



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0131402
 (43) 공개일자 2013년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) *C08G 59/18* (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7018858
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월05일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년07월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/063254
 (87) 국제공개번호 WO 2012/087546
 국제공개일자 2012년06월28일
 (30) 우선권주장
 10196904.6 2010년12월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
 비버, 피에르 알
 독일 데-41453 노이쓰 카를-슐츠-스트라쎄 1
 피브 지그프리드 알
 독일 데-41453 노이쓰 카를-슐츠-스트라쎄 1
 (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 경화성 접착제 조성물

(57) 요 약

이 발명은, 제1 부분 및 제2 부분을 포함하는 경화성 접착제 조성물에 관한 것이며, 경화성 접착제 조성물은, 적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리을 화합물과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물의 형태로, 제1 부분에서 적어도 하나의 에폭시 수지 및 제2 부분에서 적어도 하나의 경화제를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

제1 부분 및 제2 부분을 포함하는 경화성 접착제 조성물로서:

적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리올 화합물과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물의 형태로, 제1 부분에서 적어도 하나의 에폭시 수지 및 제2 부분에서 적어도 하나의 경화제를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리올 화합물은, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리(메트)아크릴레이트 단일중합체 및 공중합체, 스티렌과 부타디엔의 공중합체, 아크릴 니트릴, 폴리우레탄 폴리올, 폴리우레아 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 재생 가능한 소스로부터의 폴리올 또는 그들의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1차 아민 및 2차 아민은, 지방족, 지환족 또는 방향족 아민 또는 그 조합, 폴리에테르아민, 폴리아미도아민, 폴리아미드, 만니히(Mannich) 염기 또는 그 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 티올은, 지방족, 지환족, 방향족 티올 또는 그 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물은, 100 내지 100,000g/mol의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 화합물은, 적어도 5개의 테트라메틸렌 옥사이드 단위들의 연속 서열을 갖는 폴리-THF인 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물에서의 폴리-THF의 질량 함량은, 적어도 20wt.-%인 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올 화합물은 25°C에서 액체이고, 양호하게는, 1200g/mol 이하의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 부분은, 강인화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 강인화제는, 고무 입자, 양호하게는, 폴리부타디엔 고무 입자, 부타디엔 공중합체, 아크릴레이트 공중합체 또는 그 혼합물로부터, 특히 코어셀 입자로서 선택되고, 상기 셀은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체인 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지는, 2 내지 4개의 글리시딜 기를 갖는 폴리에테르 폴리올, 양호하게는, 2 내지 4개의 글리시딜 기를 갖는 폴리-THF 글리시딜 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 부분 및/또는 제2 부분은, 반응액 개질제, 오일-치환작용제, 부식 억제제, 산화 방지제, 충전제, 가소제, 추가로 경화제 및 가속제를 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 경화성 접착제 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 접착제 조성물.

청구항 14

서로 대면하는 제1 표면과 제2 표면, 및 상기 제1 표면과 제2 표면 사이의 제13항에 따른 경화된 접착제 조성물을 포함하는, 접합된 물품.

청구항 15

적어도 두개의 기재를 서로 접합하는 방법으로서:

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 경화성 접착제 조성물의 제1 부분 및 제2 부분을 적절한 비율로 혼합하는 단계,

상기 기재들의 하나 또는 두개를 혼합된 접착제 조성물로 적어도 부분적으로 덮는 단계,

혼합된 접착제 조성물로 덮인 구역에서 상기 기재들을 접촉시키는 단계, 및

혼합된 접착제 조성물이 경화되게 하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기재들의 하나 또는 두개는, 혼합된 접착제 조성물을 도포하기 전에 제거되지 않은, 오일 층으로 덮여 있는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리올 화합물 - 상기 폴리올 화합물은, 양호하게는, 에폭시화 폴리-THF를 포함함 - 과 반응시킴으로써, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물을 제조하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 이 출원은 2010년 12월 23일 출원되고, 그 개시내용의 전부가 여기에 참고로 통합되는 유럽 특허 출원 10196904.6호의 이익을 주장한다.

[0003] 이 발명은 경화성 및 경화된 형태인 2부분 에폭시계 접착제 조성물(two-part epoxy-based adhesive composition)에 관한 것이다. 이 발명의 다른 객체는 그러한 접착제 조성물과 함께 접합된 물품이다. 이 발명은 또한 이 발명에 따른 접착제 조성물로 두개의 기재를 서로 접합하는 방법에 관한 것이기도 하다. 마지막으로, 이 발명은 경화성 에폭시 수지 또는 2부분 경화성 에폭시 접착제를 위한 경화제로서 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물을 이용하는 것에 관한 것이다.

[0004] 경화성 에폭시계 접착제 조성물은 1부분(one-part) 또는 2부분(two-part) 형태의 구조용 접착제로서 광범위하게 이용된다. 그러한 구조용 접착제는, 전형적으로, 스크류, 볼트, 못, 스테이플, 리벳과 같은 종래의 결합 기법,

및 용접, 경납땜 및 납땜과 같은 금속 융합 공정을 대체 또는 확장하기 위해 이용될 수 있는 열경화성 조성물로서 만들어진다. 구조용 접착제는 자동차 및 항공우주 산업 내에서와 같은 다양한 응용분야에서 사용된다. 구조용 접착제로서 유용하기 위해서는, 우수한 기계적 강도와 내충격성이 요구된다.

[0005] 구조용 접착제 접합의 물리적 특성은 구조용 접착제와 구조용 접착제가 도포되는 기재의 표면의 상호작용에 의존한다. 이상적 조건 하에서, 구조용 접착제는 청정한 표면에 도포되지만, 일부 기재의 표면은 다양한 오일 및 윤활유와 같은 탄화수소 함유 재료로 오염된다. 오일 오염은 자동차와 같은 차량의 부분인 기재에서는 드물지 않다. 오일 오염의 존재는 접착제/기재 경계면에서의 바람직하지 않은 접합 파괴(bond failure)를 야기할 수 있다.

[0006] 기재의 표면으로부터 탄화수소 함유 물질을 제거하는 것은 어려울 수 있다. 건식 와이핑(dry wiping) 및/또는 압축 공기를 사용하는 것과 같은 기계적 방법은 표면 상에 얇은 탄화수소 함유 물질층을 남겨 두는 경향이 있다. 액체 세정 조성물은 효과적일 수 있지만, 이들 조성물은 전형적으로 수집하여 재활용하거나 폐기할 필요가 있다. 또한, 건조 단계는 전형적으로 세정 단계 후에 필요하다.

[0007] 자동차 산업 응용분야에서, 에폭시계 접착제들은 거의 항상, 그들을 적어도 60°C, 때로는 무려 170°C의 고온에 노출시킴으로써, 열경화 된다. 1부분 유형이, 오일 오염된 기재 표면에 대한 그들의 일반적으로 더 높은 내성으로 인해, 흔히 선호될지도, 이러한 상황 하에서, 1부분 또는 2부분 접착제가 이용될 수 있다. 그러나, 1부분 에폭시 접착제는, 주어진 온도에서, 2부분 에폭시 접착제 조성물에 비해 더 긴 경화 시간을 요구한다. 이는, 부분적으로는, 1부분 접착제 조성물에 일반적으로 포함되는 많은 경화제가 저장 안정성 때문에 상온에서 비활성화 된다는 사실로 인한 것이다. 고온에서, 경화제의 블록화 반응 기(blocked reactive group)가 블록 제거되고, 그 시점에서 에폭시 수지와의 반응을 위해 이용 가능해진다.

[0008] 1부분 에폭시 접착제 배합의 증가된 저장수명을 위한 다른 메커니즘은 상온에서 에폭시 수지와 경화제의 혼화성의 결핍(lack of miscibility)을 이용하지만, 상승된 온도에서는 혼화성이 주어진다. 이 메커니즘의 예는, 상온에서는 에폭시 수지와 혼화할 수 없지만, 150°C를 초과하는 온도에서는 혼화할 수 있는, 다이시안다이아미드 경화제이다.

[0009] 1부분 에폭시 접착제의 경화 속도에서 초래되는 자연으로 인해, 접합되어야 할 워크 피스(work piece)는, 워크 피스의 정렬 불량을 방지하기 위해 점용접에 의해 잠정적으로 고정될 필요가 있다. 1부분 에폭시 시스템의 이러한 부가적 공정 단계 및 일반적으로 더 느린 경화 속도는 생산주기 시간을 증가시킨다.

[0010] 한편, 2부분 에폭시계 접착제는 더 높은 경화 속도를 나타내어 워크 피스의 잠정적 사전고정이 필요하지 않게 한다. 그러나, 2부분 에폭시 접착제의 응용 범위는, 오일로 덮인 기재에 대한 그들의 더 낮은 내성으로 인해, 자동차 응용분야에서 제한적이다.

[0011] 그러므로, 이 발명의 목적은, 기재 표면 상의 오일 오염에 대한 내성이 더 큰, 경화성 2부분 에폭시 접착제 조성물을 제공하려는 것이다. 동시에, 경화성 접착제 조성물은, 지금까지 알려진 2부분 에폭시 접착제에 비해 더 양호한 충돌 내성을 나타내기도 해야 한다.

[0012] 이 목적은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하는 경화성 접착제 조성물로서:

[0013] 적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기(terminal epoxy group)를 포함하는 적어도 하나의 폴리올 화합물과 반응시킴으로써 얻어질 수 있는, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물의 형태로, 제1 부분에서 적어도 하나의 에폭시 수지 및 제2 부분에서 적어도 하나의 경화제를 포함하는, 경화성 접착제 조성물에 의해 해결된다.

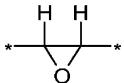
[0014] 박리 시험(peel-test), 오버랩 전단 강도 시험(overlap sheer strength) 및 충돌 내성 시험의 결과는, 위에서 언급한 경화제가 그러한 경화제로 만들어진 2부분 에폭시 접착제 조성물의 오일 오염 내성을 대폭적으로 증가시킨다는 것을 나타내었다. 또한, 그들의 충돌 특성이 다른 2부분 에폭시 시스템보다 향상된다. 이러한 향상은, 위에 기술된 바와 같은 경화제에 의해 유발되는, 접착제 조성물에서의 더 양호한 오일용해성에 의해 유도되는 것으로 생각된다. 더 양호한 충돌 내성은 이 경화제의 폴리올 백본(polyol backbone)의 덕분일 수 있을 것이다. 다시 말해서, 이 발명에서 이용되는 경화제는 단일 화합물에서 강화 및 경화 능력들을 조합한다.

[0015] 에폭시 기와의 경화제의 반응성으로 인해, 경화성 접착제 조성물의 사용 전에, 에폭시 수지는 제1 부분에서 경화제로부터 분리된다. 이러한 제1 부분은, 에폭시 수지 외에, 에폭시 수지와 반응하지 않거나 또는 에폭시 수지의 오직 일부와만 반응하는 다른 성분을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 제2 부분은 경화제와 반응하지

않거나, 경화제의 오직 일부와만 반응하는 다른 성분을 포함할 수 있다. 경화제와의 미숙 반응(premature reaction)을 회피하기 위해, 임의적으로 존재하는 반응액 개질제(reactive liquid modifier)가 제1 부분에 첨가될 수 있을 것이다. 장인화제 및 오일 치환작용제와 같은 다른 임의의 성분이 제1 부분, 제2 부분, 또는 제1 부분 및 제2 부분 모두에 포함될 수 있을 것이다. 제1 부분과 제2 부분이 함께 혼합되는 경우, 다양한 성분이 반응하여, 경화된 접착제 조성물을 형성한다.

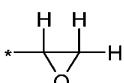
[0016] 제1 부분에 포함되는 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 에폭시 작용기(즉, 옥시란 기)를 함유한다. 여기에 이용되는 바로서, 용어 옥시란 기(oxirane group)는 다음의 화학식 (I)에 따른 이가 기(divalent group)를 지칭한다:

[0017] [화학식 I]



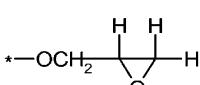
[0018] [0019] 별표는 다른 기에 대한 옥시란 기의 부착 부위를 나타낸다. 옥시란 기가 에폭시 수지의 말단 위치에 있다면, 옥시란기는 전형적으로 수소 원자에 결합된다.

[0020] [화학식 Ia]



[0021] [0022] 이러한 말단 옥시란기는 종종 글리시딜 기의 부분이다.

[0023] [화학식 Ib]



[0024] [0025] 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 옥시란기를 가지며, 종종 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖는다. 예를 들어, 에폭시 수지는 분자당 1 내지 10개, 2 내지 10개, 1 내지 6개, 2 내지 6개, 1 내지 4개, 또는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있다. 옥시란기는 보통 글리시딜 기의 부분이다.

[0026] 에폭시 수지는 경화 전에 원하는 정도 특징을 제공하고, 경화 후에 원하는 기계적 특징을 제공하도록 선택되는 단일의 물질이거나 물질들의 혼합물일 수 있다. 에폭시 수지가 물질들의 혼합물이라면, 혼합물 중의 에폭시 수지 중 적어도 하나는 전형적으로, 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖도록 선택된다. 예를 들어, 혼합물 중의 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있으며, 혼합물 중의 제2 에폭시 수지는 1 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있다. 이를 예의 일부에서, 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 글리시딜 기를 갖는 제1 글리시딜 에테르이고, 제2 에폭시 수지는 1 내지 4개의 글리시딜 기를 갖는 제2 글리시딜 에테르이다.

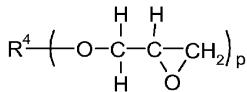
[0027] 옥시란기가 아닌 에폭시 수지 분자의 부분(즉, 옥시란기를 제한 에폭시 수지 분자)은 방향족, 지방족 또는 이들의 조합일 수 있고, 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 에폭시 수지의 방향족 및 지방족 부분은 옥시란기와 반응성이 아닌 헤테로원자 또는 다른 기를 포함할 수 있다. 즉, 에폭시 수지는 할로 기, 에테르 연결 기에서와 같은 옥시 기, 티오 에테르 연결 기에서와 같은 티오 기, 카보닐 기, 카보닐옥시 기, 카보닐 이미노 기, 포스포노 기, 설포노 기, 니트로 기, 니트릴 기 등을 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 또한 실리콘 계 물질, 예를 들어 폴리다이오르가노실록산계 물질일 수 있다.

[0028] 에폭시 수지는 어떤 적절한 분자량이든 가질 수 있을지라도, 중량 평균 분자량이, 양호하게는, 적어도 100g/mole 및 더 양호하게는, 적어도 150g/mole, 적어도 175g/mole, 적어도 200g/mole, 적어도 250g/mole, 또는 적어도 300g/mole이다. 중량 평균 분자량은, 양호하게는, 50,000g/mole까지 또는 중합체 에폭시 수지의 경우에는 훨씬 더 높아질 수 있다. 중량 평균 분자량은, 더 양호하게는, 40,000g/mole까지, 20,000g/mole까지, 10,000g/mole까지, 5,000g/mole까지, 3,000g/mole까지 또는 1,000g/mole까지이다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은, 양호하게는, 100 내지 50,000g/mole의 범위 내에 있고, 더 양호하게는, 100 내지 20,000g/mole의 범위 내, 10 내지 10,000g/mole의 범위 내, 100 내지 5,000g/mole의 범위 내, 200 내지 5,000g/mole의 범위 내, 100

내지 2,000g/mole의 범위 내, 200 내지 2,000g/mole의 범위 내, 100 내지 1,000g/mole의 범위 내, 또는 200 내지 1,000g/mole의 범위 내에 있다.

[0029] 적절한 에폭시 수지는, 양호하게는, 상온(예를 들어, 약 20°C 내지 약 25°C)에서 액체이다. 그러나, 적절한 용매 속에서 용해될 수 있는 에폭시 수지가 이용될 수도 있다. 더 양호한 실시예에서는, 에폭시 수지는 글리시딜 에테르이다. 예시적인 글리시딜 에테르는 화학식 II의 것일 수 있다.

[0030] [화학식 II]



[0031] [0032] 상기 화학식 II에서, R^4 기는 방향족, 지방족 또는 이들의 조합인 p가의 기이다. R^4 기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. R^4 기는 임의로 할로 기, 옥시 기, 티오 기, 카보닐 기, 카보닐옥시 기, 카보닐 이미노 기, 포스포노 기, 설포노 기, 니트로 기, 니트릴 기 등을 포함할 수 있다. 변수 p는 1 이상의 임의의 적합한 정수일 수 있지만, p는 종종 2 내지 4의 범위 내의 정수이다.

[0033] 화학식 II의 일부 예시적인 에폭시 수지에서, 변수 p는 2이고 (즉, 에폭시 수지는 다이글리시딜 에테르이다), R^4 는 알킬렌(즉, 알킬렌은 알칸의 2가 라디칼이며, 알칸-다이일로 지칭될 수 있다), 헤테로알킬렌(즉, 헤테로알킬렌은 헤테로알칸의 2가 라디칼이며, 헤테로알칸-다이일로 지칭될 수 있다), 아릴렌(즉, 아렌 화합물의 2가 라디칼), 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 알킬렌 기는, 양호하게는, 1 내지 20개의 탄소 원자, 및, 더 양호하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 적절한 헤테로알킬렌 기는, 양호하게는, 2 내지 50개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 2 내지 40개의 탄소 원자, 2 내지 30개의 탄소 원자, 2 내지 20개의 탄소 원자, 2 내지 10개의 탄소 원자 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 헤테로알킬렌 중의 헤테로원자는 옥시, 티오, 또는 $-\text{NH}-$ 기로부터 선택될 수 있으나, 종종 옥시 기이다. 적절한 아릴렌 기는, 양호하게는, 6 내지 18개의 탄소 원자 또는 특히 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌은 폐닐렌일 수 있다. R^4 기는 할로 기, 옥시 기, 티오 기, 카보닐 기, 카보닐옥시 기, 카보닐 이미노 기, 포스포노 기, 설포노 기, 니트로 기, 니트릴 기 등을 임의로 더 포함할 수 있다. 변수 p는 보통 2 내지 4의 범위 내의 정수이다.

[0034] 화학식 II의 일부 에폭시 수지는 R^4 가, (a) 아릴렌 기 또는 (b) 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 둘 모두와 조합된 아릴렌 기를 포함하는 다이글리시딜 에테르이다. R^4 기는, 할로 기, 옥시 기, 티오 기, 카보닐 기, 카보닐옥시 기, 카보닐 이미노 기, 포스포노 기, 설포노 기, 니트로 기, 니트릴 기 등과 같은 임의의 기를 더 포함할 수 있다. 이들 에폭시 수지는 예를 들어, 적어도 2개의 하이드록실 기를 갖는 방향족 화합물을 과잉의 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써, 제조될 수 있다. 적어도 두개의 하이드록실 기를 갖는 유용한 방향족 화합물의 예는, 제한적인 것은 아니지만, 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, p,p' -다이하드록시다이벤질, p,p' -다이하드록시페닐설폰, p,p' -다이하드록시벤조페논, 2,2'-다이하드록시페닐 설פון, 및 p,p' -다이하드록시벤조페논을 포함한다. 또 다른 예는, 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필렌페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴에탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' 및 4,4' 이성질체들을 포함한다.

[0035] 몇몇 구매 가능한 화학식 II의 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 A(즉, 비스페놀 A는 4,4'-다이하이드록시다이페닐메탄이다)로부터 유도된다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 미국, 텍사스, 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미컬즈, 인코포레이티드(Hexion Specialty Chemicals, Inc.)로부터 상품명 에폰(EPON)(예를 들어, 에폰 828, 에폰 872 및 에폰 1001)으로 구매할 수 있는 것들, 미국, 미시간, 미드랜드 소재의 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상품명 데르(DER)(예를 들어, 데르 331, 데르 332 및 데르 336)로 구매할 수 있는 것들, 및 일본, 지바 소재의 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈 인코포레이티드(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)로부터 상품명 에피클론(EPICLON)(예를 들어, 에피클론 850)으로 구매할 수 있는 것들을 포함한다. 다른 구매 가능한 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 F로부터 유도된다(즉, 비스페놀 F는 2,2'-다이하이드

록시다이페닐메탄이다). 예는, 제한적인 것은 아니지만, 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상품명 데르(예를 들어, 데르 334)로 구매할 수 있는 것들 및 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈 인코포레이티드로부터 상품명 에피클론(예를 들어, 에피클론 830)으로 구매할 수 있는 것들을 포함한다.

[0036] 화학식 II의 다른 에폭시 수지는 폴리(알킬렌 산화물) 다이올의 다이글리시딜 에테르이다. 이들 에폭시 수지는 폴리(알킬렌 글리콜) 다이올의 다이글리시딜 에테르로 지칭될 수 있다. 변수 p는 2이고, R⁴는 산소 혜테로원자를 갖는 혜테로알킬렌이다. 폴리(알킬렌 글리콜)은 공중합체 또는 단일중합체일 수 있다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 폴리(에틸렌 산화물) 다이올의 다이글리시딜 에스테르, 폴리(프로필렌 산화물) 다이올의 다이글리시딜 에스테르 및 폴리(테트라메틸렌 산화물) 다이올의 다이글리시딜 에스테르를 포함한다. 이러한 유형의 에폭시 수지, 예를 들어 중량 평균 분자량이 약 400g/mole, 약 600g/mole 또는 약 1000g/mole인 폴리(프로필렌 산화물) 다이올 또는 폴리(에틸렌 산화물) 다이올로부터 유래된 것들은 미국, 펜실베이니아, 워링턴 소재의 폴리사이언스 인코포레이티드(Polysciences, Inc.)로부터 구매할 수 있다.

[0037] 양호하게는, 에폭시 수지는 두개 내지 네개의 글리시딜 기를 갖는 폴리에테르 폴리올, 양호하게는, 두개 내지 네개의 글리시딜 기를 갖는 폴리-THF 글리시딜 에테르를 포함한다.

[0038] 화학식 II의 또 다른 에폭시 수지는 알칸 다이올의 다이글리시딜 에테르이다(R⁴는 알킬렌이고, 변수 p는 2이다). 예는, 1,4-다이메탄을 사이클로헥실의 다이글리시딜 에테르, 1,4-부탄다이올의 다이글리시딜 에테르, 및 수소화된 비스페놀 A로부터 형성된 지환족 다이올의 다이글리시딜 에테르, 예를 들어 미국 오하이오, 컬럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미컬즈 인코포레이티드로부터 상품명 에포넥스(EPONEX) 1510으로 구매할 수 있는 것들을 포함한다.

[0039] 또 다른 에폭시 수지는, 적어도 2개의 글리시딜 기를 갖는 실리콘 수지 및 적어도 2개의 글리시딜 기를 갖는 난연성 에폭시 수지(예를 들어, 적어도 2개의 글리시딜 기를 갖는 브롬화된 비스페놀형 에폭시 수지, 예를 들어 미국, 미시건, 미드랜드 소재의 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상품명 데르 580으로 구매 가능한 것)를 포함한다.

[0040] 에폭시 수지는 재료들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지는 경화 전에 원하는 점도 또는 유동 특징을 제공하는 혼합물이 되도록 선택될 수 있다. 혼합물은 더 낮은 점도를 갖는 반응성 희석제로 지칭되는 적어도 하나의 제1 에폭시 수지 및 더 높은 점도를 갖는 적어도 하나의 제2 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 반응성 희석제는 에폭시 수지 혼합물의 점도를 낮추는 경향이 있으며, 종종 포화된 분지형 백본(backbone) 또는 포화되거나 포화되지 않은 환형 백본 중 어느 하나를 갖는다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 레조르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르 및 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르를 포함한다. 사이클로헥산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르는 미국, 오하이오, 컬럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미컬즈로부터 상품명 헬록시 모디파이어(HELOXY MODIFIER) 107 및 미국, 펜실베이니아, 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미컬 인코포레이티드(Air Products and Chemical Inc.)로부터 상품명 에포딜(EPODIL) 757로 구매할 수 있다. 다른 반응성 희석제는 다양한 모노글리시딜 에테르와 같은 오직 하나의 작용 기(즉, 옥시란 기)를 갖는다. 몇몇 예시적인 모노글리시딜 에테르는, 제한적인 것은 아니지만, 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는 알킬 글리시딜 에테르를 포함한다. 몇몇 예시적인 모노글리시딜 에테르는 미국, 펜실베이니아, 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미컬 인코포레이티드로부터 상품명 에포딜, 예를 들어 에포딜 746(2-에틸헥실 글리시딜 에테르), 에포딜 747(지방족 글리시딜 에테르) 및 에포딜 748(지방족 글리시딜 에테르)로 구매 가능하다.

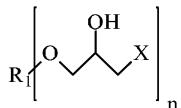
[0041] 양호한 실시예에서, 에폭시 수지는, 하나 이상의 글리시딜 에테르를 포함하며, 에폭시 알칸 및 에폭시 에스테르를 포함하지 않는다. 그러나, 에폭시 알칸 및 에폭시 에스테르는 경화성 접착제 조성물에 오일 치환제로서 포함될 수 있다.

[0042] 경화성 접착제 조성물은, 양호하게는, 제1 부분과 제2 부분의 결합된 중량에 기반하여(즉, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여) 적어도 20 중량 퍼센트 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 더 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 적어도 25 중량 퍼센트, 적어도 30 중량 퍼센트, 적어도 40 중량 퍼센트 또는 적어도 50 중량 퍼센트 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은 90 중량 퍼센트까지의 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 더 양호하게는, 경화성 조성물은, 80 중량 퍼센트까지, 75 중량 퍼센트까지, 70 중량 퍼센트까지, 65 중량 퍼센트까지 또는 60 중량 퍼센트까지 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 양호하게는, 어떤 예시적 경화성 접착제 조성물은, 20 내지 90 중량 퍼센트 및 더 양호하게는, 20 내지 80 중량 퍼센트, 20 내

지 70 중량 퍼센트, 30 내지 90 중량 퍼센트, 30 내지 80 중량 퍼센트, 30 내지 70 중량 퍼센트, 30 내지 60 중량 퍼센트, 40 내지 90 중량 퍼센트, 40 내지 80 중량 퍼센트, 40 내지 70 중량 퍼센트, 50 내지 90 중량 퍼센트, 50 내지 80 중량 퍼센트 또는 50 내지 70 중량 퍼센트의 에폭시 수지를 함유한다.

[0043] 경화제는 적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 에폭시화 폴리올 화합물과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 반응 생성물은 일반식 (III)에 의한 특징을 가질 수 있을 것이다:

[0044] [화학식 III]



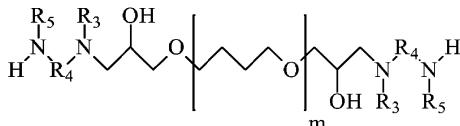
[0045]

[0046] R_1 은 위에서 기술된 바와 같은 n가 폴리올 잔기임.

[0047] n은 정수이며, 1 내지 6의 범위 내에 있을 수 있고; 양호하게는, n이 2이상이다. X는 $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{H}$, 알킬, 아릴, $\text{R}_4 =$ 알킬렌 또는 혜테로알킬렌, $\text{R}_5, \text{R}_6 = \text{H}$, 알킬, 아릴인, 유형 $\text{R}_4^{\text{R}_2}$ 의 1차 아민 기 또는 2차 아민 기를 나타낸다. X는 또한 티올 기를 나타낼 수도 있으며, 즉, X는, $\text{R}_7 = \text{H}$ 인 $-\text{S}-\text{R}_7$, $\text{R}_8 =$ 알킬렌 또는 혜테로알킬렌이고 i는 양호하게는 1 내지 6의 범위 내인 $\text{R}_8-(\text{S}-\text{H})_i$ 일 수 있을 것이다. n이 2 이상이면, 상이한 1차 아민 기 또는 2차 아민 기 또는 티올 기가 화학식 (III)의 각각의 분자에 존재할 수 있을 것이다. 화학식 (III)에 따른 다양한 X 기를 갖는 물질이 접착제 조성물에 존재하는 것도 이 발명의 범위 내에 있다.

[0048] 화학식 (III)에 따른 양호한 화합물은 다음의 화학식 (IIIa)의 구조를 갖는다.

[0049] [화학식 IIIa]



[0050]

[0051] R_2 는 위에서 구성된 바와 같고, m은, 양호하게는, 5 내지 15의 범위를 가짐.

[0052] 경화제는 매우 다양한 폴리올 화합물로부터 합성될 수 있을 것이다. 폴리올 잔기 R_1 은, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리(메트)아크릴레이트 단일중합체 및 공중합체, 스티렌을 갖는 부타디엔의 공중합체, 아크릴 니트릴, 폴리우레탄 폴리올, 폴리우레아 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 그들의 재생 가능한 소스 또는 혼합물로부터의 폴리올을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있을 것이다.

[0053] R_1 은, 예를 들어 모노아민, 2차 다이아민, 1차 아민 및 2차 아민, 1차 다이아민인 아민을 갖거나 또는 티올을 갖는 에폭시 기능화 폴리올의 반응 생성물일 수도 있을 것이다.

[0054] 이 발명의 다른 실시예에 따르면, 경화제에 이용될 1차 아민 및 2차 아민은 지방족, 지환족 또는 방향족 아민 또는 그 조합을 포함하는 그룹, 폴리에테르아민, 폴리아미도아민, 폴리아미드, 만니쉬 염기(Mannich base) 또는 그 혼합물로부터 선택된다.

[0055] 이 발명에 따른 경화제를 형성하기 위한 에폭시화 폴리올 화합물을 위한 반응 동반자로서 티올이 이용되면, 티올은, 지방족, 지환족, 방향족 티올 또는 그 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있을 것이다.

[0056] 양호하게는, 경화제로서 이용되는 에폭시 아민 및/또는 에폭시-티올 부가물은 100 내지 100,000g/mol 및 더 양호하게는, 200 내지 10,000g/mol의 분자량을 갖는다. 이 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 오일 오염 내성을 더 증가시키기 위해, 폴리올 화합물은, 양호하게는, 적어도 5개, 더 양호하게는, 5 내지 15개의 테트라메틸렌 산화물 단위들의 연속 서열을 갖는, 폴리-THF이거나 또는 적어도 함유한다. 폴리-THF의 양은 광범위한 범위에 걸쳐 변할 수 있을 것이지만, 양호하게는, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물에서의 폴리-THF의 질량

함량이 적어도 20wt.-%, 양호하게는, 적어도 30wt.-%이다.

[0057] 이 발명의 양호한 실시예에 따르면, 폴리올 화합물은 25°C에서 액체이며, 양호하게는, 1200g/mol 이하, 특히 1000g/mol 이하 및 더 양호하게는, 500 내지 1000g/mol의 분자량을 갖는다.

[0058] 경화성 접착제 조성물은 강인화제, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에 있는, 강인화제를 더 포함할 수 있을 것이다. 강인화제는 경화성 애포시 수지가 아닌 중합체 또는 경화된 접착제 조성물의 거칠기를 향상시킬 수 있는 반응액 개질제이다. 강인성은 경화된 접착제 조성물의 T-박리 강도를 측정함에 의하여 특징지어질 수 있다. 양호하게는, T-박리 강도가, 25 mm 당 131뉴튼(Newton)((즉, 131 N/25mm)와 동등한, 5.25 kN/m (30 lb_f/in-width)(즉, 인치 폭 당 30피트파운드)이다. 더 양호하게는, T-박리 강도는, 175 N/25 mm (40 lb_f/in-width) 초과, 219 N/25 mm (50 lb_f/in-width) 초과 또는 263 N/25 mm (60 lb_f/in-width) 초과일 수 있을 것이다. 강인화제는 애포시 수지 및 반응액 개질제가 있는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에, 경화제가 있는 경화성 접착제 조성물의 제2 부분에, 또는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분 및 제2 부분에 첨가될 수 있다. 전형적인 강인화제는, 코어셀(core-shell) 중합체, 부타디엔-니트릴 고무, 아크릴의 중합체 및 공중합체 등을 포함한다.

[0059] 코어셀 중합체는 양호한 강인화제이다. 전형적으로, 셀 중합물은 코어 중합물로 된다. 코어는 보통 유리 전이 온도가 0°C 미만인 엘라스토머 물질이다. 셀은 보통 유리 전이 온도가 25°C 초과인 폴리머 물질이다. 유리 전이 온도는 시차 주사 열량측정법(DSC)(differential scanning calorimetry) 또는 유사한 방법을 이용하여 결정될 수 있다.

[0060] 코어셀 중합체의 강인화제의 코어는 종종 부타디엔 중합체 또는 공중합체, 스티렌 중합체 또는 공중합체, 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 제조된다. 이들 중합체 또는 공중합체는 가교결합되거나 가교결합되지 않을 수 있다. 어떤 예시적 코어는, 가교결합되지 않거나 또는 가교결합된, 폴리메틸메타크릴레이트이다. 다른 예시적 코어는, 비가요적 또는 가교적인, 부타디엔-스티렌 공중합체이다.

[0061] 코어셀 중합체의 강인화제의 셀은 종종 스티렌 중합체 또는 공중합체, 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체, 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성된다. 셀은 애포시 기, 산성 기 또는 아세토아세톡시 기로 추가로 작용화될 수 있다. 셀의 작용화는 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의해 또는 하이드록시 기와 알킬 아세토아세톡시, 예를 들어 3차 부틸 아세토아세톡시의 반응에 의해, 달성될 수 있다. 이들 작용 기의 부가는 중합체 매트릭스로 가교결합되는 셀로 귀결될 수 있다.

[0062] 양호하게는, 적절한 코어셀 중합체는 적어도 20nm 및 더 양호하게는, 적어도 50nm, 적어도 100nm, 적어도 150nm 또는 적어도 200nm와 동등한 평균 입자 크기를 갖는다. 평균 입자 크기는, 400nm 및 양호하게는, 500nm까지, 750nm까지, 또는 1000nm까지일 수 있을 것이다. 평균 입자 크기는, 예를 들어, 10 내지 1000nm의 범위 내, 및 양호하게는, 50 내지 1000nm의 범위 내, 100 내지 750nm의 범위 내 또는 150 내지 500nm의 범위 내일 수 있을 것이다.

[0063] 예시적인 코어-셀 중합체 및 이들의 제조는 미국 특허 제4,778,851호(Henton 등)에 기재되어 있다. 구매 가능한 코어-셀 중합체는 예를 들어, 펜실베이니아, 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)로부터 상품명 파랄로이드(PARALOID)(예를 들어, 파랄로이드 EXL 2600 및 파랄로이드 EXL 2691) 및 벨기에 소재의 카네카(Kaneka)로부터 상품명 카네 에이스(KANE ACE)(예를 들어, 카네 에이스 MX120 및 카네 에이스 MX153)로 얻어질 수 있다.

[0064] 또 다른 강인화제는 아미노-말단 물질 또는 카복시-말단 물질을 애포시 수지와 반응시켜, 경화된 접착제 조성물 중의 다른 성분으로부터 상분리하는 부가물을 제조함으로써 제조될 수 있다. 그러한 강인화제를 준비하는데 이 용될 수 있는 적합한 아미노 말단 재료는, 제한적인 것은 아니지만, 미국, 미네소타, 세인트 폴 소재의 쓰리엠 코퍼레이션(3M Corporation)으로부터 상품명 다이나마르 폴리에테르다이아민(DYNAMAR POLYETHERDIAMINE) HC 1101로 구매 가능한 것들을 포함한다. 적합한 카복시-말단 물질은, 미국, 메인, 알프레드 소재의 에메랄드 케미컬(Emerald Chemical)로부터 구매 가능한 것과 같은 카복시 말단 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체들을 포함한다.

[0065] 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 5 중량 퍼센트의 강인화제를 포함할 수 있을 것이다. 예를 들어, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 적어도 10 중량 퍼센트 및 더 양호하

계는, 적어도 15 중량 퍼센트, 적어도 20 중량 퍼센트 또는 적어도 25 중량 퍼센트의 강인화제를 포함할 수 있다. 강인화제의 양은, 흔히, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여 55 중량 퍼센트까지일 수 있을 것이다. 예를 들어, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 50 중량 퍼센트까지 및 더 양호하게는, 45 중량 퍼센트까지, 40 중량 퍼센트까지, 35 중량 퍼센트까지, 30 중량 퍼센트까지 또는 25 중량 퍼센트까지의 강인화제를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 경화성 접착제 조성물은, 5 내지 55중량%, 5 내지 50중량%, 5 내지 40중량%, 5 내지 30중량%, 5 내지 20중량% 또는 5 내지 15중량%의 강인화제를 함유한다.

[0066] 예폭시 수지 및 경화제 외에, 경화성 접착제 조성물은, 그 제1 부분 및/또는 제2 부분에서, 반응액 개질제, 오일 치환작용제, 부식 억제제, 산화 방지제, 충전제, 가소제, 추가의 경화제 및 가속제를 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 물질을 포함할 수 있을 것이다.

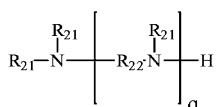
[0067] 접착제의 제1 부분에 첨가되면, 접착제의 두개의 부분이 혼합되기 전에, 원하지 않는 경화 반응을 회피하기 위해, 추가의 경화제는 블록화하거나 또는 코어셀 입자 속에 존재할 필요가 있다. 원한다면, 추가의 경화제는 접착제 조성물의 제2 부분에 존재할 수 있을 것이다.

[0068] 존재한다면, 추가의 경화제는 적어도 두개의 1차 아미노 기, 적어도 두개의 2차 아미노 기 또는 그 조합을 갖는다. 즉, 경화제는 화학식 $-NR^{21}H$ (여기에서, R^{21} 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴로부터 선택됨)의 기를 적어도 2개 갖는다. 적절한 알킬기는 1 내지 12개의 탄소 원자, 또는 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있을 것이다. 알킬기는 환형, 분지형, 선형 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 아릴기는 보통 폐닐 기와 같이 탄소 원자수가 6 내지 12개이다. 적합한 알킬아릴기는 아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 동일한 아릴 및 알킬기는 알킬아릴 기에서 사용될 수 있다.

[0069] 경화성 접착제 조성물의 제1 부분 및 제2 부분이 서로 혼합되면, 경화제의 1차 아미노 기 및/또는 2차 아미노기는 예폭시 수지의 옥시란 기와 반응한다. 이러한 반응은 옥시란 기를 개환시켜, 경화제를 예폭시 수지에 공유 결합시킨다. 반응은 화학식 $-C(OH)H-CH_2-NR^{21}-$ 의 이가 기의 형성으로 귀결된다.

[0070] 적어도 2개의 아미노 기를 뺀 경화제(즉, 아미노 기가 아닌 경화제의 부분)는 임의의 적합한 방향족 기, 지방족 기 또는 이들의 조합일 수 있다. 어떤 아민 경화제는, 적어도 두개의 1차 아미노 기(즉, $-NH_2$ 기), 적어도 두개의 2차 아미노 기(즉, $-NHR^{21}$ 기, 여기에서 R^{21} 잔기는 서로 독립적인 수소, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴), 또는 적어도 하나의 1차 아미노 기 및 적어도 하나의 2차 아미노 기가 있다는 부가적 한정과 함께, 화학식 (IV)의 것이다.

[화학식 IV]



[0072]

[0073] R^{22} 는 각각 독립적으로 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적절한 알킬렌기는, 양호하게는, 1 내지 18개의 탄소 원자, 및, 더 양호하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 헤테로알킬렌기는, 2개의 알킬렌 기 사이에 배치된 적어도 하나의 옥시, 티오 또는 $-NH-$ 기를 갖는다. 적절한 헤�테로알킬렌기는, 양호하게는, 2 내지 50개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 2 내지 40개의 탄소 원자, 2 내지 30개의 탄소 원자, 2 내지 20개의 탄소 원자 또는 2 내지 10개의 탄소 원자와 함께, 양호하게는, 20개까지의 헤테로원자, 및 더 양호하게는, 16개까지의 헤�테로원자, 12개까지의 헤�테로원자 또는 10개까지의 헤�테로원자를 갖는다. 헤�테로원자는 종종 옥시 기이다. 변수 q 는, 적어도 1이고, 양호하게는, 10 이상까지이며, 더 양호하게는, 5까지, 4까지 또는 3까지인, 정수이다. 각각의 R^{21} 기는 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴이다. R^{21} 을 위해 적합한 알킬기는, 양호하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기는 환형, 분지형, 선형 또는 이들의 조합일 수 있다. R^{21} 을 위해 적합한 아릴기는, 양호하게는, 폐닐 기와 같이 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. R^{21} 에 대한 적합한 알킬아릴기는 아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 동일한 아릴 및 알킬기는 알킬아릴

릴 기에서 사용될 수 있다.

[0074] 어떤 아민 경화제는, 양호하게는, 알킬렌 기로부터 선택된 R²² 기를 포함한다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트라이아민, 트라이에틸렌 테트라민, 프로필렌 다이아민, 테트라에틸렌 펜타민, 헥사에틸렌 햅타민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 다이아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산(아이소포론 다이아민이라고 칭하기도 함), 아미노에틸피페라진 등을 포함한다. 다른 아민 경화제는 산소 혼합원자를 갖는 혼합로알킬렌과 같은 혼합로알킬렌 기로부터 선택되는 R²² 기를 가질 수 있다. 예를 들어, 경화제는, 미국, 오레건, 포틀랜드 소재의 티시아이 아메리카(TCI America)로부터 구매 가능한 4,7,10-트라이옥사트라이데칸-1,13-다이아민(TTD), 또는 폴리(에틸렌 산화물) 다이아민, 폴리(프로필렌 산화물) 다이아민, 또는 그 공중합체와 같은 폴리(알킬렌 산화물) 다이아민(폴리에테르 다이아민이라고 칭하기도 함)과 같은 화합물일 수 있다. 구매 가능한 폴리에테르 다이아민은, 미국, 텍사스, 우들랜즈 소재의 헌츠맨 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 상품명 제파민(JEFFAMINE)으로 구매 가능하다.

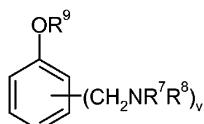
[0075] 또 다른 아민 경화제는 폴리아민(즉, 폴리아민은 1차 아미노 기 및 2차 아미노 기로부터 선택되는 적어도 2개의 아미노 기를 갖는 아민을 지칭한다)을 다른 반응물질과 반응시켜, 적어도 2개의 아미노 기를 갖는 아민-함유 부가물을 형성함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 폴리아민은 에폭시 수지와 반응하여, 적어도 2개의 아미노 기를 갖는 부가물을 형성할 수 있다. 중합체 다이아민이 2:1 이상의 다이카복실 산에 대한 다이아민의 몰비로 다이카복실 산과 반응되면, 두개의 아미노 기를 갖는 폴리아미도아민이 형성될 수 있다. 다른 예에서, 폴리머 다이아민을 2:1 이상의 다이아민 대 에폭시 수지의 몰비로 2개의 글리시딜 기를 갖는 에폭시 수지와 반응시키면, 2개의 아미노 기를 갖는 아민-함유 부가물이 형성될 수 있다. 중합체 다이아민의 몰 초과는, 양호하게는, 경화제가 자유로운(반응되지 않은) 중합체 다이아민을 더한 아민 함유 부가물을 포함하도록 이용될 수 있을 것이다. 예를 들어, 두개의 글리시딜 기를 갖는 에폭시 수지에 대한 다이아민의 몰비는, 양호하게는, 2.5:1 초과, 및 더 양호하게는, 3:1 초과, 3.5:1 초과 또는 4:1 초과일 수 있다. 심지어 에폭시 수지가 경화성 접착제 조성물의 제2 부분에 아민-함유 부가물을 형성하기 위해 사용되는 경우에도, 추가의 에폭시 수지가 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에 존재한다.

[0076] 양호하게는, 경화제는 재료의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 경화제는 경화된 접착제 조성물의 가요성을 증진시키기 위해 첨가되는 폴리머 물질인 제1 경화제에 더하여, 경화된 접착제 조성물의 유리 전이 온도를 변경시키기 위해 첨가되는 제2 경화제를 포함할 수 있다.

[0077] 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 3 중량 퍼센트의 경화제를 포함한다. 예를 들어, 양호하게는, 총 경화성 접착제 조성물은, 적어도 3중량 퍼센트 및 더 양호하게는, 적어도 5중량 퍼센트 또는 적어도 10중량 퍼센트의 경화제를 함유한다. 양호하게는, 접착제 조성물은, 30중량 퍼센트까지, 및 더 양호하게는, 25중량 퍼센트까지, 20중량 퍼센트까지 또는 15중량 퍼센트까지의 경화제를 포함한다. 예를 들어, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 3 내지 30중량 퍼센트, 및 더 양호하게는, 3 내지 25중량 퍼센트, 3 내지 20중량 퍼센트, 3 내지 15중량 퍼센트, 3 내지 10중량 퍼센트, 5 내지 30중량 퍼센트, 5 내지 25중량 퍼센트, 5 내지 20중량 퍼센트 또는 5 내지 15중량 퍼센트의 경화제를 함유할 수 있다.

[0078] 추가의 경화제는, 이미다졸린 또는 그 염 또는 3차 아미노 기로 치환된 폐놀과 같은 전형적으로 2차 경화제(secondary curatives)인 것으로 간주되는 다른 경화제를 포함할 수 있을 것이다. 3차 아미노 기로 치환된 적절한 폐놀은 화학식 (IVa)으로 될 수 있다.

[0079] [화학식 IVa]



[0080]

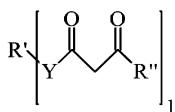
[0081] 화학식 (IVa)에서, R⁷ 및 R⁸의 각각의 기는 독립적으로 알킬이다. 변수 v는 2 또는 3의 정수이다. 기 R⁹는 수소 또는 알킬이다. R⁷, R⁸, 및 R⁹을 위해 적합한 알킬 기는, 양호하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 화학식 (IVa)의 한 예시적 2차 경화제는, 미국, 펜실베이니아, 알렌타운 소재의 에어 프러덕츠 케미컬즈 인코포레이티

드(Air Products Chemicals, Inc.)로부터 상품명 안카민 K54(ANCAMINE K54)로 구매 가능한, 트ライ스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀이다.

[0082] 임의의 2차 경화제는 에폭시 수지 및 반응성 액체 개질제가 있는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에 존재하거나, 경화제가 있는 경화성 접착제 조성물의 제2 부분에 존재할 수 있다. 2차 경화제의 양은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 양호하게는, 6중량 퍼센트까지, 및 더 양호하게는, 5중량 퍼센트까지 또는 4중량 퍼센트까지이다. 제1 부분에 포함되면, 2차 경화제는, 제1 부분의 총 중량에 기반하여, 0 내지 15중량 퍼센트의 범위 내, 및 더 양호하게는, 0.5 내지 10중량 퍼센트의 범위 내 또는 1 내지 5중량 퍼센트의 범위 내의 양으로 존재할 수 있다. 제2 부분(경화제 쪽)에 포함되면, 2차 경화제는, 제2 부분의 총 중량에 기반하여, 0 내지 5중량 퍼센트의 범위 내, 및 더 양호하게는, 0.5 내지 5중량 퍼센트의 범위 내 또는 1 내지 5중량 퍼센트의 범위 내의 양으로 존재할 수 있다.

[0083] 반응액 개질제는, 경화 상태에서의 그 조성물의 가요성을 향상시키거나, 내충격성을 더 향상시키거나 및/또는 장인화제의 효과를 향상시키거나 또는 그 조합을 위해, 접착제 조성물에 첨가될 수 있을 것이다. 이 발명의 반응액 개질제는 화학식 (V)의 아세토아세톡시 기능화 화합물일 수 있을 것이다.

[0084] [화학식 V]



[0085]

[0086] 여기에서,

[0087] I는 1 내지 10, 양호하게는, 1 내지 3의 정수이고;

[0088] Y는 O, S 또는 NH를 나타내고; 양호하게는, Y는 O이며;

[0089] R'는, 폴리하이드록시 알킬, 폴리하이드록시 아릴 또는 폴리하이드록시 알킬아릴, 폴리옥시 알킬, 폴리옥시 아릴 및 폴리옥시 알킬아릴; 폴리옥시 폴리하이드록시 알킬, -아릴, -알킬아릴, 또는 폴리하이드록시 폴리에스테르 알킬, -아릴 또는 -알킬아릴로 이루어진 잔기들의 그룹으로부터 선택된 잔기를 나타내며, R'은 탄소 원자를 거쳐 Y에 연결되고, I가 1이 아니면, R'은 I에 대응하는 갯수의 탄소 원자를 거쳐 Y에 연결된다. 양호하게는, R'은 폴리에테르 폴리하이드록시 알킬, -아릴 또는 -알킬아릴 잔기, 또는 폴리에스테르 폴리하이드록시 알킬, -아릴 또는 -알킬아릴 잔기를 나타낸다.

[0090] 예를 들어, 잔기 R'는 2 내지 20개 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있을 것이다. 예를 들어, 잔기 R'는 2 내지 20개 또는 2 내지 10개의 산소 원자를 함유할 수도 있을 것이다. 잔기 R'는 선형 또는 분지형일 수 있을 것이다.

[0091] 폴리에스테르폴리올 잔기의 예는, 다염기성 카복실산 또는 무수물과 화학량론적 과량의 다가 알코올의 축합 반응으로부터 얻을 수 있는, 또는 다염기성 산, 1염기성 산 및 다가 알코올의 혼합물로부터의 축합 반응으로부터 얻을 수 있는 폴리에스테르폴리올을 포함한다. 다염기성 카복실산, 1염기성 카복실산 또는 무수물의 예는, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것, 양호하게는, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것을 포함한다.

[0092] 다염기성 카복실산 또는 무수물의 예는, 아디프산, 글루타르산, 석신산, 말론산, 피렐린산, 세바스산, 수베르산, 아젤라산, 사이클로헥산-다이카복실산, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 하이드로프탈산(예를 들어, 테트라하이드로 헥사데하이드로프탈산) 및 대응 무수물을 포함하고, 그 조합을 포함한다.

[0093] 1염기성 카복실산의 예에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등뿐만 아니라 이들의 조합이 포함된다.

[0094] 다가 알코올은 2 내지 18개, 양호하게는, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것을 포함한다.

[0095] 다가 알코올의 예는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 펜타에리트리올, 글리세롤 등을 포함하고 그 중합체를 포함한다.

[0096] 폴리에테르폴리올 잔기의 예는 폴리알킬렌 옥사이드로부터 유도된 것들을 포함한다. 전형적으로, 폴리알킬렌 산화물은, 약 2 내지 약 8개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 약 2 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 함유한다. 알킬렌기는 선형 또는 분지형일 수 있으나 바람직하게는 선형이다. 폴리에테르폴리올 잔기의 예는

폴리에틸렌 산화물 폴리올 잔기, 폴리프로필렌 산화물 폴리올 잔기, 폴리테트라메틸렌 산화물 폴리올 잔기 등을 포함한다.

[0097] R''는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 2차 부틸, 3차 부틸 등과 같은, C₁-C₁₂ 선형 또는 분지형 또는 환형 알킬을 나타낸다.

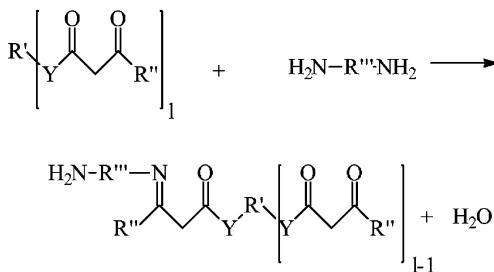
[0098] 아세토아세톡시-작용화된 올리고머는, 예를 들어 유럽 특허 제0 847 420 B1호에 기재된 바와 같이, 알킬 아세토아세테이트, 다이케텐, 또는 다른 아세토아세틸화 화합물을 사용한 폴리하이드록시 화합물의 아세트아세틸화에 의해서 제조될 수 있다.

[0099] 다른 폴리하이드록시 화합물은, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와 하이드록실기를 함유하는 하나 이상의 불포화 단량체의 공중합체일 수 있을 것이다. 폴리하이드록시 중합체의 추가의 예는 부타디엔 및 아크릴로니트릴의 하이드록실-말단 공중합체, 하이드록시-말단 유기폴리실록산, 폴리테트라하이드로푸란 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 카프로락톤계 폴리올을 포함한다.

[0100] 아세토아세톡시 기능화 중합체는, 예를 들어, 독일, 라우엔부르크 소재의 월리-케미 게엠베하(Worlee-Chemie GmbH)로부터 K-FLEX XM-B301로 구매 가능하다.

[0101] 화학식 (V)의 반응액 개질체는, 전형적으로, 에폭시 수지와 반응하지 않지만, 경화제와는 반응한다. 반응액 개질체는 보통 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에 첨가되어, 제2 부분 내의 경화제와의 미숙 반응을 최소화한다. 반응액 개질체는 전형적으로, 실온에서 제2 경화제와 반응성이 아니며, 경화성 접착제 조성물의 제1 부분 내의 이러한 물질과 혼합될 수 있다.

[0102] 반응액 개질체는 1차 아미노 기, 2차 아미노 기 또는 1차 아미노 기와 2차 아미노 기의 혼합물을 갖는 경화제와 반응할 수 있다. 1차 아미노 또는 2차 아미노 기는 반응액 개질체의 말단 카보닐 기와 반응할 수 있다. 단순화를 위해, 반응액 개질체의 한 말단의 카보닐 기와 경화제(H₂N-R'''-NH₂)의 단일 1차 아미노 기의 반응은 다음의 반응으로 나타내어진다.



[0103]

[0104] 경화제와 반응액 개질체 간의 이러한 반응은 전형적으로 경화제와 에폭시 수지 간의 반응보다 더 빠른 속도로 발생한다. 그 다음, 반응액 개질체와의 반응에 의해 소비되지 않는 임의의 경화제는 에폭시 수지와 반응할 수 있다. R', R'' 및 Y는 위 화학식 V로 구성된 잔기이고; 예를 들어, R'''은 위 화학식 IV로 구성된 잔기 R²²에 대응할 수 있을 것이다.

[0105] 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 3 중량 퍼센트의 반응액 개질체를 포함한다. 더 양호하게는, 반응액 개질체는, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 4중량 퍼센트, 적어도 5중량 퍼센트, 적어도 7중량 퍼센트 또는 적어도 10중량 퍼센트에 동등한 양으로 존재한다. 양호하게는, 경화성 접착제 조성물은 20중량 퍼센트까지의 반응액 개질체를 함유한다. 더 양호하게는, 이 양은, 18중량 퍼센트까지, 15중량 퍼센트까지 또는 12중량 퍼센트까지일 수 있을 것이다. 예를 들어, 반응액 개질체는, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 3 내지 20중량 퍼센트의 범위 내 및 더 양호하게는, 4 내지 20중량 퍼센트의 범위 내, 4 내지 15중량 퍼센트의 범위 내, 4 내지 12중량 퍼센트의 범위 내, 4 내지 10중량 퍼센트의 범위 내 또는 5 내지 10중량 퍼센트의 범위 내로 존재할 수 있을 것이다.

[0106] 경화 반응이 상온에서 일어나면, 경화성 접착제 조성물에서의 경화제의 양은, 에폭시 동등물 중량에 대한 아민 수소 동등물 중량의 비가 양호하게는 적어도 0.5:1, 및 더 양호하게는 적어도 0.8:1 또는 적어도 1:1이도록, 선택된다. 상기 비는 최대 2:1 또는 최대 1.5:1일 수 있다. 예를 들어, 비는, 0.5:1 내지 2:1의 범위 내, 및 더 양호하게는, 0.5:1 내지 1.5:1의 범위 내, 0.8:1 내지 2:1의 범위 내, 0.8:1 내지 1.5:1의 범위 내, 0.8:1 내

지 1.2:1의 범위 내, 0.9:1 내지 1.1:1의 범위 내 또는 약 1:1일 수 있다. 비는 종종 에폭시 수지 및 반응액 개질제 둘 모두와 반응하기에 충분한 아민 경화제가 존재하도록 선택된다.

[0107] 그러나, 경화 온도가 고온에서(예를 들어, 100°C 초과 또는 120°C 초과 또는 150°C 초과의 온도) 발생한다면, 종종 더 적은 양의 아민 경화제가 사용된다. 경화성 접착제 조성물 내의 경화제의 양은 종종 반응액 개질제 및 에폭시 수지의 일부와 반응하기에 충분한 몰량으로 존재한다. 예를 들어, 에폭시 동등물 중량에 대한 아민 수소 동등물 중량의 비는, 양호하게는, 1:1 미만 및 더 양호하게는, 0.2:1 내지 0.8:1의 범위 내, 0.2:1 내지 0.6:1의 범위 내 또는 0.3:1 내지 0.5:1의 범위 내이다. 경화제와 반응하지 않은 임의의 에폭시 수지는 고온에서 단일중합을 겪는 경향이 있다.

[0108] 경화된 접착제 조성물은 반응액 개질제가 경화성 접착제 조성물 내에 포함되는 경우에는, 충격시 덜 균열 또는 파손될 것 같다. 즉, 반응액 개질제는 전형적으로, 경화된 접착제 조성물의 충격 박리 강도를 향상시킨다. 충격 박리 강도는, 양호하게는, 13뉴톤 퍼 밀리미터(N/mm) 초과, 및 더 양호하게는, 15N/mm 초과, 20N/mm 초과, 25N/mm 초과 또는 30N/mm 초과이다.

[0109] 에폭시 수지, 경화제, 반응액 개질제 및 개인화제 외에, 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물에 용해할 수 있는, 오일 치환작용제를 임의로 더 포함할 수 있다. 오일 치환제는 에폭시 수지 및 반응액 개질제를 함유하는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분에, 경화제를 함유하는 경화성 접착제 조성물의 제2 부분에, 또는 제1 부분과 제2 부분 모두에 첨가될 수 있다. 오일 치환제는 경화된 접착제 조성물과 탄화수소 함유 물질로 오염된 기재의 표면 사이의 접착력을 증진시키기 위해 첨가될 수 있다.

[0110] 여기에서 이용되는 바로서, 용어 "탄화수소 함유 재료"는, 처리중, 취급중, 저장중, 또는 그 조합에서 기재의 표면을 오염시킬 수 있는, 다양한 물질을 지칭한다. 탄화수소 함유 재료의 예는, 제한적인 것은 아니지만, 광물성 기름, 지방, 드라이 윤활유(dry lubricant), 딥드로잉 오일(deep drawing oil), 부식 방지제, 윤활제, 왁스 등을 포함한다. 기재의 표면은 탄화수소 함유 물질 외에 다른 오염물질을 함유할 수 있다. 그러한 이론에 염메이려는 것은 아니지만, 오일 치환작용제는, 탄화수소 함유 재료를 기재의 표면으로부터 떼어내어 대규모 경화성 접착제 조성물 속으로 이전시키는 것을 용이하게 할 수 있을 것이다. 기재의 표면으로부터의 이러한 이전은 접착제 접합 강도의 향상으로 귀결될 수 있다. 열 경화 단계의 필요 없이, 충분한 접착제 접합 강도가 종종 얻어질 수 있다.

[0111] 임의로 존재하는 오일 치환작용제는, 양호하게는, 상온에서 액체이다. 이들 제제는 전형적으로 기재의 표면에서 탄화수소 함유 물질을 파괴하거나 대체할 수 있으면서, 도포 중인 경화성 접착제 조성물 및 그 결과로 얻어진 경화된 접착제 조성을 둘 모두와 혼화성을 유지한다. 양호하게는, 적절한 오일 치환작용제는, 탄화수소 함유 재료의 표면 장력보다 더 작은 표면 장력 및 탄화수소 함유 재료의 용해도 파라미터와 유사한 용해도 파라미터를 갖는다.

[0112] 양호하게는, 오일 치환작용제는, 35 다인 퍼 센티미터(dynes/cm)까지의 표면 장력을 갖는다. 더 양호하게는, 표면 장력은, 32dynes/cm까지, 30dynes/cm까지 또는 25dynes/cm까지일 수 있다. 양호하게는, 표면 장력은, 적어도 15dynes/cm, 및 더 양호하게는, 적어도 18dynes/cm 또는 적어도 20dynes/cm이다. 양호하게는, 표면 장력은, 15 내지 35 dynes/cm의 범위 내, 및 더 양호하게는, 15 내지 32 dynes/cm의 범위 내, 15 내지 30 dynes/cm의 범위 내, 20 내지 35 dynes/cm의 범위 내, 20 내지 30 dynes/cm의 범위 내, 25 내지 35 dynes/cm의 범위 내, 또는 25 내지 30 dynes/cm의 범위 내일 수 있다. 표면 장력은, 예를 들어, *J. Coll. and Inter. Sci.*, .., 141, 1-12(1991)에 있는 F.K. Hansen 등에 의한 논문에서 설명된 바와 같은, 이른바 펜던트 낙하 시험(펜던트 낙하 형상 분석 방법이라고 지칭되기도 함)을 이용하여 측정될 수 있다.

[0113] 기재의 표면 상의 탄화수소 함유 재료가 알려진 것이면, 오일 치환작용제는, 탄화수소 함유 재료의 표면 장력보다 더 작은 표면 장력을 갖도록, 선택될 수 있다. 더 자세하게는, 양호하게는, 오일 치환작용제는, 탄화수소 함유 재료의 표면 장력보다 적어도 2.5dynes/cm 더 작은 표면 장력을 갖도록, 선택된다. 더 양호하게는, 오일 치환작용제의 표면 장력은, 탄화수소 함유 재료의 표면 장력보다 적어도 4.0dynes/cm 더 작거나, 적어도 8.0dynes/cm 더 작거나, 또는 적어도 12.0dynes/cm 더 작다.

[0114] 많은 실시예에서, 오일 치환제의 용해도 파라미터는 $12 \text{ 내지 } 24.5 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ ($6 \text{ 내지 } 12 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)의 범위 내이다. 예를 들어, 양호하게는, 용해도 파라미터는, $14 \text{ 내지 } 24.5 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ ($7 \text{ 내지 } 12 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)의 범위 내, 및 더 양호하게는, $16 \text{ 내지 } 24.5 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ ($8 \text{ 내지 } 12 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)의 범위 내, $14 \text{ 내지 } 21.5 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ (7 내지

10.5 cal^{0.5}/cm^{1.5})의 범위 내, 14 내지 18 J^{0.5}/cm^{1.5} (7 내지 9 cal^{0.5}/cm^{1.5})의 범위 내 또는 15.3 내지 18 J^{0.5}/cm^{1.5} (7.5 내지 9 cal^{0.5}/cm^{1.5})의 범위 내이다. 용해도 파라미터는, Properties of Polymers라는 책에서 D.W. van Krevelen에 의해 기술된 방법을 이용하여, 미국, 캘리포니아, 페어필드 소재의 켐소프트웨어 인코포레이터드(ChemSW, Inc.)로부터 상품명 몰레큘라 모델링 프로(MOLECULAR MODELING PRO)로 구매 가능한 소프트웨어로 계산될 수 있다: 그들의 화학 구조와의 연관성: 네덜란드, 암스테르담 소재의 엘제비어(Elsevier)에 의해 발간된, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th edition, pp. 200-225, 1990.

[0115] 특정 응용분야에 대해 적합한 오일 치환제를 확인하기 위해 실험적 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 평가될 오일 치환작용제의 약 20 내지 100마이크로리터가 탄화수소 함유 재료의 필름으로 덮인 기재의 표면에 지그시 부착될 수 있다. 적절한 오일 치환작용제는, 전형적으로, 분무될 것이며, 탄화수소 함유 재료의 필름이 파괴되게 할 것이다. 그러한 이론에 얹어놓을 것은 아니지만, 적절한 오일 치환작용제는 탄화수소 함유 재료를 적어도 부분적으로 용해시키거나 및/또는 탄화수소 함유 재료 속으로 적어도 부분적으로 확산할 것이라고 생각된다. 적합한 오일 치환제의 액체는 탄화수소 함유 물질을 충격 영역의 외부로 밀어내는 경향이 있다.

[0116] 실험 방법이 잠정적으로 적절한 오일 치환작용제의 상대적으로 신속한 식별을 가능하게 할 수 있을지라도, 다른 고려사항에 기반하자면, 그러한 시험을 통과한 모든 화합물이 오일 치환작용제로서 성공적으로 이용될 수 있는 것은 아니다. 예를 들어, 어떤 화합물은 필름 파열을 유발할 수 있지만, 경화성 접착제 조성물에서 너무 휘발성이거나 또는 오일 치환작용제로서 유효해지기에 충분하게 경화성 접착제 조성물과 혼화적이지 못하다.

[0117] 많은 상이한 부류의 화합물이 오일 치환제로서 적합하다. 적절한 유형의 화합물은, 제한적인 것은 아니지만, 글리시딜 에스테르, 환형 테르펜, 환형 테르펜 산화물, 모노-에스테르, 다이-에스테르, 트라이-에스테르, 트라이알킬 포스페이트, 에폭시 알칸, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 알킬 에스테르, 알칸, 및 알코올을 포함한다. 오일 치환제는 전형적으로 글리시딜 에테르가 아니다.

[0118] 어떤 오일 치환작용제는 화학식 (VI)의 글리시딜 에스테르이다.

[0119] [화학식 VI]



[0120] [0121] 화학식 (VI)에서, 기 R¹⁰는, 1 내지 18개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는, 알킬렌이다. 화학식 (VI)의 어떤 예시적 화합물에서, 기 R¹⁰는 메틸렌이다. 각각의 R¹¹기는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선형 또는 분지형 알킬이다. 화학식 (VI)의 한 예시적 화합물은, 미국, 오하이오, 컬럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Hexion Specialty Chemicals)로부터 상품명 카르듀라 엔 10(CARDURA N10)으로 구매 가능하다. 이러한 오일 치환제는 탄소 원자수 10개의 고도로 분지화된 3차 카복실산(네오데카노산)의 글리시딜 에스테르이다.

[0122] 일부 오일 치환제는 에스테르이다. 적절한 모노-에스테르는 화학식 (VIIa)로 될 수 있다.

[0123] [화학식 VIIa]

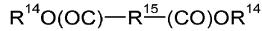
[0124] R¹³-O-(OC)-R¹²

[0125] 화학식 (VIIa)에서, 기 R¹³는, 1 내지 20개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 18개의 탄소 원자, 1 내지 12개의 탄소 원자 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는, 선형 또는 분지형 알킬이다. 기 R¹²는 알킬, 알켄-일(즉, 알켄-일은 알켄의 1가 라디칼이다), 아릴 또는 아릴알킬이다. R¹²를 위해 적절한 알킬 기 및 알켄-일 기는 6 내지 20개의 탄소 원자, 양호하게는, 8 내지 20개의 탄소 원자, 8 내지 18개의 탄소 원자 또는 8 내지 12개의 탄소 원자를 가진다. 알킬 및 알켄-일은 하이드록실 기, 아미노 기, 아릴 기 또는 알킬아릴 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노 기 치환 기는 화학식 -N(R¹)₂(여기에서, 각각의 R¹은 독립적으로 수소, 알

킬, 아릴 또는 알킬아릴임)로 된다. R^1 , R^{12} 및 치환기를 위해 적절한 아릴 기는, 양호하게는, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 아릴 기는 종종 페닐이다. R^1 을 위해 적절한 알킬 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 6개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. R^1 , R^{12} , 및 치환기를 위해 적절한 아릴알킬 기는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 부분, 및 페닐과 같은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 부분을 갖는다. 화학식 (VIa)의 예시적 오일 치환작용제는, 제한적인 것은 아니지만, 메틸 올레이트와 같은 알킬 올레이트 및 아이소데실 벤조에이트와 같은 알킬 벤조에이트를 포함한다.

[0126] 오일 치환작용제로서 이용되는 적절한 다이-에스테르는, 화학식 (VII)로 될 수 있다.

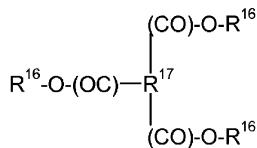
[0127] [화학식 VII]



[0129] 화학식 (VII)에서, 각각의 R^{14} 기는, 적어도 3개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 3 내지 20개의 탄소 원자, 3 내지 18개의 탄소 원자, 3 내지 12개의 탄소 원자 또는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선형 또는 분지형 알킬이다. R^{15} 기는 알칸-다이일(즉, 알칸-다이일은 알칸의 2가 라디칼이며, 알킬렌으로 지칭될 수 있음), 헤테로알칸-다이일(즉, 헤테로알칸-다이일은 헤테로알칸의 2가 라디칼이며, 헤테로알켄으로 지칭될 수 있음) 또는 알켄-다이일(즉, 알켄-다이일은 알켄의 2가 라디칼임)이다. 알칸-다이일, 헤테로알칸-다이일, 및 알켄-다이일은, 적어도 2개의 탄소 원자를 가지며, 양호하게는, 2 내지 20개의 탄소 원자, 2 내지 16개의 탄소 원자, 2 내지 12개의 탄소 원자, 또는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 헤테로알킬렌-다이일 내의 헤테로원자는 옥시, 티오 또는 -NH-일 수 있다. 알칸-다이일, 헤�테로알칸-다이일 및 알켄-다이일은 하이드록실 기, 아미노 기, 아릴 기 또는 알킬아릴 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노 기 치환기는 화학식 $-N(R^1)_2$ 의 것 일 수 있으며, 여기에서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R^1 및 치환기를 위해 적합한 아릴 기는, 양호하게는, 페닐 기와 같이 6 내지 12개의 탄소를 갖는다. R^1 및 치환기를 위해 적절한 알킬아릴 기는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 부분, 및 페닐과 같은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 부분을 갖는다. R^1 을 위해 적절한 알킬 기는, 양호하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 화학식 (VII)의 예시적인 다이-에스테르는, 제한적인 것은 아니지만, 다이에틸헥실 말레이트와 같은 다이알킬 말레이트, 다이아이소부틸 아디페이트와 같은 다이알킬 아디페이트, 다이아이소부틸 석시네이트와 같은 다이알킬 석시네이트, 다이아이소부틸 글루타레이트와 같은 다이알킬 글루타레이트, 다이부틸 푸마레이트와 같은 다이알킬 푸마레이트, 및 다이부틸 글루타메이트와 같은 다이알킬 글루타메이트를 포함한다.

[0130] 오일 치환작용제로서 이용되는 적절한 트라이-에스테르는, 화학식 (VIII)로 될 수 있다.

[0131] [화학식 VIII]



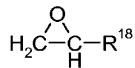
[0132]

[0133] 화학식 (VIII)에서, 각각의 R^{16} 기는, 적어도 3개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 3 내지 20개의 탄소 원자, 3 내지 18개의 탄소 원자, 3 내지 12개의 탄소 원자 또는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선형 또는 분지형 알킬이다. R^{17} 기는, 알칸-트라이일(즉, 알칸-트라이일은 알칸의 3가 라디칼임), 헤테로알칸-트라이일(즉, 헤�테로알칸-트라이일은 헤�테로알칸의 3가 라디칼임), 또는 알켄-트라이일(즉, 알켄-트라이일은 알켄의 3가 라디칼임)이다. 알칸-트라이일, 헤�테로알칸-트라이일, 및 알켄-트라이일은, 적어도 2개의 탄소 원자를 가지며, 양호하게는, 2 내지 20개의 탄소 원자, 2 내지 16개의 탄소 원자, 2 내지 12개의 탄소 원자, 또는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 헤테로알킬렌-다이일 내의 헤테로원자는 옥시, 티오 또는 -NH-일 수 있다. 알칸-트라이일, 헤�테로알칸-트라이일 및 알켄-트라이일은 하이드록실 기, 아미노 기, 아릴 기 또는 알킬아릴 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

나 치환되지 않을 수 있다. 적합한 아미노 기 치환기는 화학식 $-N(R^1)_2$ 의 것일 수 있으며, 여기에서, R^1 은 수소, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴이다. R^1 및 치환기를 위해 적합한 아릴 기는, 양호하게는, 페닐 기와 같이 6 내지 12개의 탄소를 갖는다. R^1 및 치환기를 위해 적절한 알킬아릴 기는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 및 양호하게는, 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 부분, 및 페닐과 같은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 부분을 갖는다. R^1 을 위해 적절한 알킬 기는, 양호하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 화학식 VIII의 예시적인 화합물은, 제한적인 것은 아니지만, 트라이부틸 시트레이트와 같은 트라이알킬 시트레이트를 포함한다.

[0134] 오일 치환작용제는 화학식 (IX)의 에폭시 알칸으로부터 선택될 수 있다.

[0135] [화학식 IX]



[0136]

[0137] 화학식 (IX)에서, R^{18} 기는 알킬 또는 퍼플루오로알킬이다. 알킬 또는 퍼플루오로알킬 기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬 기 또는 퍼플루오로알킬 기는, 양호하게는, 3 내지 20개의 탄소 원자, 4 내지 20개의 탄소 원자, 4 내지 18개의 탄소 원자, 4 내지 12개의 탄소 원자, 또는 4 내지 8개의 탄소 원자와 같은 적어도 3개의 탄소 원자를 갖는다. 화학식 (IX)의 예시적인 화합물은, 제한적인 것은 아니지만, 1H,1H,2H-퍼플루오로(1,2-에폭시)헥산, 3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시데칸 및 1,2-에폭시사이클로펜탄을 포함한다.

[0138] 오일 치환제로서 이용하기에 적합한 환형 테르펜은, 제한적인 것은 아니지만, 리모넨, 알파-피넨, 베타-피넨, 1,8-시네올 등을 포함한다. 적합한 환형 테르펜 산화물은, 제한적인 것은 아니지만, 리모넨 산화물 및 알파-피넨 산화물을 포함한다.

[0139] 오일 치환작용제로서 이용하기에 적합한 트라이알킬 포스페이트는, 양호하게는, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는다. 일부 예시적인 트라이알킬 포스페이트는, 제한적인 것은 아니지만, 트라이프로필 포스페이트, 트라이에틸포스페이트 및 트라이부틸 포스페이트를 포함한다.

[0140] 오일 치환작용제로서 이용될 수 있는 알킬 메타크릴레이트는, 양호하게는, 적어도 4개의 탄소 원자, 적어도 6개의 탄소 원자, 또는 적어도 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 예를 들어, 알킬 기는, 6 내지 20개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 알킬 메타크릴레이트 내의 알킬은 환형, 선형, 분지형 또는 이들의 조합일 수 있다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 아이소데실 메타크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트를 포함한다.

[0141] 오일 치환작용제로서 이용하기에 적합한 비닐 알킬 에스테르는, 양호하게는, 적어도 2개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 적어도 4개의 탄소 원자 또는 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는다. 예를 들어, 알킬 기는, 2 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있을 것이며, 더 양호하게는, 4 내지 20개의 탄소 원자, 4 내지 18개의 탄소 원자, 4 내지 12개의 탄소 원자, 또는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 비닐 알킬 에스테르 내의 알킬은 환형, 선형, 분지형 또는 이들의 조합일 수 있다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 10개의 탄소 원자를 갖는 고도로 분지된 카복실산의 비닐 에스테르인 베오바 10(VEOVA 10)을 포함한다. 베오바 10은, 미국, 오하이오, 컬럼버스 소재의 핵시온 스페셜티 케미컬즈의 상품명이다.

[0142] 오일 치환작용제로서 알킬 트라이알콕실란 화합물은, 양호하게는, 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 2 내지 10개의 탄소 원자 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 알킬 기는 1차 아미노 기와 같은 아미노 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알콕시 기는, 양호하게는, 1 내지 6개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 1 내지 4개의 탄소 원자 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 3-아미노프로필트라이에톡시실란을 포함한다.

[0143] 오일 치환작용제로서 이용될 수 있는 알칸은, 양호하게는, 적어도 6개의 탄소 원자를 함유한다. 예를 들어, 알칸은, 양호하게는, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자 또는 적어도 12 탄소 원자를 가질 수 있을 것이다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, n-헵탄, n-데칸, n-운데칸 및 n-도데칸을 포함한다.

[0144] 오일 치환작용제로서 이용될 수 있는 알코올은, 양호하게는, 적어도 6개의 탄소 원자, 및 더 양호하게는, 적어도 8개의 탄소 원자 또는 적어도 12개의 탄소 원자를 함유한다. 예는, 제한적인 것은 아니지만, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 및 1-데칸올을 포함한다.

[0145] 표 1은 예시적인 오일 치환제에 대한 표면 장력 값 및 용해도 파라미터 값을 포함한다.

[0146]

[표 1]

다양한 오일 치환제의 특징

오일 치환제	표면 장력 (dyne/cm)	용해도 파라미터 (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
1H,2H-페플루오로(1,2-에폭시)헥산	15.6	9.43
3-[2-(페플루오로헥실)에톡시]1,2-에폭시프로판	18.3	9.17
3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄	21.4	8.11
1,2-에폭시옥탄	23.2	8.12
1,2-에폭시헥산	23.9	8.31
1,2-에폭시부탄	24.3	8.31
1,2-에폭시도데칸	25.1	8.08
1,2,7,8-다이에폭시옥탄	26.6	9.07
1,2-에폭시데칸	27.8	8.10
1,2-에폭시사이클로펜탄	30.4	9.13
사이클로헥센 옥사이드	31.6	8.93
n-데칸	22.7	7.41
n-헵тан	20.3	7.19
1-옥탄올	25.2	9.66
2-옥탄올	26.5	9.57
3-아미노프로필트라이에톡시실란	23.5	9.37
베오마 10	23.8	8.42
a-페넨	26.3	8.06
b-페넨	27.8	8.33
리모넨	26.9	8.02
1,8-시네올	29.3	8.65
b-페넨 산화물	30.2	9.00
리모넨 옥사이드	31.4	8.80
a-페넨 산화물	31.4	8.89
메틸 유판레이트	29.0	8.19
아이소데실 벤조에이트	29.6	9.19
다이메릴 아디페이트	31.2	9.58
다이부틸 말레이트	27.6	9.08
다이부틸 푸마레이트	28.7	9.08
다이에틸헥실 말레이트	25.6	8.60
트라이에틸 시트레이트	32.1	11.10
트라이부틸 시트레이트	26.9	10.24
트라이부틸 포스페이트	26.9	9.17
카르듀라 N-10	28.9	8.84
3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트	26.7	8.10
1,3-비스(글리시도시프로필)-테트라메틸다 이실록산	30.4	8.63
2,(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸 트라이메톡시실란	31.2	8.70

[0147]

[0148] 경화성 접착제 조성물은, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 0.01 중량 퍼센트의 오일 치환작용제를 포함할 수 있을 것이다. 양은, 더 양호하게는, 적어도 0.05중량 퍼센트, 적어도 0.1중량 퍼센트, 적어도 0.2중량 퍼센트, 적어도 0.5중량 퍼센트, 또는 적어도 1중량 퍼센트이다. 경화성 접착제 조성물은, 양호하게는, 25중량 퍼센트까지, 및 더 양호하게는, 20중량 퍼센트까지, 15중량 퍼센트까지 또는 10중량 퍼센트까지의 오일 치환작용제를 포함한다. 많은 실시예에서, 오일 치환작용제는, 양호하게는, 0.1 내지 25중량 퍼센트의 범위 내 및 더 양호하게는, 0.5 내지 20중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 20중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 10중량 퍼센트의 범위 내 또는 2 내지 10 중량 퍼센트의 범위 내의 양으로 존재한다.

[0149]

어떤 양호한 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 적어도 20중량 퍼센트 에폭시 수지, 적어도 3중량 퍼센트 경화제, 적어도 5중량 퍼센트 반응액 개질제, 적어도 5중량 퍼센트 강인화제, 및 적어도 0.1중량 퍼센트 오일 치환작용제를 함유한다. 어떤 다른 양호한 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 20 내지 90중량 퍼센트 에폭시 수지, 3 내지 30중량 퍼센트 경화제, 3 내지 20중량 퍼센트 반응액 개질제, 5 내지 55중량 퍼센트 강인화제, 및 0.1 내지 25중량 퍼센트 오일 치환작용제를 함유한다. 다른 양호한 경화성 접착제 조성물은, 20 내지 70중량 퍼센트 에폭시 수지, 3 내지 20중량 퍼센트 경화제, 4 내지 15중량 퍼센트 반응액 개질제, 5 내지 40중량 퍼센트 강인화제, 및 0.5 내지 20중량 퍼센트 오

일 치환작용제를 함유한다. 또다른 양호한 경화성 접착제 조성물은, 30 내지 60중량 퍼센트 에폭시 수지, 5 내지 20중량 퍼센트 경화제, 4 내지 10중량 퍼센트 반응액 개질제, 5 내지 30중량 퍼센트 강인화제, 및 1 내지 10중량 퍼센트 오일 치환작용제를 함유한다. 양은 경화성 접착제 조성물의 총 중량 기반이다.

[0150] 충전제(filler)와 같은 다른 임의의 성분들이 경화성 접착제 조성물에 첨가될 수 있다. 충전제는, 경화성 접착제 조성물의 제1 부분, 경화성 접착제 조성물의 제2 부분 또는 경화성 접착제 조성물의 제1 부분과 제2 부분 모두에 대해 첨가될 수 있다. 충전제는, 접착을 촉진하거나, 부식 내성을 향상시키거나, 접착제의 유동학적 성질을 제어하거나, 경화 중의 수축을 저감시키거나, 경화를 가속하거나, 오염물을 흡수하거나, 열 내성을 향상시키거나, 및/또는 그 어떤 조합이든지를 위해, 종종 첨가된다. 충전제는 무기물, 유기물, 또는 무기물과 유기물 모두를 함유하는 혼성 물질일 수 있다. 충전제는 임의의 적합한 크기와 형상을 가질 수 있다. 일부 충전제는 구형, 타원형 또는 판(platelet)형을 갖는 입자 형태로 있다. 다른 충전제는 섬유 형태로 있다.

[0151] 일부 충전제는 무기 섬유, 예를 들어 섬유 유리(예를 들어, 글래스 울(glass wool) 및 글래스 필라멘트(glass filament)), 미네랄 울(mineral wool)(예를 들어, 락 울(rock wool) 및 슬래그 울(slag wool)) 및 내화 세라믹 섬유이다. 어떤 예시적 무기 섬유는, SiO_2 , Al_2O_3 의 혼합물을 또는 그 조합을 포함한다. 무기 섬유는, CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , 다른 산화물 또는 그 혼합물을 더 포함할 수 있다. 적절한 무기 섬유는, 네덜란드, 로에르몬드에 소재하는 라피누스 파이버스 비브이(Lapinus Fibres BV)로부터 상품명 코트포스(COATFORCE)(예를 들어, COATFORCE CF50 및 COATFORCE CF10)로 구매 가능하다. 다른 예시적인 무기 섬유는 규회석(즉, 규산칼슘)으로부터 제조될 수 있다.

[0152] 다른 충전제는 아라미드 섬유와 같은 유기 섬유 및 폴리에틸렌 섬유와 같은 폴리올레핀 섬유이다. 이들 유기 섬유는 이들의 소수성 또는 친수성 특징을 변경시키기 위해 처리되거나 처리되지 않을 수 있다. 예를 들어, 일부 유기 섬유는 이들을 소수성으로 만들거나 이들의 소수성을 증가시키기 위해 특수 처리된다. 섬유는 피브릴화될 수 있다. 적절한 폴리올레핀 섬유는, 미국, 네바다, 리노 소재의 이피 미네랄즈(EP Minerals)로부터 상품명 실로티스(SYLOTHIX)(예를 들어, SYLOTHIX 52 및 SYLOTHIX 53)로 구매 가능한 것, 이피 미네랄즈로부터 상품명 아브로티스(ABROTHIX)(예를 들어, ARBOTHIX PE100)로 구매 가능한 것, 미국, 테네시, 존슨 시티 소재의 미니파이버즈, 인코포레이티드(MiniFIBERS, Inc.)로부터 상품명 쇼트 스투프(SHORT STUFF)(예를 들어, SHORT STUFF ESS2F 및 SHORT STUFF ESS5F)로 구매 가능한 것, 및 미국, 텍사스, 휴스턴 소재의 인핸스/플루오로-실, 리미티드(Inhance/Fluoro-Seal, Limited)로부터 상품명 인핸스(INHANCE)(예를 들어, INHANCE PEF)로 구매 가능한 것과 같은 고밀도 폴리에틸렌 섬유를 포함한다. 예시적인 아라미드 섬유는 미국, 텍사스, 휴스턴 소재의 인핸스/플루오로-실, 리미티드로부터 상품명 인핸스(예를 들어, INHANCE KF)로 구매 가능하다.

[0153] 다른 적절한 충전제는, 실리카-겔, 칼슘 실리케이트, 칼슘 니트레이트, 칼슘 포스페이트, 칼슘 몰리브네이트, 칼슘 카르보네이트, 칼슘 하이드록시드, 품드 실리카, 벤토나이트, 유기 점토, 알루미늄 트라이하이드레이트, 유리 미소 구체, 중공형 유리 미소 구체, 중합체 미소 구체 및 중공형 중합체 미소 구체와 같은 점토를 포함한다. 충전제는 산화 제2철, 벽돌 가루, 카본 블랙(carbon black), 산화티탄 등과 같은 안료일 수도 있다. 이들 충전제 중 어느 것이든 이들을 경화성 또는 경화된 접착제 조성물과 더 양립할 수 있게 하기 위해 표면 개질될 수 있다.

[0154] 예시적 충전제는, 미국, 메릴랜드, 컬럼비아 소재의 더블유.알. 그레이스(W.R. Grace)로부터 상품명 쉴덱스(SHIELDEX)(예를 들어, SHIELDEX AC5)로 구매 가능한 합성 무정형 실리카 및 칼슘 하이드록시드, 독일, 하나우 소재의 카보트 게엠베하(Cabot GmbH)로부터 상품명 CAB-O-SIL(예를 들어, CAB-O-SIL TS 720)로 구매 가능하고 소수성 표면을 마련하기 위해 폴리다이메틸실록산으로 처리된 품드 실리카, 독일, 듀셀도르프 소재의 데구사(Degussa)로부터 상품명 AEROSIL(예를 들어, AEROSIL VP-R-2935)로 구매 가능한 소수성 품드 실리카, 프랑스 소재의 시브이피 에스.에이.(CVP S.A.)로부터의 유리 구슬 클래스 IV(250 내지 300마이크로미터), 및 독일, 쉬반도로프 소재의 나발텍 게엠베하(Nabaltec GmbH)로부터 상품명 어피랄 24 이에스에프(APYRAL 24 ESF)로 구매 가능한 에폭시실란-기능화 (2wt%) 알루미늄 트라이하이드레이트의 혼합물을 포함한다.

[0155] 일부 실시예에서, 친유성 표면을 갖는 충전제가 경화성 접착제 조성물에 포함된다. 그러한 이론에 얹메이려는 것은 아니지만, 이러한 충전제는 기재의 표면에 있는 탄화수소 함유 재료의 적어도 일부를 흡수할 수 있을 것이고, 그래서 접착제 접합을 향상시킨다고 생각된다.

[0156] 경화성 접착제 조성물은 어떤 적절한 양의 충전제이든 함유할 수 있을 것이다. 양호한 실시예에서, 경화성 접착제 조성물은, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 0.01 내지 50중량 퍼센트의 충전제를 함유한다.

양은, 더 양호하게는, 0.5 내지 50중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 40중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 30중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 20중량 퍼센트의 범위 내, 1 내지 10중량 퍼센트의 범위 내, 5 내지 30중량 퍼센트의 범위 내 또는 5 내지 20중량 퍼센트의 범위 내일 수 있다.

[0157] 경화성 접착제 조성물은 임의의 수의 다른 임의의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 임의의 접착 촉진제(adhesion promoter)가 첨가될 수 있다. 예시적 접착 촉진제는, 제한적인 것은 아니지만, 다양한 실란 화합물을 포함한다. 접착 촉진제에 적합한 일부 실란 화합물은 경화성 접착제 조성물 내의 하나 이상의 성분과 반응할 수 있는 아미노 기 또는 글리시딜 기를 갖는다. 다른 예시적인 접착 촉진제는, 미국 특허 6,632,872호(펠리트(Pellerite) 등)에 기재된 것과 같은 다양한 칠레이트제(chelating agent), 및 일본, 도쿄 소재의 아데카코퍼레이션(Adeka Corporation)으로부터 상품명 EP-49-10N 및 EP-49-20으로 구매 가능한 것과 같은 다양한 칠레이트-개질된 에폭시 수지를 포함한다.

[0158] 경화성 접착제 조성물에 용매가 더 포함될 수 있을 것이다. 존재한다면, 용매는, 양호하게는, 경화성 접착제 조성물과 혼화성을 갖게 선택된다. 용매는, 경화성 접착제 조성물의 제1 부분 또는 제2 부분 중 어느 하나의 점도를 낮추기 위해 첨가되거나, 경화성 접착제 조성물에 포함되는 다양한 성분 중 하나와 함께 첨가될 수 있다. 용매의 양은, 양호하게는, 최소화되고, 특히, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 10 중량 퍼센트 미만이다. 용매는, 더 양호하게는, 경화성 접착제 조성물의 총 중량에 기반하여, 8 중량 퍼센트 미만, 6 중량 퍼센트 미만, 4 중량 퍼센트 미만, 2 중량 퍼센트 미만, 1중량 퍼센트 미만, 또는 0.5 중량 퍼센트 미만이다. 적합한 유기 용매에는 경화성 접착제 조성물에서 용해성이며, 경화 동안 또는 그 후에 경화된 접착제 조성물을 형성하기 위하여 제거될 수 있는 것들이 포함된다. 예시적인 유기 용매는, 제한적인 것은 아니지만, 툴루엔, 아세톤, 다양한 알코올 및 자일렌을 포함한다.

[0159] 경화성 접착제 조성물은 제1 부분 및 제2 부분의 형태로 있다. 제1 부분은, 양호하게는, 에폭시 수지, 반응액 개질체를 포함하고, 에폭시 수지 또는 반응액 개질체와 반응하지 않는 다른 성분을 더한다. 제2 부분은, 양호하게는, 경화제를 포함하고, 경화제와 전형적으로 반응하지 않는 다른 성분을 더한다. 장인화제 및 오일 치환제는 각각 독립적으로, 제1 부분 또는 제2 부분 중 어느 하나에 첨가될 수 있다. 각 부분에 있는 성분들은, 양호하게는, 각 부분 내에서의 반응성을 최소화 하도록 선택된다.

[0160] 경화성 조성물은, 부가적 성분을 함유할 수 있거나 또는 경화성 접착제 조성물의 성분들을 더 분리할 수 있는 제3 부분과 같은 하나 이상의 부가적 부분들을 포함할 수 있을 것이다. 예를 들어, 에폭시 수지는 제1 부분에 있을 수 있고, 경화제는 제2 부분에 있을 수 있으며, 반응액 개질체는 제3 부분에 있을 수 있다. 장인화제 및 오일 치환제는 각각 독립적으로, 제1, 제2 또는 제3 부분 중 임의의 것에 있을 수 있다.

[0161] 경화성 접착제 조성물의 다양한 부분을 함께 혼합하여, 경화된 접착제 조성물을 형성한다. 이러한 부분들은, 전형적으로, 경화성 접착제 조성물을 사용하기 직전에, 서로 혼합된다. 혼합물에 포함된 각각의 부분의 양은, 양호하게는, 아민 수소 원자에 대한 옥시란 기의 원하는 몰비, 및 아민 수소 원자에 대한 반응액 개질체의 원하는 몰비를 제공하도록 선택된다.

[0162] 경화성 접착제 조성물은, 예를 들어, 상온에서 경화될 수 있거나, 상온 및 그 후의 승온된 온도에서 경화될 수 있거나 또는 승온된 온도(예를 들어, 100°C 초과, 120°C 초과, 또는 150°C 초과)에서 경화될 수 있다. 상온에서 경화성 접착제 조성물의 경화를 개시하지만, 그 후 경화를 가속하기 위해 승온된 온도로 온도를 높이는 것도 가능하다. 어떤 실시예에서, 접착제는, 양호하게는, 상온에서 적어도 3시간 동안 경화되며, 더 양호하게는, 적어도 6시간 동안, 적어도 12시간 동안, 적어도 18시간 동안, 적어도 24시간 동안, 적어도 48시간 동안 또는 적어도 72시간 동안 경화된다. 다른 실시예에서, 접착제는, 양호하게는, 상온에서 어떤 적절한 길이의 시간 동안 경화되고, 그 후 예를 들어, 180°C와 같은 승온된 온도에서 10분까지의 시간 동안, 또는 더 양호하게는, 20분까지의 시간 동안, 30분까지의 시간 동안, 60분까지의 시간 동안, 120분까지의 시간 동안, 또는 120분을 초과하는 시간 동안까지도 더 경화된다.

[0163] 접착제 조성물은 단기간의 열 경화 후에, 원하는 응집 강도에 도달할 수 있다. 응집 강도가 동일하거나 상이한 조건 하에서의 추가의 경화 시에 종종 증가할 수 있으므로, 경화의 종류는 여기에서 부분 경화로 지칭된다. 원칙적으로, 부분 경화는 임의의 종류의 가열을 사용하여 실시될 수 있다. 일부 실시 양태에서는, 부분 경화를 위해 유도 경화(induction curing)(예를 들어, 점 유도 경화(spot induction curing) 또는 고리 유도 경화(ring induction curing))를 사용할 수 있다. 유도 경화는 교류가 통과되는 유도 코일을 경화된 접착제 조성물에 근접하게 배치하여 전도성 물질에서 열을 발생시키기 위해 전력을 사용하는 비접촉식 가열법이다. 코일 속의 교류 전류는, 접착제 조성물 및/또는 그것이 부착된 기재 속에서 순환 전류를 생성하는, 전자기장을 발생시

킨다. 접착제 조성물 및/또는 그것이 부착된 기재 속의 이러한 순환 전류는 재료의 저항에 대항하여 흐르며, 열을 발생시킨다. 유도 경화 장비는, 예를 들어, 독일, 이스마닝 소재의 아이에프에프-게엠베하(IFF-GmbH)로부터 구매 가능하다. 유도 경화는, 양호하게는, 예를 들어, 80°C 내지 180°C의 범위 내의 온도에서, 120초까지, 및 더 양호하게는, 90초까지, 60초까지, 45초까지, 또는 30초까지의 노출 시간으로 발생할 수 있을 것이다. 또 다른 실시예에서는, 접착제 조성물이, 상온, 승온된 온도 또는 둘다에서 더 경화시키는 단계가 후속되는, 유도 경화 작용을 받을 수 있을 것이다.

[0164] 경화된 접착제 조성물은, 전형적으로, 하나 이상의 기재와 견고한 접합을 이룬다. 접합은, 전형적으로, 오버랩 전단 시험(overlap shear test)에서 시험될 때, 접합이 높은 전단 값에서 응집적으로 부숴져 나가는 경우 및/또는 T-박리 시험(T-peel test)에서 시험될 때, 높은 T-박리 강도 값이 얻어지는 경우에, 견고하다고 간주된다. 접합은 세개의 상이한 모드로 파괴될 수 있을 것이다. 즉, (1) 접착제의 부분들을 두개의 금속 표면의 모두에 접착된 채로 남기고 접착제가 갈라져 나가는 응집 파괴 모드; (2) 접착제가 어느 한 금속 표면으로부터 뜯겨져 나가는 접착 파괴 모드; 또는 (3) 접착 파괴와 응집 파괴의 조합(즉, 혼합 모드 파괴).

[0165] 경화된 접착제 조성물은 전형적으로 깨끗한 금속 표면 및 탄화수소 함유 물질, 예컨대 다양한 오일 및 윤활유로 오염된 금속 표면에 접착될 수 있다. 경화된 접착제 조성물은, 양호하게는, 오버랩 전단 강도(overlap shear strength)에 의해 측정된 바로서, 적어도 17.2 MPa (2500 psi)의 응집 강도(cohesive strength)를 갖는다. 더 양호하게는, 오버랩 전단 강도는, 적어도 20.7MPa(3000psi), 적어도 22.1MPa(3200psi) 또는 적어도 24.1MPa(3500psi)이다.

[0166] 경화된 접착제 조성물은, 결합될 2개의 부분 사이(즉, 2개의 기재의 2개의 표면 사이)에 경화성 접착제 조성물을 도포하고, 접착제를 경화시켜 접합된 조인트(joint)를 형성함으로써, 용접(weld) 또는 기계식 체결구(mechanical fastener)를 보완하거나 또는 이를 완전히 제거하기 위해, 이용될 수 있을 것이다. 이 발명의 접착제가 도포될 수 있을 것인 적절한 기재는, 금속(예를 들어, 강, 철, 동, 알루미늄, 또는 그 합금), 탄소섬유, 유리 섬유, 유리, 에폭시 섬유 혼성물, 목재, 및 그들의 어떤 조합이든 포함한다. 어떤 실시예에서는, 기재 중 적어도 하나는 금속이다. 다른 실시예에서는, 두개의 기재 모두 금속이다.

[0167] 기재의 표면은 경화성 접착제 조성물의 도포 전에 세정될 수 있을 것이다. 그러나, 접착제 조성물은, 표면에 탄화수소 함유 물질을 갖는 기재에 도포되는 경우의 응용분야에도 유용하다. 특히, 경화성 접착제 조성물은, 예를 들어 압연유(mill oil), 절삭유(cutting fluid) 및 드로우 오일(draw oil)과 같은 다양한 오일 및 윤활유로 오염된 강 표면에 도포될 수 있을 것이다.

[0168] 접착제 접합 영역에서, 경화성 접착제 조성물은, 액체, 페이스트, 분무(spray), 또는 가열시 액화될 수 있는 고체로서 도포될 수 있을 것이다. 경화성 접착제 조성물은, 연속적인 필름으로서 또는 점, 줄무늬, 대각선 또는 유용한 접합의 형성으로 귀결될 것인 어떤 다른 기하학적 형태로든 도포될 수 있을 것이다. 어떤 실시예에서는, 경화성 접착제 조성물은 액체 또는 페이스트의 형태로 있다.

[0169] 원한다면, 경화된 접착제 조성물에 의해 제공되는 접합이 용접 또는 기계적 체결에 의해 지지될 수 있다. 용접은 점 용접으로서, 연속 시임(seam) 용접으로서, 또는 접착제 조성물과 상호작용하여 기계적으로 견실한 체결부를 형성할 수 있는 임의의 다른 용접 기술로서 일어날 수 있다.

[0170] 경화된 접착제 조성물은 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 이들은 선박 운송수단, 항공 운송수단, 또는 자동차 및 모터바이크와 같은 차량 운송수단의 조립체와 같은 운송수단 조립체에 있어서 구조용 접착제로서 사용될 수 있다. 특히, 접착제 조성물은, 헬-플랜지 접착제(hem-flange adhesive)로서 또는 바디 프레임 구조(body frame construction)에서 이용될 수 있을 것이다. 접착제 조성물은, 건축 응용분야에서의 구조용 접착제로서, 또는 다양한 가정용 및 산업용 기기에서의 구조용 접착제로서 이용될 수도 있을 것이다.

[0171] 이 발명의 다른 객체는, 이 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 반응 생성물을 포함하는, 경화된 접착제 조성물에 관한 것이다. 이 맥락에서, 반응 생성물은, 경화성 접착제 조성물의 제1 부분과 제2 부분을 혼합하고, 이 혼합물을 중합화 반응이 출발하는 적절한 온도에 둠으로써 얻어진다.

[0172] 이 발명은, 서로 대면하는 제1 표면과 제2 표면을 포함하고, 이 발명에 따른 경화된 접착제 조성물이 제1 표면과 제2 표면 사이에 끼어 있는, 접합된 물품에 관한 것이기도 하다. 접합된 물품의 제1 표면과 제2 표면은, 그들이 경화성 접착제 조성물로 덮이기 전에, 세정, 특히, 지방이 제거될 수 있을 것이다. 그러나, 제1 표면 및/또는 제2 표면은 오일 층으로 덮여 있을 수도 있을 것이며, 다시 말해서, 세정 단계가 필수적인 것은 아니다.

[0173] 접합된 물품은, 혼성 물품으로 구성될 수도 있을 것이다. 그 경우에, 탄소 섬유 매트, 유리 섬유 매트 또는 중

합체 섬유 매트와 같은 평편한 기재로 된 층들 사이에 교번적으로 배열된 다수의 접착제 조성물을 층들을 끼워두는 것도 가능하다.

[0174] 이 발명의 다른 객체는, 적어도 두개의 기재를 서로 접합하는 방법이며:

- 이 발명에 따른 경화성 접착제 조성물의 제1 부분과 제2 부분을 적절한 비율로 혼합하는 단계, 기재들의 하나 또는 두개를 혼합된 접착제 조성물로 적어도 부분적으로 덮는 단계,

- 혼합된 접착제 조성물로 덮인 구역에서 기재들을 접촉시키는 단계, 및

- 혼합된 접착제 조성물이 경화되게 하는 단계를 포함한다.

[0178] 조성물은, 예를 들어, 금속을 금속에, 금속을 탄소 섬유에, 탄소 섬유를 탄소 섬유에, 금속을 유리에, 또는 탄소 섬유를 유리에 접합하기 위해 이용될 수 있을 것이다.

[0179] 이 방법의 양호한 실시예에 따르면, 기재의 하나 또는 두개는, 혼합된 접착제 조성물을 도포하기 전에 제거되지 않은, 오일 층으로 덮여 있다.

[0180] 이 발명은, 적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리올 화합물과 반응시킴으로써, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물을, 경화성 에폭시 수지를 위한 경화제로서 이용하는 것에 관한 것이기도 하며, 폴리올 화합물은, 양호하게는, 에폭시화 폴리-THF를 포함한다.

[0181] 마지막으로, 이 발명은, 적어도 하나의 1차 아민, 2차 아민 및/또는 티올을 적어도 하나의 말단 에폭시 기를 포함하는 적어도 하나의 폴리올 화합물과 반응시킴으로써, 에폭시-아민 및/또는 에폭시-티올 부가물을, 2부분 경화성 에폭시 접착제를 위한 경화제로서 이용하는 것에 관한 것이며, 폴리올 화합물은, 양호하게는, 에폭시화 폴리-THF를 포함한다.

[0182] 이 발명의 객체 및 장점은 다음의 예에 의해 더 예시되지만, 이러한 예에서 인용되는 그들의 특정한 재료 및 양뿐만 아니라, 다른 조건 및 상세사항은 이 발명을 부당하게 제한하려는 것으로 해석되지 않아야 한다. 이러한 예는 단지 예시적 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구의 범위의 보호범위를 제한하려는 의미가 아니다.

[0183] 다음의 표 2는 이용되는 물질의 개요를 제공한다:

[0184]

[표 2]

사용된 재료의 용어 해설

물질	설명
에폰(Epon) 828	헥시온으로부터의 표준 DGEBA-에폭시 수지
에포닐 757	에어 프러덕츠로부터의 반응성 회색 제(사이클로헥산다이메탄올의 글리시딜 에테르)
에포넥스 1510	헥시온으로부터의 수소와 화합된 비스페놀 A 다이글리시딜에테르
EP-49-10N	214g(eq.)의 동등물 중량을 갖는 칼레이트 개질된 에폭시 수지 그 것은 일본, 아데카로부터 구매됨
DEN 431	다우로부터의 애폭시 노블락
카르듀라 E10P	헥시온으로부터 구매 가능한 베르사틱(Versatic TM) 산 10의 글리시딜 에스테르
카네 에이스 MX 257	표준 DGEBA 수지(에폰 828 또는 동등물)에서의 코어센 입자(37%)의 마스터배치. 코어는 니트(neat) 폴리부타디에 중합체로 만들어진다. 셀은 PMMA로 만들어진다. 그것은 카네카(Kaneka)로부터 구매 가능하다.
K-FLEX XM B301	킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 구매 가능한 아세토아세토기능화 저분자량 폴리에스테르
그렐로니트 F713	780g/mol의 분자량을 갖는 이엠에스 폴라이미드(EMS Primid)(스위스)로부터의 액체 폴리TTF 다이글리시딜 에테르
칼슘 나트레이트 테트라하이드레이트	독일, 담스타트 소재의 브이더블유알 인터내셔널 게엠베하(VWR International GmbH)로부터의 Ca(NO ₃) ₂ x 4H ₂ O
하이프로 1300*21	1200의 아민 동등물 중량을 갖는 에메랄드 머티리얼즈(Emerald Materials)로부터 구매 가능한 표준 ATBN 액체 고무
실란 Z-6030	다우 코닝(DOW Corning)으로부터 구매 가능한 -글리시독시프로필트라이메톡시실란
시택스 AC5	더블유.알. 그레이스 앤드 컴파니(W.R. Grace &Co.)로부터 구매 가능한 부식 억제제 비교제
유리 구슬 클래스 IV 300 μm	금속 기체(CVP France로부터의)를 사이의 접착제 중의 두께를 구성하기 위해 이용됨
아파랄(APYRAL) 24	나발텍(Nabaltec)으로부터 구매 가능한 알루미늄 트라이하이드레이트 충전제
제과민 EDR 176 (3,3'-에틸펜다이-옥시비스(프로필아민))	헌츠맨(Huntsman)으로부터 구매 가능한 경화제
1,3-BAC(비스 아미노페닐 사이클로헥산)	미쓰비시 캐미컬즈로부터 구매 가능한 지화족 다이아민
안카민 K54	에어 프러덕츠로부터 구매 가능한 트리스-(다이메틸아미노메틸)-페놀, 가속제, 촉매제
트와론 3091	데이진으로부터의 고도로 피브릴화된 아라미드 텔프. 섬유 길이는 0.7과 1.1mm 사이의 섬유 길이, 특수한 표면 영역은 약 10m ² /g
플래티놀 B 804/3 COW-1	외스트(Oest)로부터의 드로우 루브 오일

[0185]

오버랩 전단 강도(OLS)

[0187]

오버랩 전단 시료는, 처리되지 않은 띠강(독일 소재의 로콜(Rocholl)로부터의 DC04)으로 만들어진 100mm 곱하기 25mm 곱하기 2mm의 강 시험 시료를 이용하여 만들어졌다. 오버랩 전단 시료가 n-헵탄으로 세정되었고, 접착제가 주걱(spatula)으로 띠강의 한 단부에 도포되었으며, 그 후, 다른 띠강으로 덮였다. 두개의 단부가 서로 압박되었고, 오버랩이 13mm로 조절되었다. 과량 접착제가 주걱으로 제거되었다. 오버랩된 띠강이 두개의 바인더 클립을 이용하여 서로 클램핑 되었다. 그 후, 접착제가 상온에서 24시간 동안, 그리고 180°C의 오븐 속에서 30분간 경화되었다.

[0188]

접착제가 경화되게 한 후, 10mm/min의 크로스헤드(crosshead) 속도로 작동하는 주익(Zwick) Z050 인장 시험기를 이용하여, DIN EN 1465에 기술된 바와 같이, 오버랩 전단 강도(OLS)(overlap shear strength)를 판단하기 위하여, 접합이 실온에서의 파괴에 대해 시험되었다. 결과는 MPa로 주어진다.

[0189]

접착 강도(T-박리 강도)

[0190]

접착 강도는 기름기 있는 인산화 강 기재 및 청정한 인산화 강 기재에 대해 각각 측정되었다. T-박리 강도는, 100mm/min의 크로스헤드 속도로 작동하는 주익 Z050 인장 시험기를 이용하여, DIN EN 1464에 따라 결정되었다. 결과는 N/25mm로 보고되었다.

[0191]

청정한 기재에 대한 측정을 위해, 독일 소재의 티센 크루프(Thyssen Krupp)로부터의 150 × 25 × 0,78 mm 인산화 강 패널(DC04 ZEP 75/75)가 n-헵탄으로 세정되었다. 패널은 100 × 25 mm의 영역을 남기고 크레이프 테이프(crepe tape)로 마스킹 되었다. 이 영역에 접착제가 도포되었고, 그 후 제2 패널에 의해 덮였다. 두개의 패널

이 서로 조립 및 압박되었고, 잔류 접착제가 주적으로 제거되었다. 조립체가 접합선의 길이에 걸쳐 바인더 클립을 이용하여 서로 클램핑 되었다. 그 후, 조립체가 상온(RT)에서 24시간 동안, 그리고 180°C의 오븐 속에서 30분간 경화되었다.

[0192] 기름기 있는 강 패널에 대한 접착 강도를 결정하기 위해, 독일 소재의 와스트로부터의 플라廷올(platinol) B 804/3 COW-1의 지정 체적이, 적절한 오일 MSDS로부터 얻어진 밀도 데이터를 이용하여, 코팅될 영역에 대해 3 g/m²의 코팅을 이루도록, 기재 표면에 도포되었다. 이러한 실험에 대해 이용된 시료는, 독일 소재의 티센 크루프로부터의 인산화 강 패널 DC04 ZEP75/75이었으며, 150 × 25 × 0,78mm의 크기로 절단되었다. 니트릴 장갑의 청정한 손가락 끝을 이용하여 표면 위에 오일을 균일하게 주의 깊게 펼쳤다.

[0193] 표면이 덮였을 때, 금속 패널은 사용 전에 상온에서 24시간 동안 저장되었다.

[0194] 그 후, 접착제 접합은 청정 패널에 대한 것과 동일한 절차에 따라 이루어졌다. T-박리 강도는, 100mm/min의 크로스헤드 속도로 작동하는 주익 Z050 인장 시험기를 이용하여, DIN EN 1464에 따라 결정되었다. 결과는 N/25mm로 보고되었다.

충돌 내성(동적 웨지 충격, DWI(Dynamic wedge impact))

[0195] 동적 웨지 충격 성능은 ISO 메소드 11343에 따라 판단되었다. 시험은, 인스트론(Instron)(미국, 노르우드)으로 부터의 다이나타입 충격 시험기(Dynatup Impact Test Machine), Model 9200를 이용하여 수행되었다. 시료는, 독일 소재의 티센 크루프로부터의 인산화 스틸 트립(steel trip) 100 × 20 × 0,78mm DC04 ZEP 75/75이었다. n-헵탄으로의 세정 후, 그들은, 30 × 20 mm의 영역을 남기고, PTFE Tape (3M 5490)으로 표시되었다. 그 후, 패널은 30mm 표시에서 4.5°의 각도로 휘어졌다.. 한 패널의 30 × 20mm 영역에 접착제가 도포되었고, 다른 한 휘어진 패널로 덮였다. 두개의 띠강이 서로 압박되었고, 두개의 바인더 클립이 접합선을 따라 가해졌다. 그 후, 접착체가 상온에서 24시간 동안, 그리고 180°C의 오븐 속에서 30분간 경화되었다.

[0196] 시료는 정점(summit)에서 9°의 각도를 갖는 시험 웨지에 배치되었다. 시료를 충격하기 전의 속도가 3m/s인 21kg의 중량이 떨어져 내린다. 충격 중에, 웨지는 접합선 속으로 밀려들어간다. 접착제 접합에 의해 소멸되는 에너지는 힘-변위 선도로부터 직접 계산되고, 주울(Joule)로 주어진다.

접착제의 준비

[0197] B-부분: 케인 에이스 엠엑스257(Kane ace MX257) 및 아라미드 섬유(Twaron 3091)가 플라스틱 캔 속에 담기고, 스피드믹서(speedmixer)로 3500rpm으로 1분 동안 혼합되었다. 그 후, 다른 성분이 첨가되고, 스피드믹서로 3500rpm으로 2분 동안 혼합되었다. 그 후, B-부분은 진공 속에서 가스가 제거되었다.

[0198] A-부분은 전부 아민 에폭시 부가물에 기반하고 있다. 아민, 에포넥스 1510 및 그릴로니트 에프713이 기계적 교반기 및 온도계가 구비된 유리 장치 속에서 50°C에서 1시간 동안 혼합되었다. 그 후, 혼합물은 80°C까지 가열되고, 칼슘 니트레이트가 원 스텝(one step)으로 첨가되고 80°C에서 1시간 동안 교반되었다. 그 후, 혼합물은 냉각되고, 안카민 케이54(Ancamine K54)가 첨가되며, 하룻밤 동안 교반되었다. 그 후, 다른 첨가제 또는 충전제가 첨가되고, 스피드믹서를 이용하여 3500rpm에서 2분 동안 혼합되었다. 부분들은 진공 속에서 가스가 제거되었다.

[0199] 이 출원에서 제공된 모든 실험에 대해, 다른 방식으로 언급되지 않는 한, 적어도 세개의 시험의 결과로부터, 평균 및 표준 편차가 계산되었다.

접착제 부품의 혼합:

[0200] 접착제의 A부분 및 B부분이 1:4 카트리지(체적비) 속에 넣어지고, 2bar의 도포용 건으로 정체형 혼합기(설저(Sulzer)로부터의 믹스팩(Mixpac), 24개 혼합 단위, 10mm 직경)를 통해 압출되었다.

[0201] F713을 갖는 접착제 조성물은 표 3 및 표 5에 각각 요약되어 있고, E4, E6 및 E7은 비교예이다. 그릴로니 에프713(Griloni F713)은 780g/mol의 분자량을 갖는 이엠에스 프리미드(EMS Primid)(스위스)로부터 구매 가능한 액체 폴리THF 다이글리시딜 에테르이다. 그것은 상온에서 액체이므로, 2성분 페이스트 접착제용으로 적절하다. 그것은, B-부분에 첨가될 수 있거나 또는 접착제의 A-부분에 아민과 함께 부가될 수 있기 때문에, 특히 다용도적이다. 그것의 큰 동등물 중량은 페이스트 접착제의 체적비를 조절하기 쉽게 한다.

[0205]

[표 3]

조성물 E1 내지 E4

예	E1	E2	E3	E4 (*)
B-부분				
MX257	46,14	42,21	27,43	41,40
에폭(Epon) 828	5,02	10,09	22,35	9,90
에포넥스 1510		7,34	8,13	7,20
DEN 431		8,26	9,14	8,10
EP-49-10N	5,02			
카르듀라 E10P	2,01	2,29	2,54	2,25
에포딜 757	10,53			
K-플렉스	4,01	2,75	2,54	2,70
실란 Z6040	1,50	0,92	1,0	0,90
실택스 AC5	2,01	2,75	3,05	2,70
아피랄(APYRAL) 24	3,51	3,21	3,56	3,15
트와론 3091	0,80	0,83	0,91	0,81
유리 구슬 클래스 IV	1,00	1,01	1,12	0,99
황색 안료	0,05	0,05	0,05	0,05
A-부분				
EDR176	7,74	7,69	7,63	7,79
에포넥스 1510	3,52	3,50	3,47	6,14
F713	4,92	4,89	4,86	
안카민(ANCAMINE) K54	1,78	1,77	1,76	1,98
칼슘 니트레이트	0,42	0,42	0,42	0,42
트와론 3091				0,19
아피랄(APYRAL) 24				3,31
청색 안료	0,02	0,02	0,02	0,02

[0206]

이러한 배합으로 얻어지는 결과는 표 4에 기술되어 있다.

[0208]

[표 4]

폴리THF 디아글리시딜에 테르 그릴로니트 F713을 함유하는 접착제 조성물의 성능

예	E1	E2	E3	E4(*)
% 니트 코어 셀(MX257로 부터의)	17	15,6	10,0	15,3
% F713	4,9	4,9	4,9	0
T-박리 (N/25mm)	229±9	157±11	153±5	155±13
T-박리 COW-1	285 ¹⁾	99±12	48±23	73±17
OLS (MPa)	24,7±0,8	26,9±0,4	31,1±0,8	29,6±1,0
DWI RT (J)	23,6±2,2	21,6±0,7	16,7±1,0	4,0±1,0

¹⁾ 3g/m² COW-01으로 기름진 DC04 ZE 50/50 상에서의 T-박리 (전자적 아연도금 강), 모든 다른 예는 티센 크루프로부터의 인산화 강 DC04 ZEP 75/75 상에서의 것임.

(*): 비교 예

[0209]

5% F713을 갖는 예 E1은 우수한 오일 흡수 성질(3g/m² COW-1으로 기름진 아연도금 강 상에서의 285 N/25mm) 및 매우 높은 충격 강도(23,6J)를 나타낸다. DEN 431, 노볼락 에폭시 수지를 첨가함으로써, F713을 포함하면, 매우 높은 접착제 강도 및 뛰어난 충격 강도에 도달하는 것도 가능하다(E2, E3).

[0211]

예 E2는, 5% F713을 갖는 충격 강도가, F713 없는 동일한 구성(E4)에 비해, 인수 5로 곱해짐을 나타낸다.

[0212]

예 E3은, 배합에서, 단지 10% 코어셀 재료(MX257)만으로, 매우 높은 충격 강도(17J) 및 매우 높은 전단 강도를 나타냄을 보인다.

[0213]

다음의 표 5는, F713에 1,3-BAC, 지환족 아민이 부가되는, 다른 한 예를 제공한다. 예 6 및 7은 비교예이다. 지환족 아민은 보통 경화 속도가 매우 느리지만, 아민 기와 사이클로헥산 환 사이의 메틸렌 스페이서로 인해, 1,3-BAC는 매우 신속하게 경화하는 지환족 아민이므로, 그것은 신속한 경화가 중요한 접착제 시스템을 위해 적절하다.

[0214]

[표 5]

1,3-BAC 및 F713 부가물의 접착제 조성물(증량%로)

	E5	E6(*)	E7(*)
B-부분			
MX257	46,92	46,11	46,28
에 폰(Epon) 828	5,10	6,01	5,03
EP-49-10N	5,10	5,01	5,03
카르듀라 E10P	2,04	2,00	2,01
에 포닐 757	10,71	10,02	10,56
K-플렉스	4,08	4,01	4,02
실란 Z6040	1,53	1,50	1,51
실택스 AC5	2,04	3,01	2,01
아파랄(APYRAL) 24	3,57	7,02	3,52
트와론 3091	0,82	0,80	0,80
유리 구슬 클래스 IV	1,02	1,00	1,01
황색 암료	0,05	0,05	0,05
A-부분			
1,3-BAC	6,28	6,08	5,86
에 포네스 1510	3,14	5,06	4,83
F713	5,23		
하이프로 ATBN 1300*21			5,17
질산칼슘	0,42	0,41	0,38
안카민(ANCAMINE) K54	1,94	1,87	1,90
청색 암료	0,03	0,03	0,02

(*) 비교예

[0215]

[0216]

예 E5 내지 E7의 접착제 성능은 표 6에 요약되어 있다.

[0217]

[표 6]

1,3-BAC를 경화제로서 갖는 구성의 접착제 성능

	E5	E6(*)	E7(*)
% 1,3-BAC	6,28	6,08	5,86
% 코아셀	17,35	17,06	17,12
% F713	5,23		
% 하이프로 1200*21			5,17
T-박리(N/25mm)	195±7	151±6,4	출정 불가
OLS (MPa)	25,2±0,8	27,0±0,4	22,8±1
DW1 (J)	13,5±0,4	1,2±0,3	7,5±0,8

[0218]

예 6은, 1,3-BAC가 매우 나쁜 충격 강도(1,2 J)를 제공하는 매우 취약한 시스템으로 된다는 것을, 분명하게 나타낸다. 5%의 F713을 첨가하면(E5), 시스템은 충돌에 잘 견디게 된다(13,5 J). 5%의 ATBN이 이용되는 비교예 E7은 더 나쁜 충격 강도 및 열등한 접착 성질을 분명히 나타낸다.