



등록특허 10-2593346



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월25일

(11) 등록번호 10-2593346

(24) 등록일자 2023년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/06 (2006.01) B32B 37/12 (2006.01)
C08F 222/32 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 4/06 (2013.01)
B32B 37/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7013233

(22) 출원일자(국제) 2016년11월04일

심사청구일자 2021년11월03일

(85) 번역문제출일자 2018년05월10일

(65) 공개번호 10-2018-0081518

(43) 공개일자 2018년07월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/076753

(87) 국제공개번호 WO 2017/077091

국제공개일자 2017년05월11일

(30) 우선권주장
1519651.2 2015년11월06일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR101273821 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

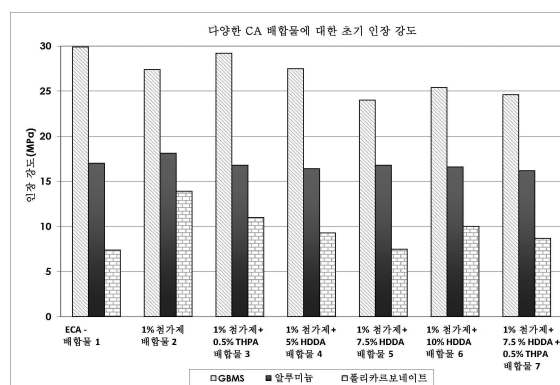
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 시아노아크릴레이트 조성물

(57) 요약

시아노아크릴레이트 성분, 고무 강인화 성분, 적어도 2개의 (메트) 아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분 및 무수물 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 222/32 (2022.08)

C09J 11/04 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 11/08 (2013.01)

(72) 발명자

로언, 마크

아일랜드 더블린 15 블랜차즈타운 클론실라 로드
세인트 모흐타스 애비뉴 13

램버트, 로버트

아일랜드 코 더블린 루컨 처베리 파크 55

올라그니어, 세실

아일랜드 코. 더블린 소어즈 홀리웰 가든즈 66

(56) 선행기술조사문헌

JP2776178 B2

KR100692225 B1

KR1020140117509 A

US20110057340 A1

US20140262021 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

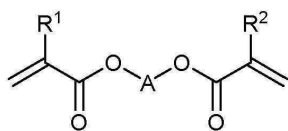
명세서

청구범위

청구항 1

시아노아크릴레이트 조성물로서, 조성물의 총 중량을 기준으로,

- (a) 시아노아크릴레이트 성분 80 중량% 내지 90 중량% ,
- (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 또는 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제 5 중량% 내지 15 중량%,
- (c) 하기 화학식에 의해 나타내어지는, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분 0.5 중량% 내지 10 중량%:



[여기서 A는 C₄ 내지 C₃₀ 지방족쇄이고;

여기서 상기쇄는 비치환이거나, 1개 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기로 치환되고;

여기서 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것임], 및

- (d) 프탈산 무수물 또는 그의 수소화된 버전 0.1중량% 내지 1 중량%;

을 포함하는, 시아노아크릴레이트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 충전제가 카본 블랙, 실리카 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 산성 안정화제 및 자유 라디칼 억제제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 고무 강인화제가 8 중량% 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 시아노아크릴레이트 성분이 구조 H₂C=C(CN)-COOR의 물질로부터 선택되며, 여기서 R은 C₁₋₁₅ 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴, 알릴 및 할로알킬 기로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 시아노아크릴레이트 성분이 에틸-2-시아노아크릴레이트를 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 칼릭사렌, 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 시클로텍스트린, 크라운 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 히드릭 화합물 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉진제 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

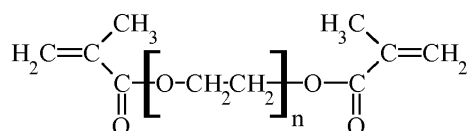
제8항에 있어서, 칼릭사렌이 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌인 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 크라운 에테르가 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-18-크라운-6, 1,2-비닐벤조-15-크라운-5, 1,2-비닐벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-시클로헥실-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-옥시젠-20-크라운-7 및 그의 조합으로 이루어진 군의 구성원으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트가 하기 구조의 것이며:



여기서 n은 3 초과인

조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 내충격성 첨가제, 요변성 부여제, 증점제, 염료, 열 분해 내성 증진제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 내충격성 첨가제가 시트르산인 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분이 헥산 디올 디아크릴레이트인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 무수물 성분이 테트라히드로프탈산 무수물인 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분이 헥산 디올 디아크릴레이트이고, 무수물 성분이 테트라히드로프탈산 무수물인 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 내열성 부여제를 추가로 포함하는 조성물:

2-술포벤조산 무수물, 트리에틸렌 글리콜 디(파라-톨루엔 술포네이트), 트리플루오로에틸 파라-톨루엔 술포네이트, 디메틸 디옥솔렌-4-일메틸 파라-톨루엔 술포네이트, 파라-톨루엔 술포산 무수물, 메탄 술포산 무수물, 1,3-프로필렌 술포아이트, 디옥사티올렌 디옥시드, 1,8-나프토술포톤, 술포톤 1,3-프로판, 술포톤 1,4-부텐, 알릴 페닐 술포, 4-플루오로페닐 술포, 디벤조티오펜 술포, 비스(4-플루오로페닐) 술포, 에틸 p-톨루엔술포네이트, 트리플루오로메탄술포산 무수물, 에틸렌 술포아이트 및 테트라플루오로이소프탈로니트릴 및 그의 조합.

청구항 19

제18항에 있어서, 내열성 부여제가 1,8-나프토술포톤 및 에틸렌 술포아이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 내열성 부여제가 1,8-나프토술포톤 및 에틸렌 술포아이트의 혼합물인 조성물.

청구항 21

제1항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물을 경화시켜 형성된 조성물로서,

상기 시아노아크릴레이트 조성물이 각각 강철로부터 구성된 2개의 기관 사이에서 실온에서 경화되었을 때, 3주의 시간 기간 동안 98%의 상대 습도에서 40℃의 온도에 노출된 후에 그의 초기 인장 강도의 75%를 초과하여 유지하고, 120℃의 온도에 노출된 후에 그의 초기 인장 강도의 40%를 초과하여 유지하는 것인, 조성물.

청구항 22

하기 단계를 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법:

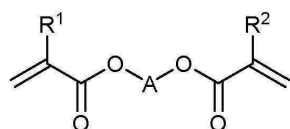
제1항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하는 단계, 및

정합된 기관 사이의 시아노아크릴레이트 조성물로부터 접착제 접합이 형성되도록 기관을 함께 정합시키는 단계.

청구항 23

하기 단계를 포함하는, 제1항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물을 제조하는 방법:

알릴-2-시아노아크릴레이트 성분, (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 또는 (a) 및 (b)의 조합으로 구성된 고무강인화제, 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및 프탈산 무수물 또는 그의 수소화된 버전인 무수물 성분을 제공하는 단계, 및 혼합하여 시아노아크릴레이트 조성물을 형성하는 단계:



[여기서 A는 C₄ 내지 C₃₀ 지방족쇄이고;

여기서 상기쇄는 비치환이거나, 1개 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기로 치환되고;

여기서 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것임].

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화되었을 때 개선된 내습성 및 내열성을 제공하는 시아노아크릴레이트-함유 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 시아노아크릴레이트 접착제 조성물은 널리 공지되어 있으며, 매우 다양한 용도를 갖는 급속 경화성 순간 접착제로서 광범위하게 사용되고 있다. 문헌 [H.V. Coover, D.W. Dreifus and J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" in Handbook of Adhesives, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 3rd ed. (1990)]을 참조한다. 또한, 문헌 [G.H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" in Structural Adhesives: Chemistry and Technology, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, New York, p. 249-307 (1986)]을 참조한다.

[0003] 특히 승온 조건, 예컨대 120℃, 150℃ 내지 180℃에의 노출 시, 시아노아크릴레이트 조성물의 경화된 생성물의 내열성을 개선시키기 위한 노력이 지금까지 이루어진 바 있다. 경화된 생성물은 본질적으로 열가소성이므로, 이들은 온도가 증가함에 따라 연화되는 경향이 있으며, 물질의 T_g 가 초과되면 경화된 생성물은 흐르기 시작한다. 온도 증가가 진행될수록, 분해가 시작되며 물리적 특성이 열화된다. 그 결과, 시아노아크릴레이트의 상업적 적용은 승온 조건에 노출되는 경우에 까다로워질 가능성이 높은 것으로 입증되어, 결과적으로 제한된 바 있다.

[0004] 지금까지 이러한 상황을 해결하려는 시도가 시행된 바 있다.

[0005] 내열성 부여제는 시아노아크릴레이트에서의 용도가 공지되어 있다.

[0006] 예를 들어, 미국 특허 번호 5,328,944 (Attarwala) (안히드로술폰이트, 술폰시드, 술폰이트, 술폰네이트, 메탄술폰네이트, p-톨루엔술폰네이트, 술폰네이트 및 시클릭 술폰네이트를 포함한, 특정된 화학식의 황 함유 화합물을 경화된 중합체의 내열성을 증진시키는 유효량으로 포함하는 개선된 시아노아크릴레이트 단량체 접착제 배합물); 5,288,794 (Attarwala) (방향족 고리 상의 적어도 3개의 치환기로서, 이들 치환기 중 2개 이상이 전자 끄는 기인 것을 특징으로 하는 모노, 폴리 또는 헤테로 방향족 화합물을 경화된 중합체의 내열성을 증진시키는 유효량으로 포함하는 개선된 시아노아크릴레이트 단량체 접착제 배합물, 방향족 화합물의 예는 2,4-디니트로플루오로벤젠, 2,4-디니트로클로로벤젠, 2,4-디플루오로니트로벤젠, 3,5-디니트로벤조니트릴, 2-클로로-3,5-디니트로벤조니트릴, 4,4'-디플루오로-3,3'-디니트로페닐 술폰, 펜타플루오로니트로벤존; 펜타플루오로벤조니트릴, α, α, α -2-테트라플루오로-p-톨루니트릴 및 테트라클로로터프탈로니트릴임); 및 5,424,343 (Attarwala) (시아노아크릴레이트 단량체, 및 적어도 니트로만큼 강하게 전자를 끄는 적어도 1개의 강한 전자 끄는 기로 치환된 나프토솔톤 화합물의 경화된 중합체의 내열성을 증진시키는 유효량을 포함하는, 중합체로 경화가능한 시아노아크릴레이트 단량체 접착제 배합물)이 몇몇 예이다. 또한, 미국 특허 번호 5,536,799 및 일본 특허 문헌 번호 JP H06-145606을 참조한다.

[0007] 내열성 및 내습성을 개선시키기 위한 카르복실산 및 그의 무수물의 시아노아크릴레이트 조성물에서의 용도는 공지되어 있다.

[0008] 예를 들어, 미국 특허 번호 3,832,334는 말레산 무수물의 첨가에 관한 것으로서, 급속 경화 속도를 유지하면서 증가된 내열성을 갖는 (경화되었을 때) 시아노아크릴레이트 접착제를 제조하는 것을 보고한다.

[0009] 미국 특허 번호 4,196,271은 경화된 시아노아크릴레이트 접착제의 내열성을 개선키는데 유용한 것으로 보고된, 트리-, 테트라- 및 그보다 고급 카르복실산 또는 그의 무수물에 관한 것이다.

[0010] 미국 특허 번호 4,450,265는 시아노아크릴레이트 접착제의 내열성을 개선시키기 위한 프탈산 무수물의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, '265 특허는 2-시아노아크릴산의 적어도 1종의 에스테르를 주요 부분으로서 포함하는 중합성 구성요소를 포함하는 접착제 조성물로서, 수분 또는 승온에의 노출 하에, 조성물로부터 형성된 접착제 접합의 강도 및/또는 내구성에 유리하게 영향을 미치는데 유효한 프탈산 무수물의 비율을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물에 관한 것이며 그를 청구하고 있다. 유효량은 조성물의 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 예컨대 0.3 중량% 내지 0.7 중량%인 것으로 보고된다. '265 특허에는 첨가제가 사용되지 않은 조성물 및 말레산 무수물이 사용된 조성물에 비해 프탈산 무수물의 우월성이 보고되어 있다 (스테인리스강 랩 전단의 경우에는 알루미늄에서보다 덜 두드러짐).

[0011] 미국 특허 번호 4,532,293은 시아노아크릴레이트 접착제에 우월한 내열성을 제공하기 위한 벤조페논테트라카르

복합체 또는 그의 무수물의 용도에 관한 것이다.

[0012] 고무 강인화된 시아노아크릴레이트는 공지되어 있다.

[0013] 예를 들어, 미국 특허 번호 4,440,910 (O'Connor)에서 본질적으로 엘라스토머성인, 즉 고무질인 강인화 첨가제로서 특정 유기 중합체를 사용함으로써 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 조성물이 개발되었다. 따라서, '910 특허는 (a) 시아노아크릴레이트 에스테르, 및 (b) 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 엘라스토머 중합체의 실질적으로 무용매 혼합물을 포함하는 경화성 접착제에 관한 것이며 그를 청구하고 있다. 엘라스토머 중합체는 저급 알켄 단량체 및 (i) 아크릴산 에스테르, (ii) 메타크릴산 에스테르, 또는 (iii) 비닐 아세테이트의 엘라스토머 공중합체로부터 선택된다. 보다 구체적으로, '910 특허에는 시아노아크릴레이트를 위한 강인화 첨가제로서, 아크릴 고무; 폴리에스테르 우레탄; 에틸렌-비닐 아세테이트; 플루오린화 고무; 이소프렌-아크릴로니트릴 중합체; 클로로술폰화 폴리에틸렌; 및 폴리비닐 아세테이트의 단독중합체가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다고 언급되어 있다.

[0014] '910 특허에서 엘라스토머 중합체는 아크릴산의 알킬 에스테르의 단독중합체; 또 다른 중합성 단량체, 예컨대 저급 알켄의 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르와의 공중합체; 및 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체로서 기재되어 있다. 아크릴산의 알킬 및 알콕시 에스테르와 공중합될 수 있는 다른 불포화 단량체는 디엔, 반응성 할로젠-함유 불포화 화합물 및 다른 아크릴 단량체 예컨대 아크릴아미드를 포함한다. 엘라스토머 중합체의 하나의 군은 듀폰(DuPont)에 의해 바맥(VAMAC), 예컨대 바맥 N123 및 바맥 B-124라는 상품명으로 제조되고 있는, 메틸 아크릴레이트 및 에틸렌의 공중합체이다. 바맥 N123 및 바맥 B-124는 듀폰에 의해 에틸렌/아크릴 엘라스토머의 마스터 배치인 것으로 보고된다.

[0015] 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation) (록타이트 코포레이션(Loctite Corporation)의 승계인으로서)은 '910 특허의 출원 이후 수년 동안, 바맥 B-124 및 N123이라 칭해지는 듀폰 물질을 고무 강인화 성분으로서 사용한, 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 접착제 제품을 블랙 맥스(BLACK MAX)라는 상표명으로 판매한 바 있다. 추가로, 헨켈은 과거에 듀폰 물질 바맥 G를 고무 강인화 성분으로서 사용한, 투명하고 실질적으로 무색인 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 접착제 제품, 즉 록타이트 4203, 4204 및 4205를 판매한 바 있다.

[0016] 미국 특허 출원 공개 번호 2008-0314519 (Attarwala)는 이러한 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 접착제 기술의 개선에 관한 것이며, 보다 구체적으로 여기서 고무 강인화제는 (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (a) 및 (b)의 조합으로 본질적으로 이루어지고, 이형제, 항산화제, 스테아르산 및/또는 폴리에틸렌 글리콜 에테르 왁스를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0017] 미국 특허 번호 5,536,799 (Takahashi)에는 열 노화를 개선시키기 위한 시아노아크릴레이트에서의 디펜타에리트리톨 에스테르의 용도가 언급되어 있다. 바람직한 에스테르로서 디펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드(Nippon Kayaku Co., Ltd.)로부터 가야라드(KAYARAD) D-330으로서 입수가능함), 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드로부터 가야라드 D-320으로서 입수가능함), 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드로부터 가야라드 D-310으로서 입수가능함) 및 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드로부터 가야라드 DPHA로서 입수가능함)가 언급되어 있다. 이러한 기술의 목적은 기판을 접합시키는데 있어 보다 가요성인 시아노아크릴레이트 접착제가 없으면, 시아노아크릴레이트 접착체의 균열이 달리 유발될 가요성 기판을 접합시키는 것으로 보인다. 접합될 것으로 언급된 기판은 클로로프렌 고무, EPDM 및 다른 합성 고무 및 베이클라이트이다.

[0018] 최근, 헨켈 어드헤시브 테크놀로지스(Henkel Adhesive Technologies) 사업부는 이들 요구를 해결하기 위해 2가지 기술을 발명하였다. 하나는 (a) 일관능성 시아노아크릴레이트 성분 (예컨대 알릴-2-시아노아크릴레이트), 및 (b) 다관능성 시아노아크릴레이트 성분 (예컨대 비스-시아노아크릴레이트)을 포함하는 시아노아크릴레이트 접착제 조성물에 관한 것이다. 다른 하나는 시아노아크릴레이트 성분에 추가하여, 수소화된 프탈산 무수물 및 임의로 벤조니트릴을 포함하는 시아노아크릴레이트-함유 조성물에 관한 것이다. 미국 특허 출원 공개 번호 20140124137을 참조한다.

[0019] 이들 노력에도 불구하고, 시아노아크릴레이트 조성물로부터 보다 강건한 열적 및 가습 성능을 달성하는 것에 대한 오랜 요구가 있어 왔다. 따라서, 이러한 요구에 대한 또 다른 해결책을 제공하는 것은 상당히 유리할 것이다.

발명의 내용

- [0020] 본 발명은, 개략적으로 말하자면, (a) 시아노아크릴레이트 성분, (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제, (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및 (d) 무수물 성분의 조합을 통해, 경화되었을 때 개선된 열적 및 가습 성능을 제공하는 시아노아크릴레이트 조성물을 제공하는 것에 의한 그러한 해결책이다.
- [0021] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하고, 그 후에 기관을 함께 정합시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법에 관한 것이다.
- [0022] 추가로, 본 발명은 본 발명의 조성물의 반응 생성물에 관한 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 본 발명의 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명은 하기 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용"이라는 제목의 섹션을 검토함으로써 보다 완전히 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

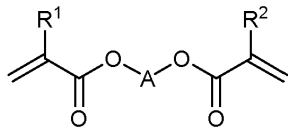
- [0025] 도 1은 그리트 블라스팅 연강 (GBMS), 알루미늄 및 폴리카르보네이트 기관에 있어서의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7에 대한 초기 인장 강도를 제시한다.
- 도 2는 일정 시간에 걸쳐 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7의 인장 강도 성능을 제시한다.
- 도 3은 3, 6 및 12주 동안 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7의 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- 도 4는 일정 시간에 걸쳐 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 배합물 1 내지 7의 인장 강도 성능을 제시한다.
- 도 5는 3, 6 및 12주 동안 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7의 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- 도 6은 일정 시간에 걸쳐 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7의 인장 강도 성능을 제시한다.
- 도 7은 3, 6 및 12주 동안 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 1 내지 7에 대한 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- 도 8은 GBMS 및 스테인리스강 기관 상의 시아노아크릴레이트 배합물 8 내지 14에 대한 초기 인장 강도를 제시한다.
- 도 9는 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 및 스테인리스강 상의 시아노아크릴레이트 배합물 8 내지 14의 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- 도 10은 2주 및 6주 동안 95% 상대 습도에서 65℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 시아노아크릴레이트 배합물 8 내지 14의 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명은 경화되었을 때 개선된 열적 및 가습 성능을 제공하는 시아노아크릴레이트 조성물에 관한 것이다.
- [0027] 보다 구체적으로, 시아노아크릴레이트 조성물은 하기를 포함한다:
- [0028] (a) 시아노아크릴레이트 성분,
- [0029] (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제,
- [0030] (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및

- [0031] (d) 무수물 성분.
- [0032] 시아노아크릴레이트 성분은 많은 치환기에 따라 선택될 수 있는 적어도 1종의 시아노아크릴레이트 단량체, 예컨대 $H_2C=C(CN)-COOR$ 에 의해 나타내어지는 것들을 포함하며, 여기서 R은 C_{1-15} 알킬, C_{2-15} 알콕시알킬, C_{3-15} 시클로알킬, C_{2-15} 알케닐, C_{6-15} 아르알킬, C_{5-15} 아릴, C_{2-15} 알릴 및 할로알킬 기로부터 선택된다. 바람직하게는, 시아노아크릴레이트 단량체는 적어도 1종의 메틸 시아노아크릴레이트, 에틸-2-시아노아크릴레이트, 프로필 시아노아크릴레이트, 부틸 시아노아크릴레이트 (예컨대 n-부틸-2-시아노아크릴레이트), 옥틸 시아노아크릴레이트, 알릴 시아노아크릴레이트, β -메톡시에틸 시아노아크릴레이트 및 그의 조합으로부터 선택된다. 특히 바람직한 시아노아크릴레이트 단량체는 에틸-2-시아노아크릴레이트를 포함한다.
- [0033] 시아노아크릴레이트 성분은 전체 조성물의 약 50 중량% 내지 약 99.98 중량%의 범위, 바람직하게는 약 70 중량% 내지 약 85 중량%의 범위 내의 양으로 조성물에 포함되어야 한다.
- [0034] 고무 강인화 성분은 여러 가능성 중 하나로부터 선택될 수 있다. 하나의 이러한 가능성은 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물이다. 예를 들어, 고무 강인화 성분은 에틸렌 아크릴산 엘라스토머 예컨대 듀폰™으로부터 바맥, 예컨대 바맥 N123 및 바맥 B-124라는 상표명으로 입수 가능한 것들일 수 있다. 바맥 N123 및 바맥 B-124는 듀폰에 의해 에틸렌/아크릴 엘라스토머의 마스터 배치인 것으로 보고된다. 듀폰 물질 바맥 G는 유사한 공중합체이지만, 색을 제공하는 충전제 또는 안정화제를 함유하지 않는다. 바맥 VCS 고무는 기재 고무인 것으로 보이며, 그로부터 바맥 제품 라인의 나머지 구성원들이 배합된다. 바맥 VCS (또한 바맥 MR이라고도 공지되었음)는 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물이며, 이는 일단 형성되면 가공 보조제 예컨대 이형제인 옥타데실 아민, 착물 유기 포스페이트 에스테르 및/또는 스테아르산, 및 항산화제, 예컨대 치환된 디페닐 아민을 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0035] 최근, 듀폰은 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트로부터 제조된 고무로서, 상표명 바맥 VMX 1012 및 VCD 6200을 시장에 내놓은 바 있다. 바맥 VMX 1012 고무는 중합체 백본에 카르복실산을 거의 내지 전혀 보유하지 않는 것으로 생각된다. 바맥 VCS 고무와 마찬가지로, 바맥 VMX 1012 및 VCD 6200 고무는, 상기 언급된 가공 보조제 예컨대 이형제인 옥타데실 아민, 착물 유기 포스페이트 에스테르 및/또는 스테아르산, 및 항산화제, 예컨대 치환된 디페닐 아민을 실질적으로 함유하지 않는다. 이들 바맥 엘라스토머 중합체가 모두 본원에서 유용하다.
- [0036] 하나의 변형에서, 이와 같이 형성된 반응 생성물은 가공 보조제 및 항산화제를 실질적으로 함유하지 않게 된다. 가공 보조제는 이형제 예컨대 옥타데실 아민 (듀폰™에 의해, 약조 노벨(Akzo Nobel)로부터 아민(ARMEEN) 18D라는 상표명으로 상업적으로 입수가능한 것으로 보고되었음), 착물 유기 포스페이트 에스테르 (듀폰에 의해, R.T. 밴더빌트 캅파니, 인크.(R.T. Vanderbilt Co., Inc.)로부터 반프레(VANFRE) VAM이라는 상표명으로 상업적으로 입수가능한 것으로 보고되었음), 스테아르산 및/또는 폴리에틸렌 글리콜 에테르 왁스이다. 항산화제는 치환된 디페닐 아민 (듀폰에 의해, 유니로알 케미칼(Uniroyal Chemical)로부터 나우가드(NAUGARD) 445라는 상표명으로 상업적으로 입수가능한 것으로 보고되었음)이다.
- [0037] 대안적으로, 고무 강인화 성분은 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체이다. 이 대안의 하나의 변형에서, 이와 같이 형성된 이원공중합체는 가공 보조제 및 항산화제를 실질적으로 함유하지 않게 된다. 당연히, 고무 강인화제는 상기 단락의 반응 생성물 및 이 단락의 이원공중합체의 조합일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 다는 가공 보조제 및 항산화제를 실질적으로 함유하지 않게 될 수 있다.
- [0038] 고무 강인화 성분은 약 1.5 중량% 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 특히 바람직하게는 약 8% 내지 약 10%의 농도로 존재하여야 한다.
- [0039] 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은, 바람직하게는 지방족 쇠의 말단부에 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 지방족 화합물이어야 하지만, 지방족 쇠를 따라 펜던트도 또한, 특히 2개 초과 (메트)아크릴레이트 관능기가 존재하는 경우에는 적절하다. 알칸 디- 및 트리-올 디- 및 트리-(메트)아크릴레이트가 각각 이러한 화합물의 몇몇 예이다. 보다 구체적으로, 헥산디올 디메타크릴레이트 및 헥산디올 디아크릴레이트가 바람직하다. 추가로, 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트가 또한 바람직하다.

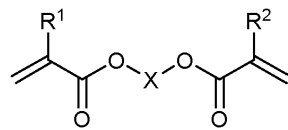
[0040] 예를 들어, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은 하기 화학식을 가질 수 있으며:



[0041]

[0042] 여기서 A는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 임의로 포함할 수 있는 C₄ 내지 C₃₀ 지방족쇄이고, 여기서 상기 쇠는 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기로 임의로 치환되고; 여기서 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C₁ 내지 C₆ 알킬로 이루어진 군으로부터 임의로 선택된다.

[0043] 적합하게는, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 성분은 하기 화학식을 가지며:

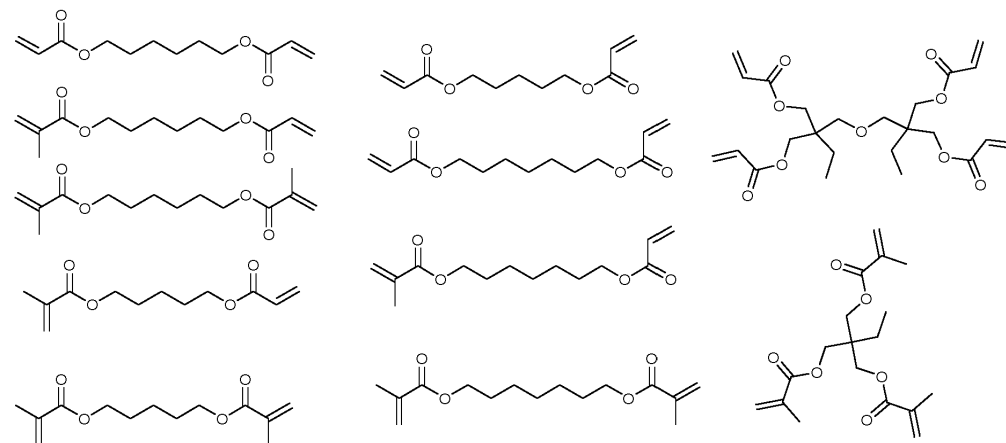


[0044]

[0045] 여기서 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하며, H 또는 Me로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 X는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 임의로 포함할 수 있는 C₄ 내지 C₃₀ 알킬쇄이고, 여기서 상기 쇠는 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기로 임의로 치환된다.

[0046] X는 C₄ 내지 C₃₀ 알킬쇄일 수 있고, 예를 들어 X는 C₄ 알킬쇄 또는 C₅ 알킬쇄 또는 C₆ 알킬쇄 또는 C₇ 알킬쇄 또는 C₈ 알킬쇄 또는 C₉ 알킬쇄 또는 C₁₀ 알킬쇄 또는 C₁₁ 알킬쇄 또는 C₁₂ 알킬쇄일 수 있다.

[0047] 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 성분은 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:



[0048]

[0049] 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 특히 바람직하게는 약 5% 내지 약 10%의 농도로 존재하여야 한다.

[0050] 무수물 성분은 방향족 성분, 예컨대 프탈산 무수물 또는 그의 완전 또는 부분 수소화된 버전이어야 하지만, 다른 무수물도 프탈산 무수물 (또는 그의 완전 또는 부분 수소화된 버전)과 함께 또는 프탈산 무수물 없이 사용될 수 있다.

[0051] 무수물 성분은 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 특히 바람직하게는 약 0.5%의 농도로 존재하여야 한다.

[0052] 내열성 부여제가 또한 첨가될 수 있다. 이러한 작용제 중에는 특정 황-함유 화합물, 예컨대 미국 특허 번호 5,328,944 (Attarwala)에 제시된 바와 같은 술포네이트, 술피네이트, 술페이트 및 술파이트가 포함되며, 이 특

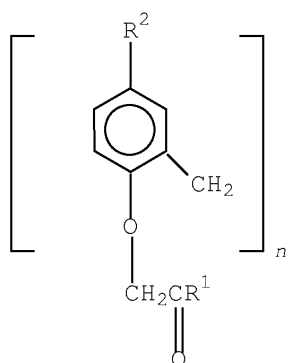
하의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다. 충전제가 또한 첨가될 수 있다. 충전제는 카본 블랙, 실리카 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 안정화시키는 양의 산성 안정화제 및 자유 라디칼 억제제가 추가로 첨가될 수 있다. 증점제 및 열 분해 내성 증진제가 추가로 첨가될 수 있다.

[0053] 예를 들어, 본 발명의 조성물은 내열성 특성을 부여하는 첨가제 예컨대 2-술포벤조산 무수물, 트리에틸렌 글리콜 디(p-톨루엔 술포네이트), 트리플루오로에틸 p-톨루엔 술포네이트, 디메틸 디옥솔렌-4-일메틸 p-톨루엔 술포네이트, p-톨루엔 술포산 무수물, 메탄술포산 무수물, 1,3 프로필렌 술파이트, 디옥사티올렌 디옥시드, 1,8-나프토술포, 술포 1,3-프로판, 술포 1,4-부텐, 알릴 페닐 술포, 4-플루오로페닐 술포, 디벤조티오펜 술포, 비스(4-플루오로페닐) 술포, 에틸 p-톨루엔술포네이트, 트리플루오로메탄술포산 무수물을 임의로 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물에는 촉진제, 예컨대 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 크라운 에테르, 시클로헥스트린, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 히드릭 화합물 및 그의 조합으로부터 선택되는 임의의 1종 이상이 포함될 수 있다.

[0055] 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌은 다수가 공지되어 있으며 특허 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어 미국 특허 번호 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966 및 4,855,461을 참조하며, 이들 특허 각각의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0056] 예를 들어, 칼릭사렌과 관련하여, 하기 구조의 것들이 본원에서 유용하며:

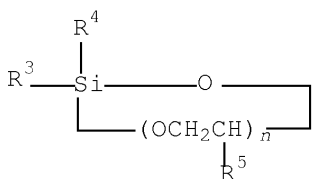


[0057]

[0058] 여기서 R^1 은 알킬, 알콕시, 치환된 알킬 또는 치환된 알콕시이고; R^2 는 H 또는 알킬이고; n은 4, 6 또는 8이다.

[0059] 하나의 특히 바람직한 칼릭사렌은 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌이다.

[0060] 다수의 크라운 에테르가 공지되어 있다. 예를 들어, 본원에서 개별적으로 또는 조합되어, 또는 다른 제1 촉진제와 조합되어 사용될 수 있는 예는



[0061]

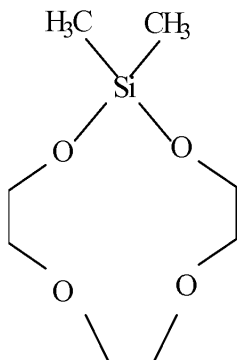
[0062] 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-18-크라운-6, 1,2-비닐벤조-15-크라운-5, 1,2-비닐벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-시클로헥실-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-옥시젠-20-크라운-7을 포함한다. 미국 특허 번호 4,837,260 (Sato)을 참조하며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0063] 실라크라운도 역시 다수가 공지되어 있으며 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어, 전형적인 실라크라운은 하기 구조로 나타낼 수 있으며:

[0064] 여기서 R^3 및 R^4 는 자체가 시아노아크릴레이트 단량체의 중합을 유발하지 않는 유기 기이고, R^5 는 H 또는

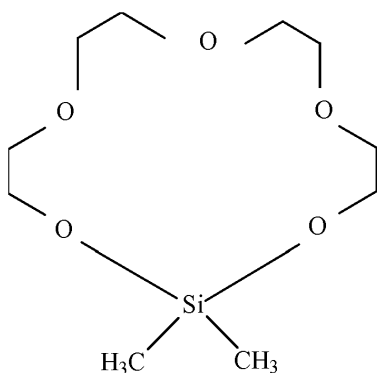
CH₃이고, n은 1 내지 4의 정수이다. 적합한 R³ 및 R⁴ 기의 예는 R 기, 알콕시 기, 예컨대 메톡시 및 아릴옥시 기, 예컨대 페녹시이다. R³ 및 R⁴ 기는 할로젠 또는 다른 치환기를 함유할 수 있으며, 그 예로는 트리플루오로프로필이 있다. 그러나, 염기성 기, 예컨대 아미노, 치환된 아미노 및 알킬아미노는 R⁴ 및 R⁵ 기로서 적합하지 않은 기이다.

[0065] 본 발명의 조성물에 유용한 실라크라운 화합물의 구체적인 예는 하기를 포함한다:



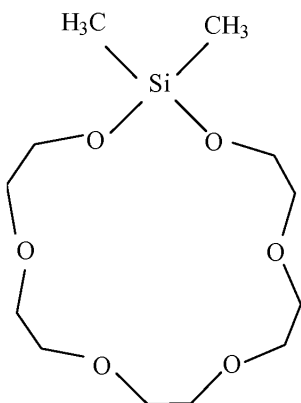
[0066]

[0067] 디메틸실라-11-크라운-4;



[0068]

[0069] 디메틸실라-14-크라운-5;



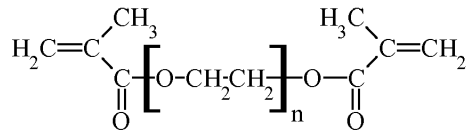
[0070]

[0071] 및 디메틸실라-17-크라운-6.

[0072] 예를 들어 미국 특허 번호 4,906,317 (Liu)을 참조하며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0073] 본 발명과 관련하여 많은 시클로텍스트린이 사용될 수 있다. 예를 들어, 시아노아크릴레이트 중에서 적어도 부분적으로 가용성인 α, β 또는 γ-시클로텍스트린의 히드록실 기 유도체로서 미국 특허 번호 5,312,864 (Wenz)에 기재 및 청구된 것들이 적절한 선택일 것이며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

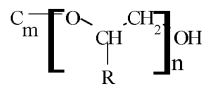
[0074] 예를 들어, 본원에서 사용하기에 적합한 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트는 하기 구조의 것을 포함하며:



[0075]

[0076] 여기서 n은 3 초과이고, 예컨대 3 내지 12의 범위 내에 있고, n은 특히 바람직하게는 9이다. 보다 구체적인 예는 PEG 200 DMA (여기서 n은 약 4임), PEG 400 DMA (여기서 n은 약 9임), PEG 600 DMA (여기서 n은 약 14임), 및 PEG 800 DMA (여기서 n은 약 19임)를 포함하며, 여기서 숫자 (예를 들어, 400)는 2개의 메타크릴레이트 기를 제외한 분자의 글리콜 부분의 그램/몰로 표현된 평균 분자량 (즉, 400 g/mol)을 나타낸다. 특히 바람직한 PEG DMA는 PEG 400 DMA이다.

[0077] 또한, 에톡실화 히드릭 화합물 (또는 사용가능한 에톡실화 지방 알콜)로는, 하기 구조의 것들로부터 선택될 수 있는 것이 적절하며:



[0078]

[0079] 여기서 C_m은 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 쇠일 수 있고, m은 1 내지 30, 예컨대 5 내지 20의 정수이고, n은 2 내지 30, 예컨대 5 내지 15의 정수이고, R은 H 또는 알킬, 예컨대 C₁₋₆ 알킬일 수 있다.

[0080] 상기 구조의 물질의 상업적으로 입수가능한 예는 독일 루트빅샤펜 소재 바스프 에스이(BASF SE)로부터 데히돌(DEHYDOL)이라는 상표명으로 제공되는 것들을 포함한다.

[0081] 사용되는 경우에, 상기 구조에 포함되는 촉진제는 전체 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 중량%의 범위 내의 양으로, 특히 바람직하게는 약 0.4 중량%의 양으로 조성물에 포함되어야 한다.

[0082] 또한, 안정화제 패키지가 시아노아크릴레이트 조성물에서 통상적으로 발견된다. 안정화제 패키지는 1종 이상의 자유 라디칼 안정화제 및 음이온성 안정화제를 포함할 수 있으며, 이들의 정제 및 양은 각각 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어 미국 특허 번호 5,530,037 및 6,607,632를 참조하며, 이들 특허 각각의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0083] 통상적으로 사용되는 자유-라디칼 안정화제는 히드록시놀을 포함하고, 반면 통상적으로 사용되는 음이온성 안정화제는 삼플루오린화붕소, 삼플루오린화붕소-에테레이트, 삼산화황 (및 그의 가수분해 생성물), 이산화황 및 메탄 술폰산을 포함한다.

[0084] 추가의 물리적 특성, 예컨대 개선된 내충격성 (예를 들어, 시트르산), 농후성 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 요변성 (예를 들어 발연 실리카) 및 색을 부여하기 위한 다른 첨가제가 포함될 수 있다.

[0085] 이들 다른 첨가제는 당연히 첨가제의 정제에 따라, 약 0.05 중량% 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 1 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 10 중량%의 양으로 개별적으로 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 보다 구체적으로, 시트르산은 5 내지 500 ppm, 바람직하게는 10 내지 100 ppm의 양으로 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다.

[0086] 또 다른 측면에서, 상기 기재된 바와 같은 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하고, 그 후에 접착제가 고정되도록 하기 위해 충분한 시간 동안 기관을 함께 정합시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법이 제공된다. 많은 적용에 있어서, 기관은 조성물에 의해 약 150초 이내에, 또한 기관에 따라서는 약 30초 정도로 짧게 고정되어야 한다. 추가로, 조성물은 이들이 그 사이에 적용된 기관 상에서 전단 강도, 뿐만 아니라 측부 충격 강도 및 파괴 인성을 발생시켜야 한다.

[0087] 또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물의 반응 생성물이 제공된다.

[0088] 또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 방법은 시아노아크릴레이트 성분, 무수물 성분, 고무 강인화 성분 및 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분을 제공하고, 혼합하여,

시아노아크릴레이트 조성물을 형성하는 것을 포함한다.

- [0089] 본 발명은 하기를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물을 제공한다:
- [0090] (a) 시아노아크릴레이트 성분,
- [0091] (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제,
- [0092] (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및
- [0093] (d) 무수물 성분.
- [0094] 본 발명의 조성물은 강철 기관을 접합시키는데 특히 적합하다.
- [0095] 한 실시양태에서, 시아노아크릴레이트 성분은 전체 조성물의 약 70 중량% 내지 전체 조성물의 약 98 중량%의 양으로 존재하는 에틸-2-시아노아크릴레이트를 포함하고, 예를 들어 에틸-2-시아노아크릴레이트는 전체 조성물의 약 85 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0096] 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은 1,6-헥산디올 디아크릴레이트일 수 있으며, 전체 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물은 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0097] 무수물 성분은 테트라히드로프탈산 무수물일 수 있으며, 전체 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0098] 조성물은 안정화제 예컨대 이산화황 및 메탄술폰산을 추가로 포함할 수 있다.
- [0099] 한 실시양태에서, 시아노아크릴레이트 성분은 에틸-2-시아노아크릴레이트이고, 무수물 성분은 테트라히드로프탈산 무수물이며, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은 1,6-헥산디올 디아크릴레이트이다.
- [0100] 한 실시양태에서, 전체 조성물을 기준으로 하여, 시아노아크릴레이트 성분은 약 80 중량% 내지 약 90 중량%의 양으로 존재하고, 고무 강인화제는 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 존재하며, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 포함하는 성분은 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재하며, 무수물 성분은 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다.
- [0101] 추가 실시양태에서, 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물은 내열성을 부여하기 위한 첨가제를 추가로 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물은 황 함유 화합물 예컨대 에틸렌 술파이트 또는 나프토술포를 추가로 포함할 수 있다.
- [0102] 내열성을 부여하기 위한 첨가제는 예를 들어 전체 조성물의 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 예를 들어 상기 첨가제는 전체 조성물의 약 1 중량% 또는 약 2 중량%로 존재할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 조성물은 나프토술포를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 에틸렌 술파이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 1종 이상의 내열성 부여 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어 조성물은 에틸렌 술파이트 및 나프토술포를 포함할 수 있다.
- [0104] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 증진된 열적 성능을 제시한다. 유리하게는, 각각 강철로부터 구성된 2개의 기관 사이의 본 발명의 조성물은 실온에서 경화되었을 때, 약 3주의 시간 기간 동안 약 120℃의 온도에 노출된 후에 그의 초기 인장 강도의 약 40%를 초과하여 유지한다.
- [0105] 추가적으로, 각각 강철로부터 구성된 2개의 기관 사이의 본 발명의 조성물은 실온에서 경화되었을 때, 약 3주의 시간 기간 동안 약 98%의 상대 습도에서 약 40℃의 온도에 노출된 후에 유리하게는 그의 초기 인장 강도의 약 70%를 초과하여 유지한다.
- [0106] 예를 들어, 각각 강철로부터 구성된 2개의 기관 사이의 본 발명의 조성물은 실온에서 경화되었을 때, 약 3주의 시간 기간 동안 약 98%의 상대 습도에서 약 40℃의 온도에 노출된 후에 유리하게는 그의 초기 인장 강도의 약 75%를 초과하여 유지한다.
- [0107] 본 발명은 하기를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물로서:
- [0108] (a) 시아노아크릴레이트 성분,

- [0109] (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제,
- [0110] (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및
- [0111] (d) 무수물 성분;
- [0112] 여기서 각각 강철로부터 구성된 2개의 기관 사이에서 실온에서 경화되었을 때, 약 98%의 상대 습도에서 약 40℃의 온도에 노출된 후에 그의 초기 인장 강도의 약 75%를 초과하여 유지하고, 약 3주의 시간 기간 동안 약 120℃의 온도에 노출된 후에 그의 초기 인장 강도의 약 40%를 초과하여 유지하는
- [0113] 시아노아크릴레이트 조성물을 제공한다.
- [0114] 증진된 열적 및 가습 노화 성능을 갖는 시아노아크릴레이트 조성물을 제공하는 것은 접착제 산업에서 오랜 과제였다. 본 발명의 조성물은 이러한 요구에 대한 해결책을 제공한다.
- [0115] 본 발명은 하기를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법을 제공한다:
- [0116] (a) 시아노아크릴레이트 성분,
- [0117] (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제,
- [0118] (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 및
- [0119] (d) 무수물 성분.
- [0120] 적합하게는, 기관 중 적어도 1개는 강철로부터 구성된다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물에 의해 경화되었을 때 2개의 기관 사이에 형성된 접합은, 예를 들어, 심지어 고습 조건, 예컨대 98% 상대 습도에서도 승온, 즉 실온 초과에 온도에 노출된 후에 탁월한 열적 노화 성능을 나타낸다.
- [0121] 본 발명의 이들 측면은 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이다.
- [0122] 실시예
- [0123] 시아노아크릴레이트 접착제 조성물의 열 및 가습 노화에 대한 헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA) 및 다양한 첨가제의 영향을 다루었다.
- [0124] HDDA는 5-10%의 수준으로 첨가되었고, 테트라히드로프탈산 무수물 (THPA)은 가습 노화가 개선될 수 있는지를 확인하기 위해 첨가되었다.
- [0125] 표 1의 다양한 배합물에 대해 고정 시간 연구를 수행하였다. 나프토솔톤 및 에틸렌 술파이트의 첨가는 고정 시간의 약간의 지연을 유발하였고 (표 1, 배합물 2), 반면 모든 다른 배합물은 증가의 또는 보다 급속한 고정 시간을 제시하였다.

HDDA (wt%)가 함유된 CA 조성물							
배합물	1	2	3	4	5	6	7
에틸 CA, 안정화제, 고무 강인화제	100	98	97.5	93	90.5	88	90
에틸렌 술파이트	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
나프토술포	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
테트라히드로프탈산 무수물	-	-	0.5	-	-	-	0.5
HDDA	-	-	-	5.0	7.5	10.0	7.5
초기 값 (경화: 24 HR, RT, MPa)							
GBMS	29.9	27.4	29.2	27.5	24	25.4	24.6
알루미늄	17	18.1	16.8	16.4	16.8	16.6	16.2
폴리카르보네이트	7.4	13.9	11	9.3	7.5	10	8.7
고정 (초)							
알루미늄	30-45	45-60	30-45	15-20	10-15	20-30	30-45
100°C (MPa)							
100°C GBMS 3주	8.7	11.4	11.1	19.1	17.1	19.0	18.1
유지 %	29	42	38	69	71	75	74
100°C GBMS 6주	8.0	12.1	11.3	14.9	12.3	11.8	19.2
유지 %	27	44	39	54	51	46	78
100°C GBMS 12주	6.7	10.9	11.1	11.2	11.3	11.4	16.2
유지 %	22	40	38	41	47	45	66
120°C (MPa)							
120°C GBMS 3주	5.5	13.2	12.6	12.0	14.1	10.8	10.7
유지 %	18	48	43	44	59	43	43
120°C GBMS 6주	3.5	11.2	11.5	10.6	9.4	8.5	11.3
유지 %	12	41	39	39	39	33	46
120°C GBMS 12주	0.5	6.4	5.5	6.1	3.9	5.8	4.2
유지 %	2	23	19	22	16	23	17
40°C/98% RH (MPa)							
40°C/98%RH GBMS 3주	9.9	9.5	15.9	8	8.1	8.5	18.9
유지 %	33	35	54	29	34	33	77
40°C/98%RH GBMS 6주	10.0	8.3	12.3	8.5	9.4	10.5	18.0
유지 %	33	30	42	31	39	41	73
40°C/98%RH GBMS 12주	10.2	8.5	8.1	7.1	7.6	7.7	14.8
유지 %	34	31	28	26	32	30	60

[0126]

배합물 1은 하기를 포함하는 표준 가요성 CA 배합물이었다:

[0127]

[0128]

에틸-2-시아노아크릴레이트, (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제, 및 안정화제. 상기 배합물 1에 사용된 고무 작용제는 바맥 VCS 5500이라는 상표명으로 제공되는 것이었다. 상기 배합물 1에 사용된 안정화제는 메탄 술포산 및 SO₂의 조합이었다.

[0129]

배합물 2 내지 7은 제공된 중량 퍼센트의 배합물 1과 함께 추가의 첨가제를 또한 포함하였다.

[0130]

도 1은 GBMS, 알루미늄 및 폴리카르보네이트 상의 다양한 CA 배합물에 대한 초기 인장 강도를 제시한다.

[0131]

인장 강도는 랩 전단 시편을 사용하여 접착제의 전단 강도의 결정을 위한 헨켈 STM 700에 따라 결정하였다.

[0132]

초기 인장 강도는 일반적으로 대조군 샘플 (배합물 1)에 대한 것과 유사하였다. 에틸렌 술파이트 및 나프토술포의 첨가는 개선된 폴리카르보네이트 접합을 유도하였고, 반면 보다 높은 수준의 HDDA는 GBMS 상에서의 초기 인장 강도의 약간의 하락을 유도하였다.

[0133]

도 2는 100°C에서 노화된 GBMS 상의 다양한 시아노아크릴레이트 배합물에 대한 인장 강도를 제시한다.

[0134]

에틸렌 술파이트 및 나프토술포를 첨가한 것의 이익은 분명하였다. 첨가제의 부재 시에 대조군 샘플인 배합물 1은 12주 후에 그의 초기 인장 강도의 약 22%를 유지하였고, 반면 에틸렌 술파이트 및 나프토술포의 조합을 포함하는 배합물 (배합물 2 및 3)은 12주 후에 그의 초기 인장 강도의 약 40%를 유지하였다.

- [0135] 5% HDDA의 첨가 (배합물 4)는 1000시간 후에 약 55%의 탁월한 유지를 제시하였지만, 이러한 유지는 12주 후에 다시 대략 40%로 떨어졌고; 따라서 배합물 2 및 3에 대해 달성되는 것과 유사한 인장 강도 유지를 달성하였다.
- [0136] 7.5% HDDA, THPA, 에틸렌 술파이트 및 나프토술통을 포함하는 배합물 7의 인장 강도는 100℃에서 노화된 GBMS 상에서 결정되었을 때 특히 높았다.
- [0137] 도 3은 3, 6 또는 12주의 기간 동안 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상에서 평가되었을 때 배합물 1 내지 7에 대한 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- [0138] 1000시간 (6주) 후에 배합물 7은 그의 원래 인장 강도의 대략 75%를 유지하였고, 인상적으로 2000시간 (12주) 후에 배합물은 그의 원래 인장 강도의 대략 65%를 유지하였다.
- [0139] 도 4는 120℃에서 노화된 GBMS 상의 다양한 시아노아크릴레이트 배합물에 대한 인장 강도를 제시한다.
- [0140] 도 5는 3, 6 또는 12주의 기간 동안 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상에서 평가되었을 때 배합물 1 내지 7에 대한 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.
- [0141] 각각의 배합물 2 내지 7은 1000시간 후에 초기 인장 강도의 대략 40%를 유지하였고, 2000시간 후에 초기 인장 강도의 대략 20%를 유지하였다. 이와 달리, 어떠한 첨가제도 포함하지 않는 배합물 1은 1000시간 후에 초기 인장 강도의 12%를 유지하였고, 2000시간 후에 단지 2%의 인장 강도를 유지하였다.
- [0142] 유리하게도, 배합물 2 내지 7에 존재하는 첨가제는 상기 첨가제가 부재하는 상응하는 시아노아크릴레이트 배합물과 비교하여 초기 인장 강도의 유지 백분율을 유의하게 개선시켰다.
- [0143] 배합물 1 내지 7을 또한 가습 노화 후에 평가하였다. 각 배합물에 대한 인장 강도를 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 기관 상에서 결정하였다. 가습 조건에서의 열 노화 후의 인장 강도 평가 결과가 도 6에 제시되어 있다.
- [0144] 둘 다 테트라히드로프탈산 무수물 (THPA)을 함유하는 배합물 3 및 7은 500시간 후에 우수한 강도 유지를 제시하였다. 그 후에 배합물 3 (THPA를 단독으로 함유하는 배합물)의 인장 강도는 배합물 7의 인장 강도와 비교하여 유의하게 떨어졌다.
- [0145] 7.5% 헥산디올 디아크릴레이트를 포함하는 배합물 5는 GBMS 기관 상에서 98% 상대 습도에서 40℃에서 500시간의 열 노화 후에 초기 인장 강도의 34%를 유지하였다. 초기 인장 강도는 2000시간 후에도 실질적으로 이러한 수준에서 유지되었다.
- [0146] 도 7은 GBMS 기관 상에서 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 각각의 배합물 1 내지 7에 대해 유지된 초기 인장 강도의 백분율을 제시한다.
- [0147] 배합물 7은 1000시간 후에 대략 75%의 초기 인장 강도 유지를 나타냈고, 2000시간 후에 대략 60%의 초기 인장 강도 유지를 나타냈다.
- [0148] 테트라히드로프탈산 무수물 (THPA) 및 헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA)의 조합은, 이들 첨가제를 둘 다가 아닌, 하나를 포함하는 배합물 3 또는 5에 대한 것보다 이들 첨가제를 둘 다 포함하는 배합물 7에 대해서 인장 강도 유지가 실질적으로 더 높았으므로, 시아노아크릴레이트 조성물에 첨가제로서 포함되는 경우에 상승작용적 효과를 갖는 것으로 보인다.
- [0149] 유리하게도, 배합물 7은 2000시간 후에 그의 초기 인장 강도의 대략 60%를 유지하였다. 이러한 수준의 초기 인장 강도 유지는 동일한 기간 동안 THPA 및 HDDA가 둘 다 부재하는 임의의 배합물에 대한 것보다 상당히 더 높았다. 실제로, 이러한 수준의 유지는 동일한 조건 하에 시험되었을 때 배합물 1 내지 6에 대해 달성되는 값의 대략 2배였다.
- [0150] HDDA 및 THPA를 포함하는 시아노아크릴레이트 배합물로 달성되는 가습 노화를 조사하기 위한 추가의 연구를 이어서 수행하였다 (표 2 참조).
- [0151] 다양한 수준의 HDDA의 영향을 검사하는 것에 추가하여, THPA, 에틸렌 술파이트 및 나프토술통의 수준을 달리 하여 다수의 배합물을 제조하였다.

표 2 - HDDA (wt%)가 함유된 CA 조성물							
배합물	8	9	10	11	12	13	14
에틸 CA, 안정화제 및 고무 강인화제	100.0	92.0	91.0	91.0	92.5	90.0	87.5
에틸렌 술파이트	-	-	1.0	-	1.0	1.0	1.0
나프토술포	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
테트라히드로프탈산 무수물	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,6-헥산디올 디아크릴레이트	-	7.5	7.5	7.5	5.0	7.5	10.0
초기 값							
GBMS	23.7	25.4	21.4	22.7	22.1	22.8	21.5
스테인리스강	13.1	9.9	9.5	10.9	11.0	13.1	11.0
3주 40°C/98% RH							
GBMS	9.3	19.6	20.6	17.3	19.8	19.2	19.0
유지 %	39	77	96	76	90	84	88
6주 40°C/98% RH							
GBMS	9.1	19.3	16.0	19.4	19.6	17.2	19.2
유지 %	38	76	75	85	89	75	89
스테인리스강	2.0	11.2	9.2	9.5	10.6	10.1	11.0
유지 %	15	113	97	87	96	77	100
12주 40°C/98% RH							
GBMS	10.2	22.1	16	19.8	15.5	17.1	19.7
유지 %	43	87	75	87	70	75	92
스테인리스강	2.8	9	9.9	9.8	6.5	9.6	11
유지 %	21	91	104	90	59	73	100
2주 @ 65°C/9% RH							
GBMS	7.7	20.9	9.3	19.7	12.6	13.4	17.6
유지 %	32	82	43	87	57	59	82
6주 @ 65°C/95% RH							
GBMS	7.1	15.8	4.9	18.9	3.5	4.3	6.8
유지 %	30	62	23	83	16	19	32

[0152]

[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

[0157]

[0158]

[0159]

[0160]

[0161]

[0162]

[0163]

배합물 9 내지 14는 제공된 중량 퍼센트의 배합물 8과 함께 추가의 첨가제를 또한 포함하였다.

GBMS 및 스테인리스강 (SS) 상의 각 배합물의 초기 인장 강도를 연구하였다.

표 1 및 표 2의 상응하는 배합물 사이에 약간의 변형이 관찰되었지만, 통상의 기술자라면 이러한 변형이 예를 들어 실험실 조건, 접착제의 수명 및 사용된 시편에서의 약간의 변형에 기인한 것임을 인지할 것이다.

일반적으로, 각 배합물에 대한 초기 인장 강도는 상이한 강철 기관에 있어서 유의하게 달라지지 않았다 (도 8 참조).

도 9는 98% 상대 습도에서 40°C에서의 열 노화 후에 GBMS 및 스테인리스강 상의 배합물 8-14에 대한 초기 인장 강도의 유지 백분율을 제시한다.

바람직하게도, GBMS 뿐만 아니라 스테인리스강 기관 상에서 탁월한 가습 노화가 관찰되었다. 배합물 9-14는 GBMS 상에서 98% 상대 습도에서 40°C에서의 1000시간 후에, 초기 인장 강도의 약 40%를 유지한 배합물 8과 비교하여 그의 초기 강도의 약 80%를 유지하였다.

스테인리스강 기관의 경우에, 초기 인장 강도의 유지 백분율은 훨씬 더 우수하였으며, 여기서 배합물 9-14에 대한 유지 백분율은 98% 상대 습도에서 40°C에서의 1000시간 후에, 동일한 열 및 습도 노출 후에 초기 인장 강도 값의 약 17%를 유지한 대조군 샘플인 배합물 8과 비교하여 그의 초기 값의 75-115%의 범위에 있었다.

배합물을 GBMS 상에서 95%의 상대 습도에서 65°C에서의 열 노화 후에 초기 인장 강도의 유지 백분율에 대해 시험하였다 (도 10 참조). 대조군 배합물 8은 1000시간 후에 그의 초기 인장 강도의 약 30%를 유지하였다.

배합물 9 및 11은 탁월한 내구성을 나타냈다. 7.5% HDDA 및 0.5% THPA를 포함하는 배합물 9는 1000시간 후에 그의 초기 인장 강도의 대략 60%를 유지하였고, 반면 1% 나프토술포를 추가로 포함하는 배합물 11은 1000시간 후에 그의 초기 인장 강도 값의 대략 85%를 유지하였다.

에틸렌 술파이트를 포함하는 배합물에 대한 초기 인장 강도의 유지는 HDDA 및 THPA를 포함하나, 에틸렌 술파이트는 부재하는 배합물에 대한 것보다 유의하게 더 낮았다. 따라서, 에틸렌 술파이트의 첨가는 GBMS 기관 상에서 95% 상대 습도에서 65°C에서의 열 노화 후에 시험되었을 때 가습 노화 결과에 유해한 영향을 미쳤다.

유리하게도, GBMS 상의 HDDA 및 THPA를 포함하는 시아노아크릴레이트 배합물에 대해 탁월한 가습 노화가 관찰되었다. 나프토술포의 첨가는 가습 열 노화 후에 관찰된 초기 인장 강도의 백분율 유지를 추가로 개선시켰다.

에틸렌 숄파이트의 첨가가 95% 상대 습도에서 65℃에서의 열 노화가 수행되었을 때 유해한 것으로 입증되었지만, 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화가 수행되었을 때는 그렇지 않았는데, 여기서 GBMS 및 스테인리스강 기판 상에서 관찰된 초기 인장 강도의 유지 백분율은 1000시간 후에 약 80% 내지 약 100% 초과 범위 내에 있었다.

[0164] 배합물 9는 첨가제로서 THPA 및 HDDA를 포함하였고, 상기 첨가제의 결과로서 가습 열 노화 후에 초기 인장 강도 유지의 백분율이 분명하였다. 대조군 샘플과 비교하여, 배합물 9는 3주에 걸쳐 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 기판에 대해 관찰된 초기 인장 강도 유지가 대략 2배였다. 이러한 경향은 또한 6 및 12주 동안의 열 노화 후에도 관찰되었다.

[0165] 스테인리스강 기판 상의 배합물 9에 대해 관찰된 초기 인장 강도의 백분율은 훨씬 더 현저하였는데, 초기 강도가 실질적으로 유지되었으며, 스테인리스강 기판에 대해 6주에 걸쳐 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에는 심지어 인장 강도의 증가가 관찰되었다.

[0166] 따라서, (a) 시아노아크릴레이트 성분, (b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화 성분, (c) 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분, 예컨대 HDDA, 및 (d) 무수물 성분, 예컨대 THPA를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물은, 각각 강철로부터 구성된 2개의 기판 사이에서 실온에서 경화되었을 때, 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 탁월한 초기 인장 강도 유지를 나타냈다. 상기 조성물은 유리하게도 약 3주의 시간 기간 동안 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 초기 인장 강도를 약 75%를 초과하여 유지하였다. 추가적으로, 상기 조성물은 약 3주의 시간 기간 동안 약 120℃의 온도에 노출된 후에 초기 인장 강도의 약 40%를 초과하여 유지하였다.

[0167] 내열성 부여 첨가제를 포함하는 조성물의 초기 인장 강도 및 열적 성능이 표 3에 제시되어 있다.

표 3							
	15	16	17	18	19	20	21
에틸 CA	77.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9
BF ₃ 의 원액	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
바맥 VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
테트라히드로 프탈산 무수물	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
1,3-프로필렌 숄파이트	-	1.0	-	-	-	-	-
1,8-나프토숄톤	-	-	1.0	-	-	-	-
숄톤 1,3-프로판	-	-	-	1.0	-	-	-
테트라플루오로이소프탈로니트릴	-	-	-	-	1.0	-	-
펜타플루오로벤조니트릴	-	-	-	-	-	1.0	-
펜타플루오로니트로벤젠	-	-	-	-	-	-	1.0
초기 인장 (GBMS) 24hr @RT							
GBMS 1주 RT 경화	18.4	16.9	20.4	15.8	17.9	18.8	17.8
노화 @ 100℃							
3주	27.2	25.1	24.8	27.5	27.7	25.9	24.3
6주	26.5	26.8	26.5	28.2	28.5	26.2	22.9
노화 @ 120℃							
3주	11.7	23.7	22.4	21.7	26.4	24.7	22.0
6주	5.7	15.0	15.4	10.9	21.9	17.9	11.0

[0168]

[0169] 배합물 16 내지 21에 대해 측정된 열적 성능은 3주 동안 120℃에서 GBMS 기판 상의 상기 배합물의 열 노화 후에 특히 우수하였다. 게다가, 1.0 중량% 테트라플루오로이소프탈로니트릴을 포함하는 배합물 19는 6주 동안 120℃에서의 열 노화 후에 대략 22 MPa의 인장 강도를 보이면서, 탁월한 열적 성능을 나타냈다.

[0170] 추가의 시아노아크릴레이트 조성물이 표 4에 제공된다.

표 4					
	22	23	24	25	26
에틸 CA	80.0	79.0	59.0	39.0	-
알릴 CA	-	-	20.0	40.0	81.1
BF ₃ (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
바맥 VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
테트라히드로 프탈산 무수물	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
테트라플루오로이소프탈로니트릴	-	1.0	1.0	1.0	1.0
초기 값					
GBMS 1주 RT 경화	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100°C					
3주	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6주	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120°C					
3주	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6주	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
150°C					
3주	-	3.6	6.7	12.1	8.7
6주	-	5.4	7.9	12.1	9.4
180°C					
3주	-	3.5	4.8	12.8	11.2
6주	-	3.1	4.1	8.9	13.3

[0171]

[0172] 배합물 22 및 23은 실온에서 1주 동안 경화 후에 GBMS 기관 상에서 측정되었을 때 최대 초기 인장 강도를 갖는 것으로 입증되었다.

[0173] 배합물 22와 배합물 23의 성능을 비교하면 본 발명의 조성물에 내열성 부여제인 테트라플루오로이소프탈로니트릴을 혼입시킨 것의 이익이 입증되었다.

[0174] 알릴 CA를 포함하는 배합물 24 및 25는 또한 3 및 6주 동안 둘 다에서 100°C에서의 열 노화 후에 인장 강도의 증가가 관찰되면서 효과적인 것으로 입증되었다.

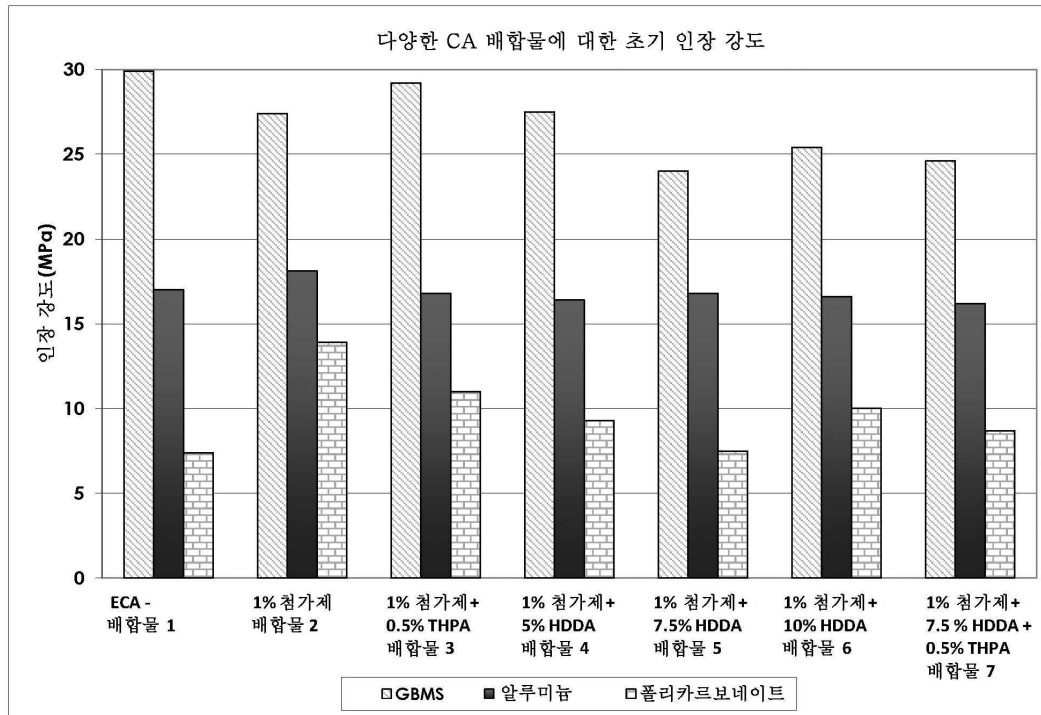
[0175] 시아노아크릴레이트 성분로서 알릴 CA를 포함하는 배합물 26은 1주 동안 실온에서 경화 후에 GBMS 기관 상에서 대략 16 MPa의 초기 인장 강도를 가졌다. 인장 강도는 3 및 6주 동안 둘 다에서 100°C에서의 열 노화 후에 개선되었다. 추가로, 상기 배합물에 대한 인장 강도는 3주 동안 120°C에서의 열 노화 후에 대략 23 MPa이었다.

[0176] 단어 "포함한다/포함하는" 및 단어 "갖는/포함한"은 본원에서 본 발명과 관련하여 사용되는 경우에 언급된 특색, 정수, 단계 또는 성분의 존재를 명시하는데 사용되지만, 하나 이상의 다른 특색, 정수, 단계, 성분 또는 그의 군의 존재 또는 첨가를 배제하는 것은 아니다.

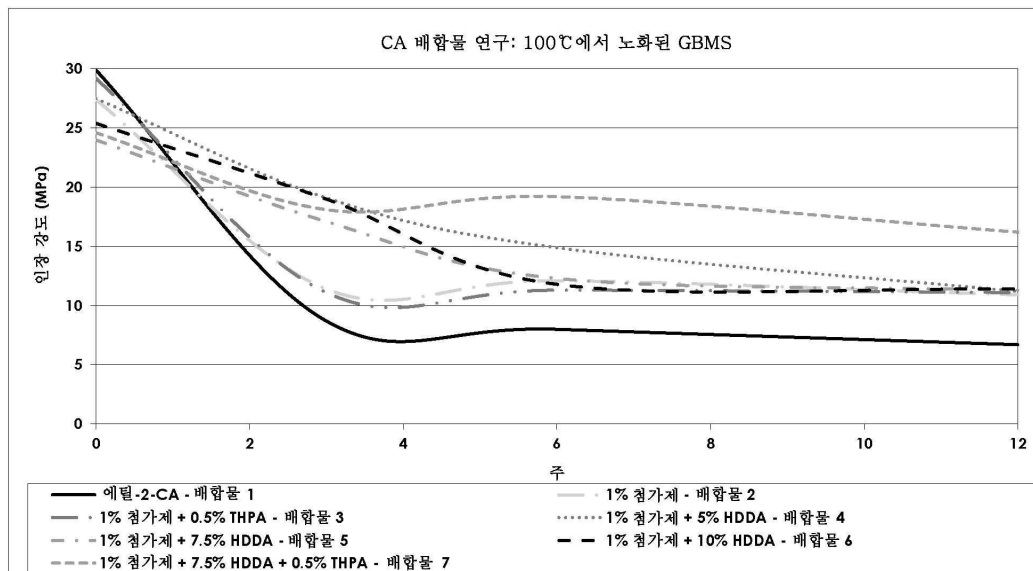
[0177] 명확성을 위해, 개별 실시양태의 문맥에 기재된 본 발명의 특정 특색은 또한 단일 실시양태로 조합되어 제공될 수 있는 것으로 인지된다. 반대로, 간결성을 위해, 단일 실시양태의 문맥에 기재된 본 발명의 다양한 특색은 또한 개별적으로 또는 임의의 적합한 하위-조합으로 제공될 수 있다.

도면

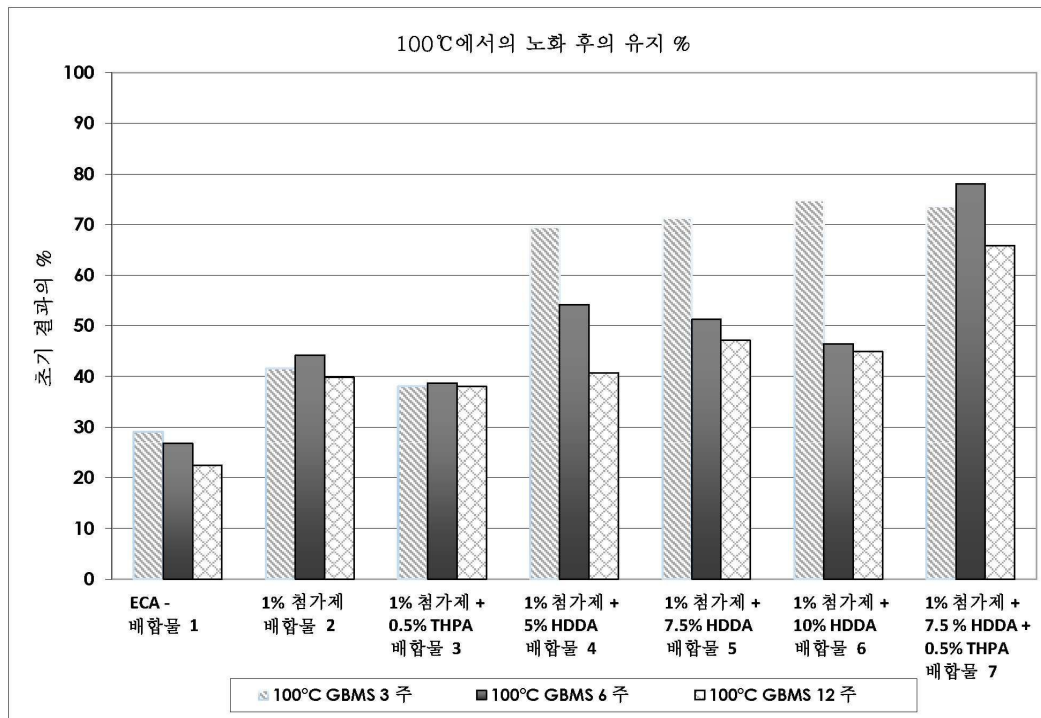
도면1



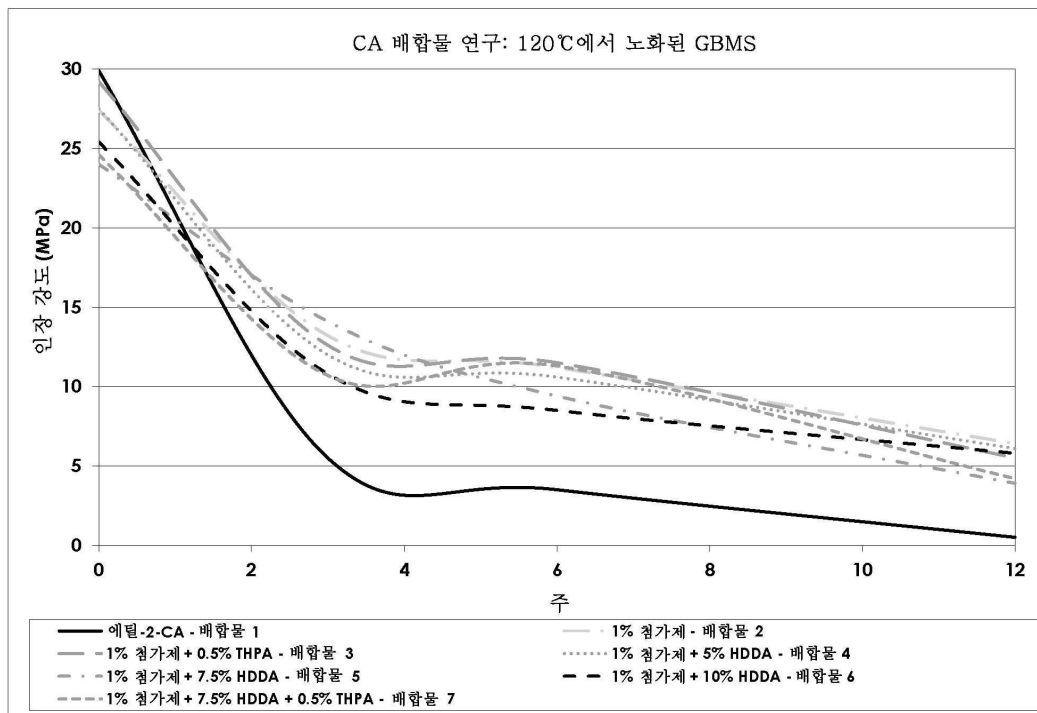
도면2



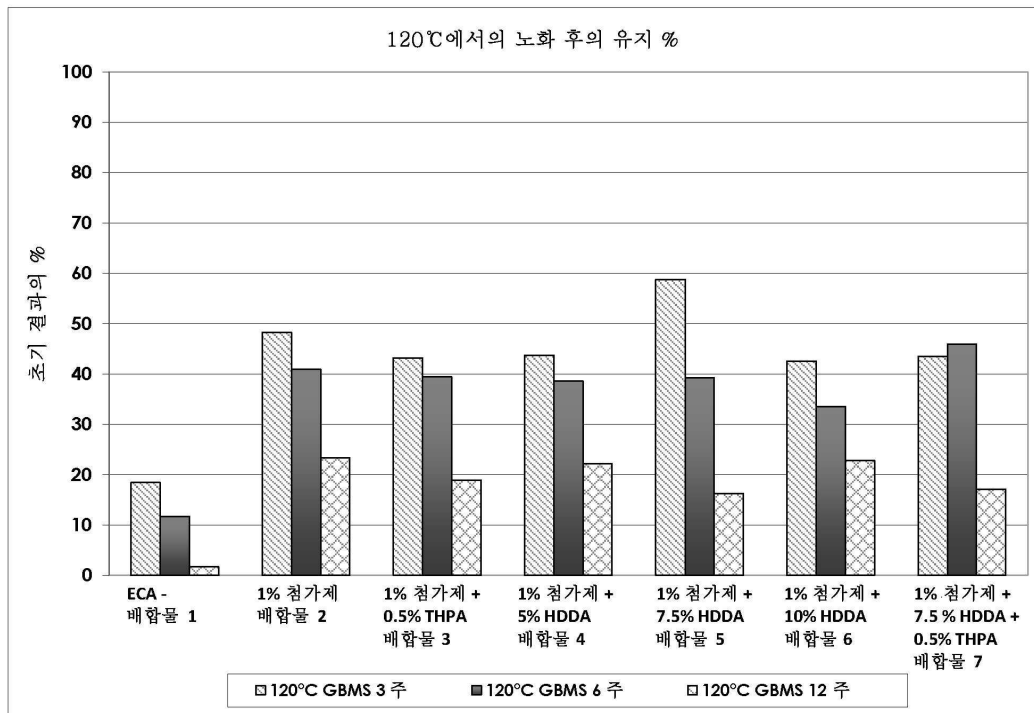
도면3



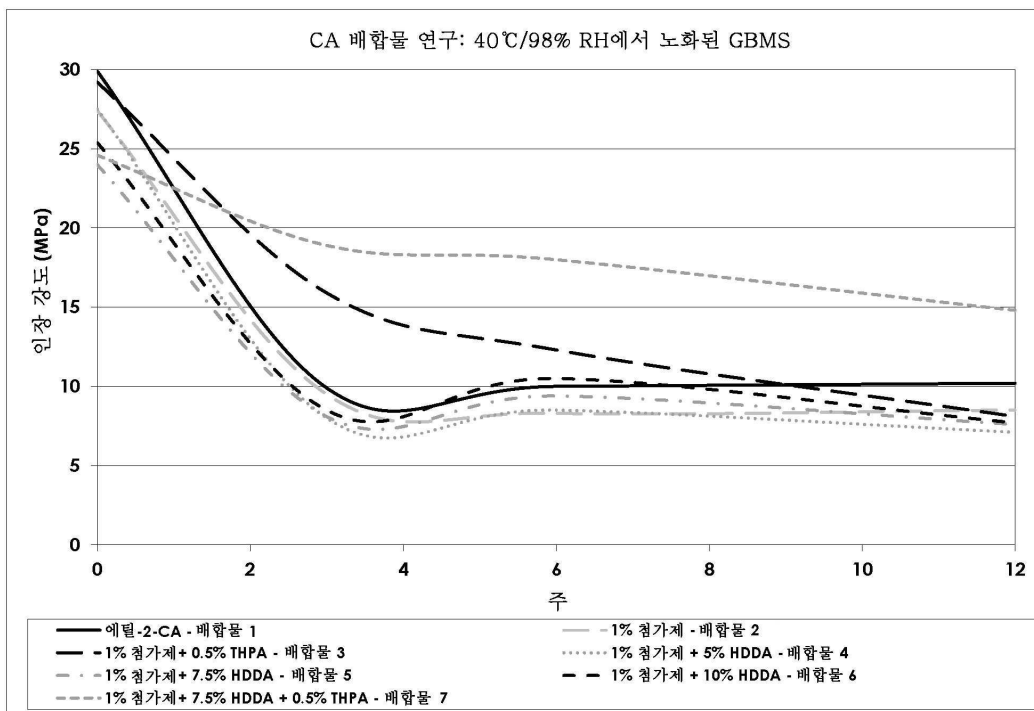
도면4



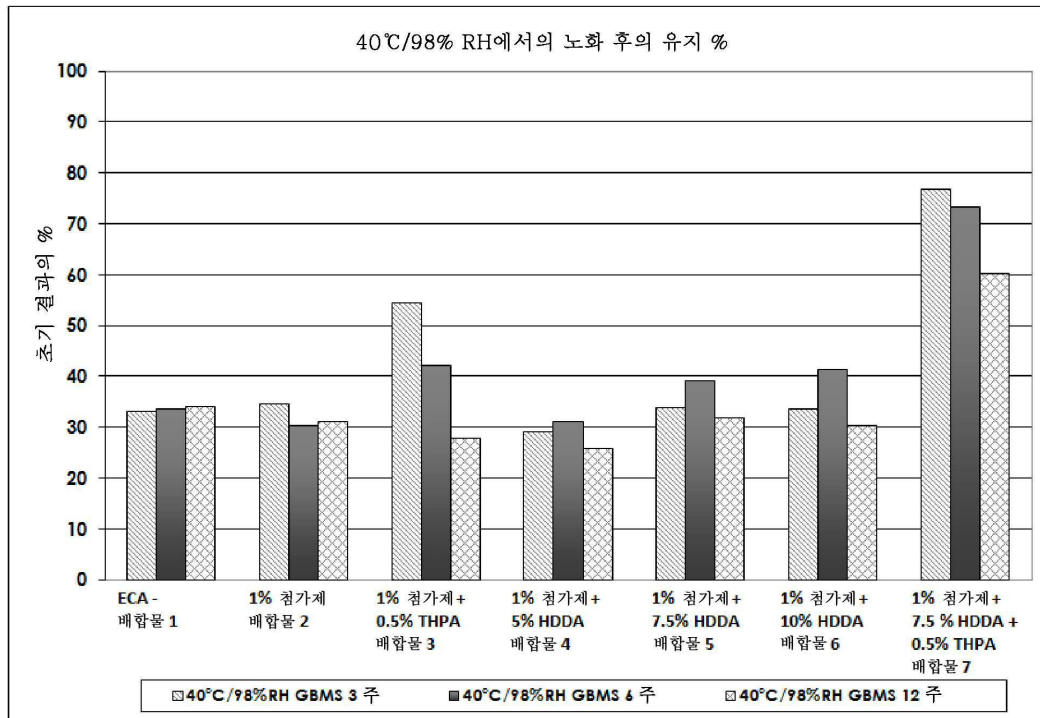
도면5



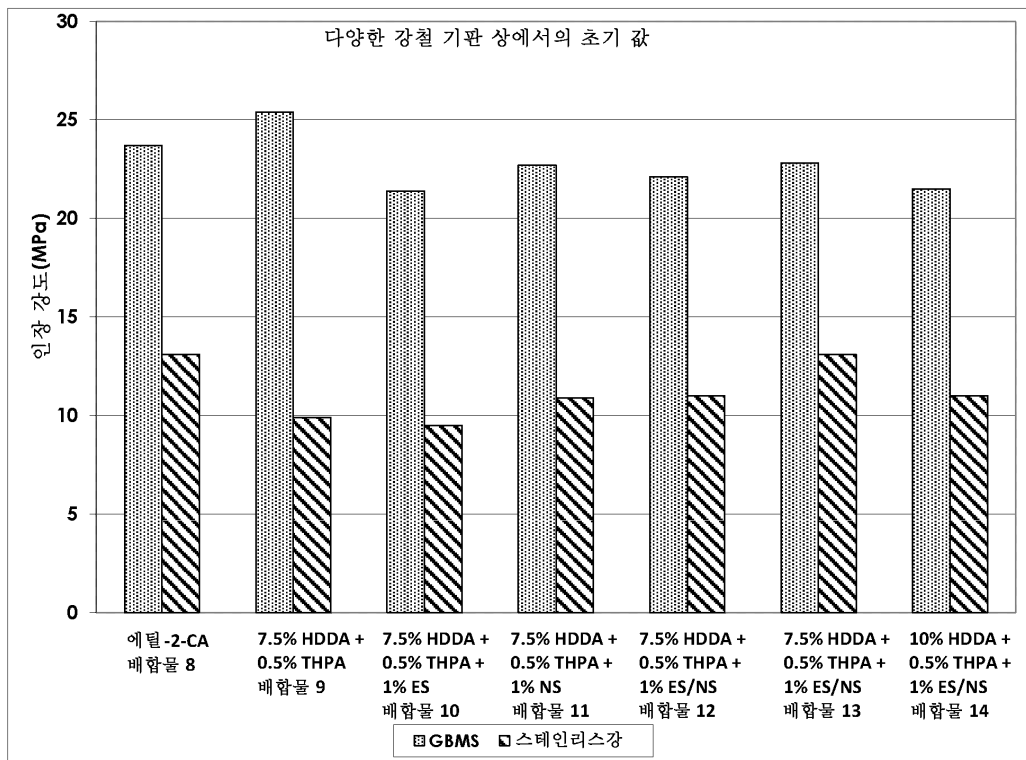
도면6



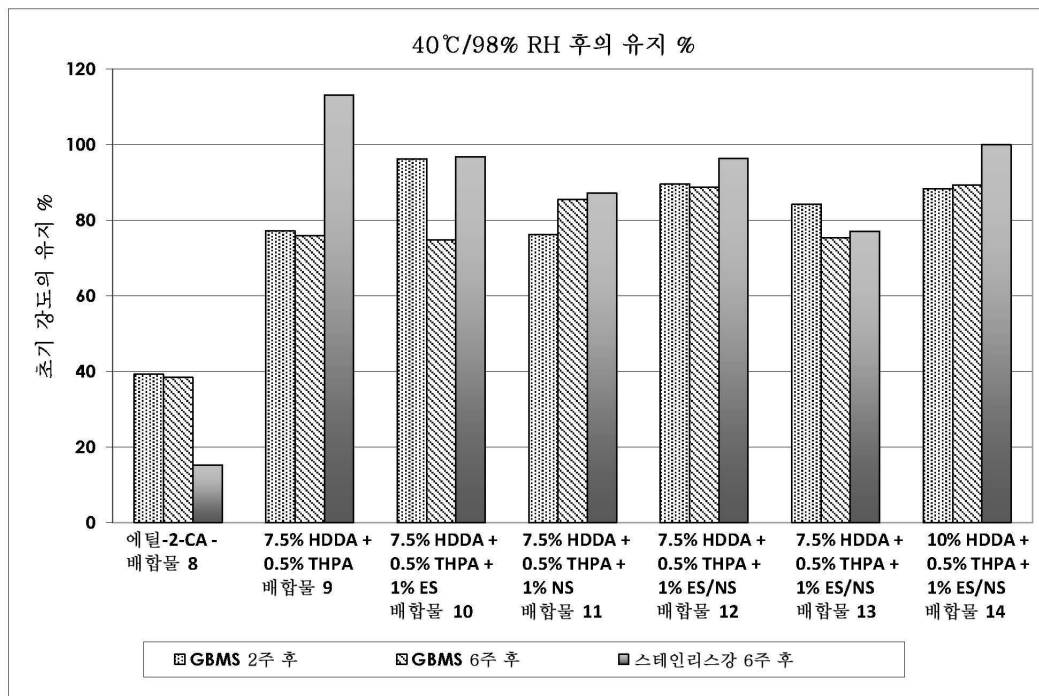
도면7



도면8



도면9



도면10

