성분 B는 적어도 하나의 산화방지제, 특히 적어도 하나의 페놀계 산화방지제, 바람직하게는 장애 페놀 산화방지제를 포함한다.
- [0174] 전형적인 예에는 다음이 포함된다: 4,6-*비*/스(옥틸티오메틸)-*오*-크레졸(Irganox 1520L), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트](Irganox 1010), 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트](Irganox 1076), N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미드))(Irganox 1098), 3,3',3',5,5',5'-헥사-*tert*-부틸-*a,a'*,*a'*-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-*p*-크레졸(Irganox 1330), 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(Irganox 3114), 에틸렌 비스(옥시에틸렌) 비스-(3-(5-*tert*-부틸-4-히드록시-*m*-톨릴)-프로피오네이트)(Irganox 245), 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르(Irganox 1135), 3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시신남산(Irganox 3125), 헥사메틸렌 비스(3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(Irganox 259), 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트](Irganox 1035).
- [0175] 4,6-*비*/스(옥틸티오메틸)-*오*-크레졸(Irganox 1520L)이 특히 바람직하다.
- [0176] 사용되는 경우, 적어도 하나의 페놀계 산화방지제는 바람직하게는 성분 A와 성분 B의 혼합으로부터 생성되는 최종 혼합물에, 성분 A와 성분 B의 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 6 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 약 2 중량%의 농도로 존재한다.
- [0177] 전술한 농도는 성분 A 및 성분 B 중 하나 또는 둘 모두에 적어도 하나의 페놀계 산화방지제가 존재함으로써 달성될 수 있다. 성분 A 및 성분 B 중 어느 하나에 사용하기 위한 페놀계 산화방지제의 농도는 A:B의 혼합비 및 혼합 접착제 중 원하는 최종 농도로부터 계산될 수 있다.
- [0178] 바람직한 실시 형태에서, 성분 A와 성분 B가 1:1 비로 혼합될 때, 최종 혼합 접착제 중 페놀계 산화방지제의 농도가 혼합 접착제의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 2 중량%가 되도록, 적어도 하나의 페놀계 산화방지제는 성분 A 또는 성분 B의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%, 더 바람직하게는 4 중량%로 성분 A만 또는 성분 B에만 존재한다.
- [0179] 특히 바람직한 실시 형태에서, 4,6-*비*/스(옥틸티오메틸)-*오*-크레졸은 혼합 접착제 중 최종 농도가 혼합 접착제의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 2 중량%가 되도록 하는 양으로 성분 A 및/또는 성분 B에 사용된다.
- [0180] 특히 바람직한 실시 형태에서, 성분 A와 성분 B를 혼합하여 생성된 최종 혼합 접착제는 CaO 및 페놀계 산화방지제, 특히 장애 페놀 산화방지제를 포함한다. 특히 바람직하게는, 성분 A와 성분 B를 혼합하여 생성된 최종 혼합 접착제는 혼합 접착제의 총 중량을 기준으로 2 내지 4.5 중량%, 더 바람직하게는 3.5 중량%의 CaO, 및 1 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 2 중량%의 페놀계 산화방지제를 포함한다.
- [0181] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 성분 A와 성분 B를 혼합하여 생성된 최종 혼합 접착제는 혼합 접착제의 총 중량을 기준으로 2 내지 4.5 중량%, 더 바람직하게는 3.5 중량%의 CaO, 및 1 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 2 중량%의 4,6-*비*/스(옥틸티오메틸)-*오*-크레졸을 포함한다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 성분 A와 성분 B를 혼합하여 생성된 최종 혼합 접착제는 2 내지 4.5 중량%의 CaO 및 1 내지 3 중량%의 4,6-*비*/스(옥틸티오메틸)-*오*-크레졸을 포함한다.
- [0182] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명은 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물을 제공하며, 이는
- [0183] (A) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체:
- [0184] [화학식 I]



- [0185]
- [0186] (상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 2의 정수이고, R³은

C₁ 내지 C₆ 알킬임);

[0187] 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매, 및 선택적으로 CaO, 및 선택적으로 페놀계 산화방지제를 포함하는 성분 A; 및

[0188] (B) 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매, 및 선택적으로 CaO, 및 선택적으로 페놀계 산화방지제를 포함하는 성분 B를 포함하며;

[0189] 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하고, 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 CaO를 포함하고, 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 페놀계 산화방지제를 포함한다. 바람직하게는 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물은 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이다.

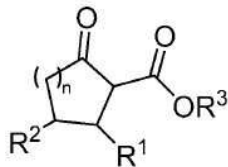
[0190] **폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법**

[0191] 본 발명은 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은

[0192] (1) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시켜 중간체 I을 생성하는 단계;

[0193] (2) 화학식 I의 분자와 반응시키는 단계:

[0194] [화학식 I]



[0195]

[0196] (상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 2의 정수이고, R³은 C₁ 내지 C₆ 알킬임);

[0197] 화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만이 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용된다.

[0198] 화학식 I의 분자의 사용량은 ASTM D2572-97에 따라 결정되는 중간체 I의 NCO 함량으로부터 계산될 수 있다. 대안적으로, 첨가되는 양은 이론적으로는 중간체 I을 제조하는 데 사용된 폴리이소시아네이트의 양에 기초하여 계산될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 화학식 I의 분자는 화학식 I의 분자의 NCO 함량(중간체 I의 분자 내의 유리 NCO 및 NCO 둘 모두)에 대해 1.2 내지 1.3 당량으로 사용된다.

[0199] 특히 중간체 I(및 그로부터 제조된 폴리우레탄 예비중합체)의 분자량을 낮게 유지하는 것이 요구되는 경우, 폴리올에 대해 과량의 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있다. 통상적인 기술을 사용하면, 예비중합체 내에 단량체성 폴리이소시아네이트(NCO)가 잔류하게 된다. 단량체성 NCO를 제거하는 통상적인 방법은 증류에 의한 것인데, 이는 시간과 에너지가 많이 소모되며, 고분자량의 예비중합체에는 실용적이지 않다.

[0200] 본 발명의 방법은 화학식 I의 분자와 반응시킴으로써 폴리우레탄 예비중합체 내의 NCO 기 및 잔류 단량체성 NCO 기를 본질적으로 제거한다. 이를 통해 예비중합체의 증류를 피할 수 있다.

[0201] 본 발명의 방법의 바람직한 실시 형태에서, 폴리이소시아네이트는 폴리올에 대해 1.2 당량 이상의 양으로 사용되어 중간체 I을 생성한다.

[0202] 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법의 예는 다음의 단계들을 포함한다:

[0203] 1. 적어도 하나의 폴리올을 불활성 분위기(예컨대 질소 또는 아르곤) 하에, 또는 진공 하에, 선택적으로 가소제(예컨대 디이소노닐 프탈레이트)의 존재 하에 교반한다;

[0204] 2. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 첨가한다;

[0205] 3. 촉매를 첨가하여 중간체 I을 생성한다;

[0206] 4. 원하는 NCO 함량이 달성되면, 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 NCO와 반응하기에 충분한 양으로 화

화학식 I의 분자를 첨가한다.

[0207] 방법의 바람직한 실시 형태는 하기 단계들을 포함한다:

[0208] 1. 적어도 하나의 폴리올을 불활성 분위기(예컨대 질소 또는 아르곤) 하에, 선택적으로 가소제(예컨대 디이소노닐 프탈레이트)의 존재 하에 교반한다;

[0209] 2. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 1.5:1, 2:1, 4:1, 5:1 이상의 NCO:OH 비로 첨가한다;

[0210] 3. 촉매를 첨가하여 중간체 I을 생성한다;

[0211] 4. 원하는 NCO 함량이 달성되면, 화학식 I의 분자를 1.2 내지 1.5, 바람직하게는 1.2 내지 1.3의 NCO:화학식 I 비로 첨가한다.

[0212] 바람직한 실시 형태에서, 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법은 다음의 단계들을 포함한다:

[0213] 1. 적어도 하나의 폴리올을 불활성 분위기(예컨대 질소 또는 아르곤) 하에, 또는 진공 하에, 선택적으로 가소제(예컨대 디이소노닐 프탈레이트)의 존재 하에 교반하고, 65 내지 150℃까지 가열한 후에, 60 내지 80℃까지 냉각시킨다;

[0214] 2. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트를 첨가한다;

[0215] 3. 촉매를 첨가하고, 혼합물을 60 내지 100℃에서 반응시킨다;

[0216] 4. 원하는 NCO 함량이 달성되면, 단계 3의 혼합물을 50 내지 70℃까지 냉각시키고 화학식 I의 분자를 1.2 내지 1.5, 바람직하게는 1.2 내지 1.3의 NCO:화학식 I 비로 첨가한다.

[0217] 선택적 성분

[0218] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 가소제를 포함할 수 있으며, 이는 성분 A 또는 B 또는 둘 모두에 존재할 수 있다. 가소제의 예는 에스테르, 특히 디에스테르 및 트리에스테르, 특히 23℃에서 $< 10^{-4}$ hPa의 증기압을 갖는 것이다. 예에는 디알킬 프탈레이트 에스테르, 지방산의 알킬 에스테르, 포스페이트 에스테르(예컨대 트리옥틸 포스페이트)가 포함된다. 디이소노닐프탈레이트가 특히 바람직하다. 사용되는 경우, 가소제는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%로 존재한다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 디이소노닐프탈레이트는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 12 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 16 내지 17 중량%로 사용된다.

[0219] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 충전제를 포함할 수 있으며, 이는 성분 A 또는 B 또는 둘 모두에 존재할 수 있으며, 예컨대 카본 블랙, 점토, 카르보네이트(예컨대 탄산칼슘), 금속 수화물 및 건식 실리카이다. 충전제는 바람직하게는 0 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 60 중량%로 사용된다.

[0220] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 접착제는 충전제로서 점토, 바람직하게는 카올린, 특히 하소된 카올린을 포함한다. 사용되는 경우, 점토는 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 8 내지 12 중량%로 사용된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 카올린은 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 8 내지 12 중량%, 더 바람직하게는 9 중량%로 사용된다.

[0221] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 접착제는 충전제로서 카본 블랙을 포함한다. 카본 블랙은 특별히 제한되지 않는다. 바람직한 카본 블랙은 ASTM D-2414-09에 따라 측정할 때 카본 블랙 100 g당 적어도 80, 바람직하게는 적어도 90, 더 바람직하게는 적어도 95 cm^3 의 디부틸 프탈레이트의 오일 흡수가를 나타낸다. 또한, 카본 블랙은 바람직하게는 ASTM D1510-11에 따라 결정되는 요오드가가 적어도 80이다.

[0222] 사용되는 경우, 카본 블랙은 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 15 내지 25 중량%로 사용된다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 카본 블랙은 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 15 내지 25 중량%, 바람직하게는 22 내지 23 중량%로 사용된다.

[0223] 본 발명의 접착제 조성물은 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 9 내지 10 중량%의 탄산칼슘을 선택적으로 포함할 수 있다. 탄산칼슘 입자는 처리되지 않거나, 화학물질, 예컨대 유기산 또는 유기산의 에스테르를 사용한 처리에 의해 표면 개질될 수 있다.

- [0224] 본 발명의 접착제 조성물은 접착제의 총 중량을 기준으로 0 내지 1.5 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 1 중량%의 건식 실리카를 선택적으로 포함할 수 있다.
- [0225] 건식 실리카가 사용되는 경우, 입자는 처리되지 않거나, 화학물질, 예컨대 클로로실란, 디클로로실란, 알킬트리알콕시실란 또는 폴리디메틸실록산을 사용한 처리에 의해 표면 개질될 수 있다.
- [0226] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 활석을 포함할 수 있으며, 이는 성분 A 또는 B 또는 둘 모두에 존재할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 활석은 성분 B의 총 중량을 기준으로 25 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 30 내지 35 중량%로 성분 B에 사용된다.
- [0227] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 접착 촉진제를 포함할 수 있으며, 이는 성분 A 또는 B 또는 둘 모두에 존재할 수 있다. 적합한 접착 촉진제에는 실란, 예컨대 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란이 포함된다. 바람직한 실시 형태에서, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란은 성분 B의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2 중량%, 바람직하게는 1 중량%로 성분 B에 사용된다.
- [0228] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 난연제 및 상승제(synergist)를 포함할 수 있다. 적합한 난연제 및 상승제의 예에는 다음이 포함된다:
- [0229] 1. 디에틸포스피네이트의 알루미늄, 아연 및 티타늄 염, 특히 알루미늄 디에틸포스피네이트;
- [0230] 2. 질소 및/또는 인 함유 분자, 예컨대 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 시아누레이트;
- [0231] 3. 알루미늄 및/또는 아연 포스파이트
- [0232] 난연제/상승제의 바람직한 조합은 알루미늄 디에틸포스피네이트 + 멜라민 폴리포스페이트이다.
- [0233] 본 발명의 접착제 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가적인 안정제, 예를 들어 열, 가시광 및 UV-안정제를 포함할 수 있다.
- [0234] 열 안정제의 예에는 알킬 치환된 페놀, 포스파이트, 세바케이트 및 신나메이트가 포함된다. 존재하는 경우, 바람직한 열 안정제는 유기포스파이트이고, 더 구체적으로는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제6,512,033호에 개시된 바와 같은 트리스노닐페닐 포스파이트이다. 제6,512,033호를 참조한다. 열 안정제는 접착제 조성물의 전체 중량을 기준으로 적어도 0.01 또는 적어도 0.3 중량%, 최대 5 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1.0 중량% 이하로 구성될 수 있다. 접착제 조성물에는 그러한 열 안정제가 없을 수 있다.
- [0235] UV 광 안정제의 경우, 이들은 벤조페논 및 벤조트리아졸을 포함한다. 구체적인 UV 광 흡수제에는 BASF로부터의 것, 예컨대 TINUVIN™ P, TINUVIN™ 326, TINUVIN™ 213, TINUVIN™ 327, TINUVIN™ 571, TINUVIN™ 328, 및 Cytec으로부터의 것, 예컨대 CYASORB™ UV-9, CYASORB™ UV-24, CYASORB™ UV-1164, CYASORB™ UV-2337, CYASORB™ UV-2908, CYASORB™ UV-5337, CYASORB™ UV-531, 및 CYASORB™ UV-3638이 포함된다. 이들 중에서, TINUVIN™ 571이 바람직하다. 하나 이상의 UV 광 흡수제는 접착제 조성물의 중량의 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.2 중량% 또는 적어도 0.3 중량%로 구성될 수 있고, 접착제 조성물의 중량의 3 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1 중량% 이하로 구성될 수 있다.
- [0236] 본 발명의 접착제 조성물은 하나 이상의 가시광 안정제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 가시광 안정제에는 장애 아민 가시광 안정제, 예컨대 Cytec으로부터 입수가 가능한 TINUVIN™ 144, TINUVIN™ 622, TINUVIN™ 77, TINUVIN™ 123, TINUVIN™ 765, CHIMASSORB™ 944; 모두 Ciba-Geigy로부터 입수가 가능한 CYASORB™ UV-500, CYASORB™ UV-3581, CYASORB™ UV-3346이 포함된다. 이들 중에서, TINUVIN™ 765가 바람직한 선택이다. 가시광 안정제(들)는 접착제 조성물의 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.2 중량% 또는 적어도 0.3 중량%로 구성될 수 있고, 접착제 조성물의 3 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1.5 중량% 이하로 구성될 수 있다.
- [0237] **제조 방법**
- [0238] 본 발명의 접착제 조성물은, 바람직하게는 불활성 및 건조 조건 하에서 및/또는 진공 하에서, 균질한 혼합물이 수득될 때까지, 개별적으로 각각의 성분의 구성성분들을 혼합함으로써 제조된다. 성분 A와 성분 B가 혼합되면, 사용할 때까지 별도의 용기에 저장한다.
- [0239] **사용 방법**
- [0240] 제1 양태에서, 본 발명은 제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 방법을 제공하며, 이 방법은

- [0241] (1) 본 발명의 접착제 조성물의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;
- [0242] (2) 혼합물을 제1 기재, 제2 기재 또는 둘 모두에 도포하는 단계;
- [0243] (3) 제1 기재와 제2 기재를 접착 접촉시키는 단계;
- [0244] (4) 혼합물을 경화시키는 단계
- [0245] 를 포함한다.
- [0246] 상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 접착제의 성분들을 제공하는 바람직한 방법은 기밀 밀봉 튜브와 같은 기밀 용기 중에 넣는 것이다. 용기는 사용 직전에 개봉된다.
- [0247] 본 발명의 접착제 조성물은 예를 들어 스프레딩, 노즐을 통한 도포를 포함하여 수동으로 또는 로봇 장비를 사용하여 임의의 도포 방법에 의해 도포될 수 있다.
- [0248] 바람직한 실시 형태에서 제1 기재 및 제2 기재 중 하나 또는 둘 모두는 금속, 유리, 프라이머를 갖는 유리, 에 나멜 코팅을 갖는 유리, 플라스틱(예를 들어 활석 또는 유리 섬유를 갖는, 예컨대 폴리프로필렌), 폴리카르보네이트, 시트 성형 화합물, 복합재(예컨대 탄소 섬유 보강 에폭시, 유리 섬유 보강 폴리아미드)로부터 선택된다. 바람직한 실시 형태에서, 제1 기재 및 제2 기재 중 적어도 하나는 금속, 특히 강철 또는 알루미늄, 특히 바람직하게는 e-코팅된 강철, e-코팅된 알루미늄이다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 두 기재 모두 강철이다.
- [0249] 경화는 성분 A와 성분 B가 혼합되자마자 시작된다. 전형적인 경화 조건은 23℃에서 3 내지 7일이다.
- [0250] **발명의효과**
- [0251] 본 발명의 접착제 조성물은 ASTM D2572-97에 따라 결정되는 NCO 함량이, 단량체성 오염물 및 접착제 분자 둘 모두에서, 0.1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0 중량%이다.
- [0252] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, CaO를 함유하지 않는 것과 비교하여, 개선된 접착 특성 및 내열성 및 내후성 후 기계적 특성 및 접착 특성의 유지를 나타낸다.
- [0253] CaO를 함유하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 7일 동안 경화 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 2 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.5 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.
- [0254] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 80℃에서 1개월 동안 열 처리 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 2 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.5 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.
- [0255] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 실시예에 기술된 바와 같이 1개월 동안 웨더링(weathering) 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 10 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 12 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.
- [0256] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 7일 동안 경화 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때 바람직하게는 2.6 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.7 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0257] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 80℃에서 1개월 동안 열 처리 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 2.5 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.7 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0258] CaO를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 실시예에 기술된 바와 같이 1개월 동안 웨더링 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 6 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 6.5 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0259] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 함유하지 않는 것과 비교하여, 개선된 접착 특성 및 내열성 및 내후성 후 기계적 특성 및 접착 특성의 유지를 나타낸다.
- [0260] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 함유하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 7일 동안 경화 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 2.3 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.6 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.

- [0261] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 80℃에서 1개월 동안 열 처리 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 3 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 4 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.
- [0262] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 실시예에 기술된 바와 같이 1개월 동안 웨더링 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 11 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 13 MPa의 E-모듈러스를 나타낸다.
- [0263] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 7일 동안 경화 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때 바람직하게는 2.7 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.8 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0264] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 80℃에서 1개월 동안 열 처리 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 2.7 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 3 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0265] CaO 및 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는 본 발명의 접착제 조성물은, RT에서 7일 동안 경화, 및 실시예에 기술된 바와 같이 1개월 동안 웨더링 후에, ISO 527-1에 따라 테스트할 때, 바람직하게는 6.5 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 7 MPa의 인장 강도를 나타낸다.
- [0266] 실시예에 기술된 랩 전단 접착 테스트를 사용하면, CaO를 포함하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 7일 동안 경화 후에, 바람직하게는 랩 전단 강도가 2 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.3 MPa이고, 100% 응집 파괴의 파괴 모드를 나타낸다.
- [0267] 실시예에 기술된 랩 전단 접착 테스트를 사용하면, CaO를 포함하는 본 발명의 접착제는, 실온(RT)에서 1개월 동안 경화 후에, 바람직하게는 랩 전단 강도가 2 MPa 이상, 더 바람직하게는 적어도 2.5 MPa이고, 100% 응집 파괴의 파괴 모드를 나타낸다.
- [0268] **특히 바람직한 실시 형태**
- [0269] 다음은 본 발명의 접착제 조성물의 특히 바람직한 실시 형태이다:
- [0270] 1. 2-성분 폴리우레탄 접착제 조성물로서,
- [0271] (A) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시키고(이에 의해 중간체 I을 생성함), 이어서 화학식 I의 분자와 반응시켜 제조된 폴리우레탄 예비중합체:
- [0272] [화학식 I]
-
- [0273]
- [0274] (상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 선택되고, n은 1 내지 2의 정수이고, R³은 C₁ 내지 C₆ 알킬임);
- [0275] 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 A
- [0276] (화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기뿐만 아니라 잔류 단량체성 이소시아네이트와 반응하는 양으로 사용됨); 및
- [0277] (B) 폴리아민, 및 선택적으로, 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는 성분 B를 포함하며;
- [0278] 성분 A 및 성분 B 중 적어도 하나는 화학식 I의 분자로부터 생성된 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하고, 성분 A는 ASTM D2572-97에 따라 결정되는 NCO 함량이 0.1 중량% 미만인, 2-성분 폴리우레탄

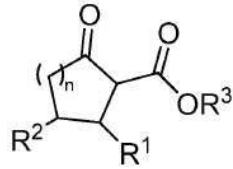
접착제 조성물.

2. 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 방법으로서,

(1) 적어도 하나의 폴리이소시아네이트와 적어도 하나의 폴리올을 반응시켜 중간체 I을 생성하는 단계;

(2) 화학식 I의 분자와 반응시키는 단계:

[화학식 I]



(상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고, n 은 1 내지 2의 정수이고, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬임)를 포함하며;

화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 성분 A에서 NCO 함량이 0.1 중량% 미만인 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 방법.

3. 적어도 하나의 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올(예컨대 폴리카프로락톤), 폴리부타디엔 디올, 폴리카르보네이트 디올, 지방족 디올(폴리올), 및 임의의 이들의 혼합물로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

4. 적어도 하나의 폴리올은 폴리에테르 폴리올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

5. 적어도 하나의 폴리올은 디올, 트리올 또는 테트라올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

6. 적어도 하나의 폴리올은 트리올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

7. 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌, 및 폴리테트라메틸렌 에테르 디올 및 트리올, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

8. 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시프로필렌 에테르 트리올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

9. 적어도 하나의 폴리올은 폴리옥시프로필렌 에테르 디올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

10. 적어도 하나의 폴리올은 분자량이 1,500 내지 3,000 Da인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

11. 적어도 하나의 폴리올은 1,500 내지 3,000 Da의 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 에테르 디올인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

12. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트 또는 트라이이소시아네이트인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

13. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 메틸렌 *bis*-시클로헥실이소시아네이트(HMDI), 메틸렌 *bis*-(페닐 이소시아네이트)(MDI, 특히 4,4'- 및 4,2'-MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

14. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 HDI인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

15. 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 적어도 하나의 폴리올에 대해 1.2 당량 이상으로 사용되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

16. 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

17. 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_2 알킬로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시

형태.

[0301] 18. 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 H인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

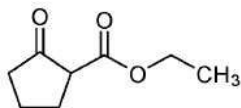
[0302] 19. 화학식 I의 분자에서, n 은 1인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0303] 20. 화학식 I의 분자에서, R^3 은 C_1 내지 C_4 알킬인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0304] 21. 화학식 I의 분자에서, R^3 은 C_1 내지 C_2 알킬인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0305] 22. 화학식 I의 분자에서, R^3 은 에틸인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0306] 23. 화학식 I의 분자에서, R^1 및 R^2 는 H이고, n 은 1이고, R^3 은 에틸 [2-(에톡시카르보닐)시클로펜탄온, CPEE]



[0307] 인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0308] 24. 화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0309] 25. 화학식 I의 분자는 중간체 I의 모든 NCO 기 및 임의의 잔류 단량체성 이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0310] 26. 적어도 하나의 폴리올 및 적어도 하나의 폴리이소시아네이트는 아연 카르복실레이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 반응되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0311] 27. 중간체 I 및 화학식 I의 분자는 아연 카르복실레이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 반응되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0312] 28. 성분 B 내의 적어도 하나의 폴리아민은 디아민, 트리아민 또는 이들의 혼합물인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0313] 29. 적어도 하나의 폴리아민은 트리아민인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0314] 30. 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 400 Da 이상인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0315] 31. 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 1,000 Da 이상인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0316] 32. 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 2,000 Da 이상인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0317] 33. 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 2,000 내지 4,000 Da인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0318] 34. 적어도 하나의 폴리아민은 분자량이 3,000 Da 또는 약 3,000 Da인, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0319] 35. 적어도 하나의 폴리아민은 1차 아민 기를 갖는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0320] 36. 적어도 하나의 폴리아민은 폴리아민당 2개 이상의 아민 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

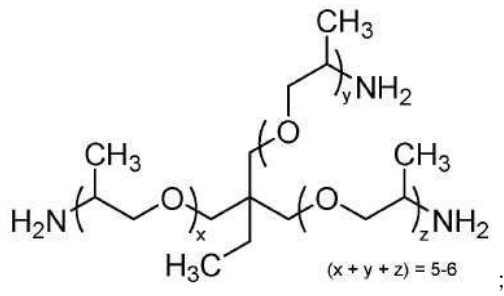
[0321] 37. 적어도 하나의 폴리아민은 폴리아민당 3개의 아민 기를 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0322] 38. 적어도 하나의 폴리아민은, 폴리아민당 3개의 아민 기를 갖고 2,000 내지 4,000 Da의 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌 폴리아민으로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

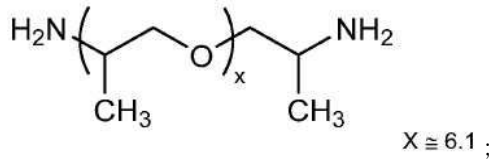
[0323] 39. 적어도 하나의 폴리아민은 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 골격을 갖는 폴리아민으로부터 선택되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0324] 40. 적어도 하나의 폴리아민은

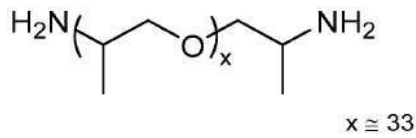
[0325] 평균 분자량이 대략 440인, 하기 일반식의 3작용성 1차 아민:



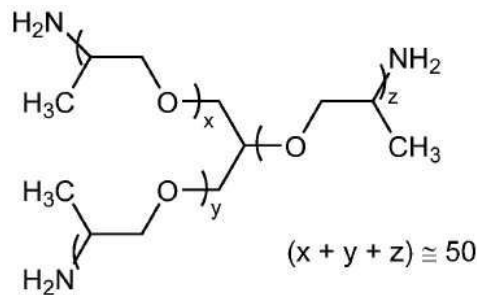
분자량이 약 400인 폴리프로필렌 옥사이드 디아민:



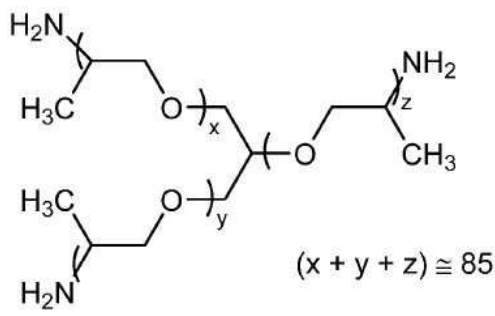
평균 분자량이 약 2000인, 하기 일반식의 2작용성 1차 아민:



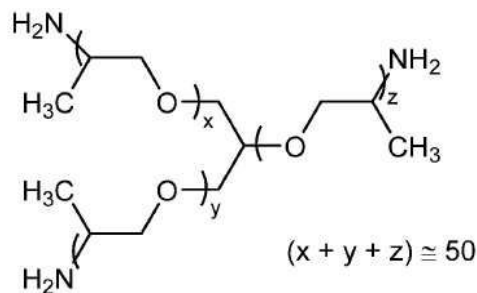
분자량이 대략 3000인, 하기 일반식의 트리아민:



대략 5,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:

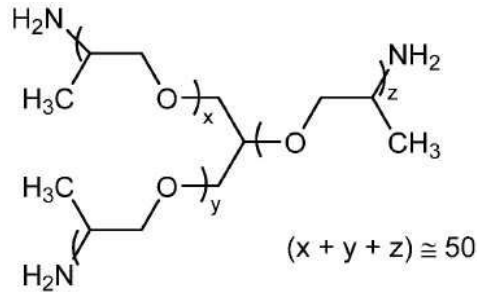


41. 적어도 하나의 폴리아민은 대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민인, 어느 하나의 선행 실시 형태:



- [0337] 42. 성분 A 및/또는 성분 B는 산화칼슘(CaO)을 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0338] 43. 성분 A 및/또는 성분 B에 CaO를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0339] 44. 성분 A 및/또는 성분 B에 CaO를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 3 내지 5 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0340] 45. 성분 A 및/또는 성분 B는 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0341] 46. 성분 A 및/또는 성분 B는 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0342] 47. 성분 A 및/또는 성분 B는 4,6-*h*/스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸(Irganox 1520L), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트](Irganox 1010), 옥타데실-3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트(Irganox 1076), N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드)(Irganox 1098), 3,3',3',5,5',5'-헥사-*tert*-부틸-*a*,*a'*,*a'*-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-*p*-크레졸(Irganox 1330), 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(Irganox 3114), 에틸렌 비스 (옥시에틸렌) 비스-(3-(5-*tert*-부틸-4-히드록시-*m*-톨릴)-프로피오네이트)(Irganox 245), 벤젠프로판산, 3,5-비스 (1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-C7-C9 분지형 알킬 에스테르(Irganox 1135), 3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시신남산(Irganox 3125), 헥사메틸렌 비스(3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(Irganox 259), 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트](Irganox 1035), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0343] 48. 성분 A 및/또는 성분 B는 4,6-*h*/스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸(Irganox 1520L)인 적어도 하나의 장애 페놀계 산화방지제를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0344] 49. 성분 A 및/또는 성분 B에 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 6 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0345] 50. 성분 A 및/또는 성분 B에 적어도 하나의 페놀계 산화방지제를 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 농도가 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0346] 51. 성분 A 및/또는 성분 B는 CaO 및 4,6-*h*/스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸(Irganox 1520L)을, 성분 A와 성분 B의 총 중량을 기준으로 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 CaO의 농도가 3 내지 5 중량%가 되고, 성분 A와 성분 B의 혼합물 중 4,6-*h*/스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸(Irganox 1520L)의 농도가 1 내지 3 중량%가 되도록 하는 양으로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0347] 52. 성분 A 및/또는 성분 B는 가소제를 추가로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0348] 53. 성분 A 및/또는 성분 B는 디이소노닐 프탈레이트인 가소제를 추가로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0349] 54. 성분 A 및/또는 성분 B는 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0350] 55. 성분 A 및/또는 성분 B는 실란인 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0351] 56. 성분 A 및/또는 성분 B는 감마-글리시독시프로필트림메톡시실란인 접착 촉진제를 추가로 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0352] 57. 성분 A는
- [0353] • 분자량 2,000 Da의 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 디올, 1,6-HDI 및 CPEE로 제조된 폴리우레탄 예비중합체;
- [0354] • 수산화알루미늄; 및
- [0355] • CaO를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.
- [0356] 58. 성분 B는

[0357] 대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:

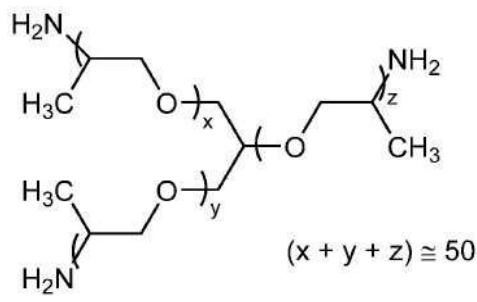


[0358] ; 및

[0359] 화학식 I의 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0360] 59. 성분 B는

[0361] 대략 3,000 g/mol의, 하기 일반식의 트리아민:



[0362] ;

[0363] 화학식 I의 모이어티와 아민의 반응을 촉매할 수 있는 촉매; 및

[0364] CaO를 포함하는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0365] 60. 화학식 I의 분자는 ASTM D2572-97에 따라 결정할 때 NCO 함량이 0.1 중량% 미만인 되도록 중간체 I의 모든 NCO 기 및 잔류 단량체성 폴리이소시아네이트와 반응하기에 충분한 양으로 사용되는, 어느 하나의 선행 실시 형태.

[0366] 61. 제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 방법으로서,

[0367] (1) 어느 하나의 선행 실시 형태의 접착제 조성물의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;

[0368] (2) 혼합물을 제1 기재, 제2 기재 또는 둘 모두에 도포하는 단계;

[0369] (3) 제1 기재와 제2 기재를 접착 접촉시키는 단계;

[0370] (4) 혼합물을 경화시키는 단계

[0371] 를 포함하는, 방법.

[0372] 62. 접착된 조립체로서,

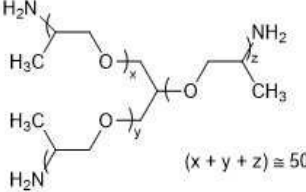
[0373] (1) 제1 기재;

[0374] (2) 제2 기재;

[0375] (3) 어느 하나의 선행 실시 형태의 성분 A와 성분 B를 혼합하여 수득되는 접착제 조성물을 포함하며;

[0376] 제1 기재 및 제2 기재는 이들 사이에 개재된 접착제 조성물과 접착 접촉하는, 접착된 조립체.

[0377] 실시예

[표 1] 성분		
상표명 또는 약어	화학물질	기능
VORANOL 2000L	폴리프로필렌 글리콜, 프로필렌글리콜 개시됨, 2000 분자량 단독중합체 디올	디올
Desmodur H	Covestro 에 의해 공급된 1,6-HDI, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트	다이소시아네이트
TIB KAT 718	아연 및 비스무트 카르복실레이트의 혼합물	촉매
Jeffamine T-3000	분자량이 대략 3000 인, 하기 화학식을 갖는 폴리에테르-기반 트리아민:  ($x + y + z \approx 50$)	
CPEE	에틸-2-옥소시클로펜탄카르복실레이트	
Apyral 44	수산화알루미늄	
CaO	산화칼슘	
Vestinol 9	다-이소노닐프탈레이트	가소제
Bicat 8108	과량의 네오데칸산(< 40%)을 갖는 비스무트(3+) 네오데카노에이트(< 80 %).	촉매
Irganox 1520L	4,6- <i>di</i> -(<i>tert</i> -옥틸티오메틸)- <i>o</i> -크레졸	페놀계 산화방지제
Cinilex DPP red	디케토-피롤로-피롤 염료	염료
활석	활석	
Silquest A-187	감마-글리시독시프로필트리메톡시실란	

[0378]

[0379] 성분 A를 위한 폴리우레탄 예비중합체의 제조

[0380] 표 2에 열거된 성분들을 사용하여 블로킹된 폴리우레탄 예비중합체 1을 제조하였다.

[표 2] 예비중합체 1의 조성		
구성성분	속성	예비중합체 1 (중량%)
Voranol 2000L	폴리에테르 디올	74.57
Desmodur H	1,6-HDI	12.57
TIB KAT 718	아연 및 비스무트 카르복실레이트의 혼합물	0.50
CPEE	에틸-2- 옥소시클로펜탄카르복실레이트	12.36

[0381]

[0382] Voranol 2000L을 실험실 반응기에 첨가하고 진공 및 교반 하에 100℃(재료 온도)까지 가열하였다. 재료 온도가 100℃에 도달한 후에, N₂ 및 교반 하에 재료를 70℃까지 냉각시켰다. 1,6 헥사메틸렌-다이소시아네이트를 교반 하에 첨가하였다. 재료 온도가 60℃에 도달한 후에 촉매를 첨가하였다. 배스 온도를 80℃로 설정하였다. 혼합물을 교반 및 N₂ 하에 25분 동안 반응시켰다. CPEE를 첨가하고 혼합물을 교반 및 N₂ 하에 50분 동안 반응시켰다. NCO 함량은 0인 것으로 결정되었다. 혼합물을 진공 하에 탈기시켰다.

[0383] 접착제 제형 성분 A 및 B

표 3에 열거된 구성성분 및 양을 사용하여 접착제 제형 성분 A 및 B를 제조하였다.

[표 3] 성분 A 및 성분 B 내의 구성성분				
	성분 A	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3	참조예 1
		%	%	%
1	예비중합체 1	67.00	67.00	67.00
2	Apyral 44	28.00	28.00	33.00
3	CaO	5.00	5.00	---
	합계	100.00	100.00	100.00
	밀도 [g/mL]	1.263	1.263	1.253
	성분 B	%		
1	Jeffamin T-3000	58.45	58.45	58.45
2	BiCat 8108	0.50	0.50	0.50
3	Vestinol 9	4.00	---	4.55
4	Cinilex DPP red	0.25	0.25	0.25
5	활석	33.78	33.78	35.25
6	CaO	2.02	2.02	---
7	Irganox 1520L	---	4.00	---
8	Silquest A-187	1.00	1.00	1.00
	합계	100.00	100.00	100.00
	밀도 [g/mL]	1.261	1.262	1.253

구성성분 1 내지 3을 실험실 혼합기에 첨가하고 RT에서 120 rpm로 10분 동안 혼합하여 성분 A를 제조하였다. 스페큘러로 교반기로부터 혼합물을 꺼내었다. 이것을 진공 하에 120 rpm 및 RT에서 추가로 15분 동안 혼합하였다.

구성성분 1 내지 7을 실험실 혼합기에 첨가하고 RT에서 120 rpm로 10분 동안 혼합하여 성분 B를 제조하였다. 스페큘러로 교반기로부터 혼합물을 꺼내었다. 성분 8을 첨가하고 혼합물을 진공 하에 120 rpm 및 RT에서 추가 15분 동안 혼합하였다.

혼합

양면 카트리지로부터 벌크 접착제 샘플을 분배하고 카트리지 건을 통해 1:1의 성분 A 대 성분 B의 비로 도포하였다.

테스트

점도

4° 각도 및 0.144 mm의 갭으로 20 mm 직경 원추를 갖는 평판/원추 설정을 사용하여 Kinexus 레오미터에서 점도를 측정하였다. 측정은 23°C에서 수행하였다. 0.1 1/s에서 10 1/s까지 전단 속도 측정을 수행하였고 뉴턴 점도를 보고한다.

랩 전단 테스트

두께가 1 mm인, 전자 코팅된(Cathoguard) 강철 기재(DC04ZE50)를 사용하여 DIN EN 1465에 따라 랩 전단 테스트를 수행하였다. 접착제 조성물을 도포하고 제2 기재를 결합하였다. 접착제 중첩 면적은 25 x 10 mm였고, 접착제 두께는 0.5 mm였다. RT에서 7일 동안 접착제 조성물의 경화 후에 랩 전단 테스트를 수행하였다. 2 N 예압 및 10 mm/min 당김 속도로 5kN 힘 측정 시스템을 구비한 Zwick 인장계에서 테스트를 수행하였다. 테스트는 23°C에서 수행하였다. 결과가 표 7(경화 직후) 및 표 8(23° C에서 1개월 후)에 나타나 있다.

참조예 1은 경화 직후(표 7) 및 또한 실온에서 1개월 동안 저장 후(표 8) 실시예 2 및 3보다 더 낮은 랩 전단 강도를 나타낸다.

인장 테스트

ISO 527-1에 따라 인장 테스트를 수행하였다. 23°C에서 적어도 7일 동안 경화된 2 mm 두께 플레이트로부터 도그본을 절단하였다. 예압은 1 N였고, 샘플 폭은 4 mm였고, 당김 속도는 200 mm/min이었다. MuliXtens 거리 측정 시스템과 함께 500 N 힘 측정 시스템을 사용하였다. 결과가 표 4(경화 직후), 표 5(80°C에서 1개월 후) 및 표

6(1개월 동안 웨더 사이클링 후)에 열거되어 있다.

[0398] 참조예 1의 인장 강도는 승온(80℃)에서 저장 후에 현저한 감소를 나타내지만, 실시예 2 및 3은 경화 직후에 측정된 인장 강도를 본질적으로 유지한다.

[0399] 참조예 1의 인장 강도는 1개월 동안의 웨더 사이클링 후에 급격히 떨어지지만, 실시예 2 및 3은 인장 강도가 실제로 증가한다.

[0400] 파단 연신율

[0401] ISO 527-1에 따라 파단 연신율을 측정하였다.

[0402] 결과가 표 7(경화 직후) 및 표 8(23℃에서 1개월 후)에 나타나 있다.

[0403] 웨더 사이클링(Weather cycling)

[0404] 샘플을 하기 12시간 사이클로 처리하였다:

[0405] 80% 상대 습도(RH)에서 80℃까지 60분 가열;

[0406] 80℃ 및 80% RH에서 240분;

[0407] -40℃까지 120분 냉각;

[0408] 40℃에서 240분;

[0409] 23℃까지 60분 가열;

[0410] 80℃에서 저장

[0411] 분자량

[0412] Malvern Viscotek GPC max 기기를 이용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리우레탄 예비중합체의 분자량 데이터를 측정하였다. 테트라히드로푸란(THF)을 용리액으로 사용하고, PL GEL MIXED D (Agilent, 300*7.5 mm, 5 μm)를 컬럼으로 사용하고, MALVERN Viscotek TDA(통합 굴절률 점도계 및 광 산란)를 검출기로 사용하였다.

[0413] 불활성 분위기 하에서의 열적 열화

[0414] 기기: TA로부터의 TGA 5500.

[0415] 40℃에서 600℃까지 30분 동안 열중량 분석을 사용하여 불활성 분위기(N₂) 하에서의 경화된 접착제의 열적 열화를 측정하였다. RT에서 1일 동안 경화 후, 경화 직후 및 80℃에서 1개월, 80℃에서 3개월, 1개월 웨더 사이클링 및 3개월 웨더 사이클링 후에 열화를 측정하였다. 결과가 표 9에 열거되어 있다.

[0416] 열화 개시 온도가 낮을수록, 접착제는 안정성이 떨어진다. 표 9의 결과는 참조예 1이 승온(80℃)에서 1개월 및 3개월 동안 저장 후에, 그리고 특히 1개월 및 3개월 동안 웨더 사이클링 후에 현저히 안정성이 떨어짐을 나타낸다.

[0417] O₂ 분위기 하에서의 열적 산화적 열화

[0418] 40℃에서 600℃까지 30분 동안 열중량 분석에 의해 O₂ 분위기 하에서의 경화된 접착제의 열적 열화를 측정하였다. RT에서 1일 동안 경화 후, 경화 직후 및 80℃에서 1개월, 80℃에서 3개월, 1개월 웨더 사이클링 및 3개월 웨더 사이클링 후에 열화를 측정하였다. 결과가 표 10에 열거되어 있다.

[0419] 열화 개시 온도가 낮을수록, 접착제는 안정성이 떨어진다. 표 10의 결과는 참조예 1이 승온(80℃)에서 1개월 및 3개월 동안 저장 후에, 그리고 특히 1개월 및 3개월 동안 웨더 사이클링 후에 현저히 안정성이 떨어짐을 나타낸다.

[0420] NCO 함량

[0421] ASTM D2572 - 97에 따라 NCO 측정을 수행하였다. 이러한 테스트 방법은 이소시아네이트를 함유하는 액체에 대해 적용가능하다. 단량체(예컨대 메틸렌디페닐디이소시아네이트 MDI), 예비중합체 및 접착제 제형이 포함된다. 이소시아네이트(NCO) 샘플은 과량의 디부틸아민과 반응하여 상응하는 우레아를 형성한다. 반응에서 소모된 디부틸

아민의 양으로부터 NCO 함량을 결정하였다. 결과는 퍼센트 NCO(중량 퍼센트)로서 보고된다.

대안적으로, 적외선 분광법을 사용하여 2268 cm^{-1} 에서 NCO 밴드를 찾았다. 기기: Agilent Technologies CARY 600

본 발명의 접착제(참조에 1 및 실시예 2 및 3)는 본질적으로 0 중량%의 중합체 중 NCO 및 0 중량%의 유리 이소시아네이트를 나타내었다.

[표 4] 23°C에서 7 일 동안 경화 후 본 발명의 접착제 및 비교 접착제의 인장 특성						
7 일 실온	E- 모듈러스	인장 강도	파단 연신율	힘 @100%	힘 @200%	힘 @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
실시예 2	2.7	2.9	314	1.5	2.3	---
실시예 3	2.8	2.9	311	1.5	2.2	---
참조예 1	1.3	2.7	484	0.8	1.5	2.4

[표 5] 본 발명의 접착제 및 비교 접착제(23°C에서 7 일 동안 경화 후 80°C에서 1 개월 동안 저장)의 인장 특성						
7 일 실온 + 1 개월 80°C 저장	E- 모듈러스	인장 강도	파단 연신율	힘 @100%	힘 @200%	힘 @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
실시예 2	2.5	2.7	285	1.5	2.3	---
실시예 3	4.1	3.2	188	3.4	---	---
참조예 1	1.5	1.6	222	0.9	---	---

[표 6] 본 발명의 접착제 및 비교 접착제(23°C에서 7 일 동안 경화 후 1 개월 동안 웨더 사이클링)의 인장 특성						
7 일 실온 + 1 개월 웨더 사이클링	E- 모듈러스	인장 강도	파단 연신율	F @100%	F @200%	F @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
실시예 2	12.7	6.7	153	6.5	---	---
실시예 3	14.5	7.3	266	6.4	---	---
참조예 1	0.5	1.0	279	0.5	0.9	---

[표 7] 본 발명의 접착제 및 비교 접착제(23°C에서 7 일 동안 경화)에 대한 랩 전단 강도, 파단 연신율 및 파괴 모드			
	랩 전단 강도	파단 연신율	파괴 모드
	[MPa]	[mm]	
실시예 2	2.8	7.4	CF
실시예 3	2.3	5.0	CF
참조예 1	1.0	5.3	AF

CF = 응집 파괴

AF = 접착 파괴

[표 8] 본 발명의 접착제 및 비교 접착제(23℃에서 7 일 동안 경화 후 23℃에서 1 개월 동안 저장)에 대한 랩 전단 강도, 파단 연신율 및 파괴 모드			
	랩 전단 강도	파단 연신율	파괴 모드
	[MPa]	[mm]	
실시예 2	2.8	7.7	CF
참조예 1	0.9	4.8	20%CF 80%AF

CF = 응집 파괴

AF = 접착 파괴

[0428]

[표 9] 다양한 열/웨더 처리와 함께, N ₂ 분위기 하에서 열적 열화(RT에서 1 일 동안 경화)					
	1 일 실온	1 일 실온 + 1 개월 80℃	1 일 실온 + 3 개월 80℃	1 일 실온 + 1 개월 웨더 사이클링	1 일 실온 + 3 개월 웨더 사이클링
	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]
실시예 2	417 (*1)	395 (*2)	258 (*2)	412 (*1)	355 (*1)
실시예 3	419 (*1)	426 (*1)	355 (*1)	412 (*1)	349 (*1)
참조예 1	415 (*1)	263 (*2)	258 (*2)	337 (*2)	255 (*2)

*1 = 저장 후 TGA 테스트 전에 광학 검사에서 분해가 보이지 않음

*2 = 저장 후 TGA 테스트 전에 광학 검사에서 분해가 보임

[0429]

[표 10] 다양한 처리와 함께, O ₂ 분위기 하에서 열적 열화 (RT에서 1 일 동안 경화)					
	1 일 실온	1 일 실온 + 1 개월 80℃	1 일 실온 + 3 개월 80℃	1 일 실온 + 1 개월 PV1200	1 일 실온 + 3 개월 PV1200
	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]	개시 [℃]
실시예 2	242 (*1)	268 (*2)	297(*2)	317 (*1)	386 (*1)
실시예 3	268 (*1)	261 (*1)	257 (*1)	334 (*1)	335 (*1)
참조예 1	216 (*1)	248 (*2)	243 (*2)	208 (*2)	243 (*2)

*1 = 저장 후 TGA 테스트 전에 광학 검사에서 분해가 보이지 않음

*2 = 저장 후 TGA 테스트 전에 광학 검사에서 분해가 보임

[0430]