



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0143533
(43) 공개일자 2015년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/686 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7030877
(22) 출원일자(국제) 2014년04월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년10월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/034339
(87) 국제공개번호 WO 2014/172444
국제공개일자 2014년10월23일
(30) 우선권주장
61/812,837 2013년04월17일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
앤더슨 사이러스 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
카루소 데일리 메리 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
조지 클레이튼 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

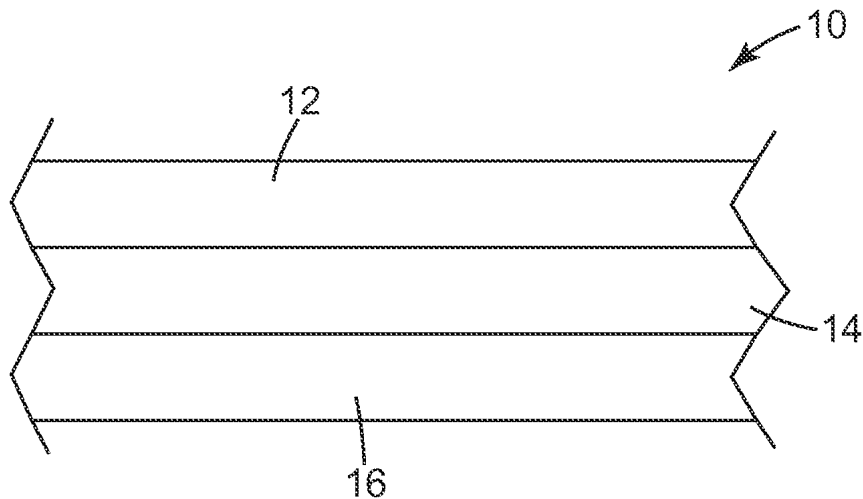
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 에폭시 접착제용 다중 가속화제계

(57) 요약

열 경화성 에폭시 수지; 및 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물이 제공되고, 여기서, 잠재적인 경화제계는 다이시아나디아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함한다. 그러한 일액형 경화성 에폭시 조성물을 사용하여 제조된 접착제 조성물, 경화된 접착제, 및 물품이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

a. 열 경화성 에폭시 수지; 및

b.

(i) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제(hardner)를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및

(ii) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물(one-part curable epoxy composition).

청구항 2

제1항에 있어서, 2종 이상의 잠재적인 가속화제가 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 열 경화성 에폭시 수지가 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르, 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 치환된 우레아가 비스-치환된 우레아로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 치환된 이미다졸이 1-N 치환된-이미다졸, 2-C 치환된-이미다졸, 금속 이미다졸레이트 염, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 열 경화성 에폭시 수지가 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르이고; 치환된 우레아가 비스-치환된 우레아이고; 치환된 이미다졸이 적어도 1종의 1-N 치환된-이미다졸, 및 2-C 치환된-이미다졸로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 제3의 잠재적인 가속화제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 잠재적인 고화제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 잠재적인 고화제가 다이시안다이아미드인 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함하는 접착제 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 130℃ 내지 200℃의 온도에서 경화성인 접착제 조성물.

청구항 12

제11항에 따른 경화된 접착제 조성물을 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는 조성물.

청구항 15

제12항, 제13항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 에이징(aging) 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시 150% 이하의 점도 변화를 갖는 조성물.

청구항 17

(a) 2개의 기재; 및

(b) 2개의 기재 사이에 배치된 접착제 조성물의 층을 포함하는 물품으로서, 접착제 조성물은

(i). 열 경화성 에폭시 수지; 및

(ii).

(A) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및

(B) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함하는 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 제1 기재 및 제2 기재가 금속, 복합재, 플라스틱, 및 그의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 물품.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는 물품.

청구항 20

제17항, 제18항 또는 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는 물품.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 에이징 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는 물품.

청구항 22

제17항에 있어서, 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시 150% 이하의 점도 변화를 갖는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 적어도 2종의 잠재적인 가속화제(ccelerator) 갖는 일액형 경화성 에폭시 조성물(one-part curable epoxy composition)에 관한 것이다. 본 명세서는 또한 일액형 경화성 에폭시 조성물을 사용하여 제조된 접착제 조성물, 경화된 접착제 조성물 및 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 파열-강인화 에폭시 접착제는 우수한 내전단성(shear resistance), 내박리성(peel resistance), 및 내충격성(impact resistance)을 갖고, 따라서 많은 산업 응용에서 구조적 결합을 위해서 널리 사용된다. 에폭시 접착제로 접착하는 것은 조립체에서 사용되는 기계적인 패스터(fastener) 및/또는 용접의 수를 감소시킴으로써 최종 사용자가 제품의 설계 및 구조를 단순화하는 것을 가능하게 할 수 있다. 접착제 결합은 또한 내식성(corrosion resistance)을 개선시킬 수 있고, 소음, 진동, 및 하쉬니스(harshness) (NVH)를 감소시켜서 개선된 품질 및 내구성으로 이어지게 할 수 있다. 추가로, 접착제 결합은 개선된 성능을 갖는 혼합 재료 구조물 (예를 들어, 알루미늄 또는 복합재에 강철을 결합시킨 것)의 사용을 가능하게 할 수 있다. 그러한 혼합 재료 구조물은 종래의 패스너 기술로는 가능하지 않다 (즉, 결합은 갈바니 부식(galvanic corrosion)을 방지하고, 용접과의 부적합성을 극복한다).

[0003] 에폭시 접착제는 일반적으로 이액형 또는 일액형 제제로서 공급된다. 이액형 제제는 활성화 및 경화를 위해서 혼합되어야 하는 별개의 가속화제 (또는 경화제) 및 베이스(base) (또는 수지) 성분을 특징으로 한다. 이액형 제제는 실온 경화가 가능하고, 매우 긴 저장 수명(shelf-life) (전형적으로는 1년 초과)을 갖지만; 두 성분의 주의 깊은 혼합 계량투입이 필요해서, 큰 규모의 자동화 공정에서는 문제가 될 수 있다. 이에 비해서, 일액형 제제는 적용 전에 혼합할 필요가 없는데, 그 이유는 경화제가 접착제의 제조 동안 수지 중에 분산되기 때문이다. 일액형 제제는 혼합이 필요하지 않지만, 그러한 계의 저장 수명은 이액형 제제에 비해서 상당히 감소된다. 열적으로 활성화되어 경화를 수행하는 잠재적인 경화제의 사용에 의해서 6개월보다 긴 저장 수명이 성취될 수 있다. 경화 온도는 종종 경화제의 용융점에 의해서 제한되고, 이것은 종래의 잠재적인 경화제를 사용할 경우에는 전형적으로 170℃를 초과한다.

[0004] 일액형 에폭시 접착제의 경화는 다양한 가속화제의 사용에 의해서 촉매화될 수 있다. 종래의 가속화제에는 우레아 및 이미다졸이 포함되며, 이것은 일반적으로 개별적으로 가속화제로서 사용된다. 그러나, 단독으로 사용된 이러한 가속화제는 일부 응용을 위해서 바람직한 넓은 범위에 걸친 경화 시간, 경화 온도 및/또는 저장 수명을 제공할 수 없다.

[0005] 본 명세서의 다른 이점은 하기 설명으로 명백할 것이다.

발명의 내용

[0006] 특정 온도에서 특이적이고, 제어된 시간 틀에서 경화될 수 있고, 종래의 일액형 에폭시 경화성 조성물보다 더 긴 저장 수명을 가질 수 있는 일액형 경화성 에폭시 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

[0007] 본 발명에 개시된 일액형 경화성 에폭시 조성물은 종래의 일액형 경화성 에폭시 조성물에 비해서 경화 온도 및 경화 시간의 감소를 제공한다. 이러한 특징 모두는 최종 사용자의 관점에서 바람직한데, 그 이유는 이들 중 하나가 제품의 보다 효율적인 제조를 유발하기 때문이다. 2종 이상의 가속화제의 조합을 갖는 본 발명에 개시된 일액형 경화성 에폭시 조성물은 생성된 조성물의 더 긴 저장 수명을 허용한다. 이러한 거동은 다양한 자동화 응용에서 유용한 일액형 경화성 에폭시 제제에서 특히 유용하다.

[0008] 본 명세서에서 에폭시 조성물은 열 경화성 에폭시 수지; 및 (i) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제(hardner)를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및 (ii) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계(curative system)를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물을 제공한다.

[0009] 일부 실시양태에서, 2종 이상의 잠재적인 가속화제는 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 열 경화성 에폭시 수지는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르, 비스페놀 F의 다이글

리시딜 에테르, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 치환된 우레아는 비스-치환된 우레아로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 치환된 이미다졸은 1-*N* 치환된-이미다졸, 2-*C* 치환된-이미다졸, 금속 이미다졸레이트 염, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 열 경화성 에폭시 수지는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르이고; 치환된 우레아는 비스-치환된 우레아이고; 치환된 이미다졸은 적어도 1종의 1-*N* 치환된-이미다졸, 및 2-*C* 치환된-이미다졸로부터 선택된다.

[0010] 일부 실시양태에서, 일액형 경화성 에폭시 조성물은 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 제3의 잠재적인 가속화제를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 일액형 경화성 에폭시 조성물은 잠재적인 고화제를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 잠재적인 고화제는 다이시안다이아미드이다.

[0011] 또 다른 측면에서, 본 명세서는 본 발명에 개시된 일액형 경화성 에폭시 조성물 중 임의의 것을 포함하는 접착제 조성물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 130℃ 내지 200℃의 온도에서 경화성이다.

[0012] 또 다른 측면에서, 본 명세서는 본 명세서에 따른 경화된 접착제 조성물을 포함하는 조성물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 조성물은 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 조성물은 에이징(aging) 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는다. 일부 실시양태에서, 조성물은 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시 150% 이하의 점도 변화를 갖는다.

[0013] 또 다른 측면에서, 본 명세서는 2개의 기재; 및 2개의 기재 사이에 배치된 접착제 조성물의 층을 포함하는 물품을 제공하고, 접착제 조성물은 (i). 열 경화성 에폭시 수지; 및 (ii). (A) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및 (B) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제제를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 기재 및 제2 기재는 금속, 복합재, 플라스틱, 및 그의 조합으로부터 독립적으로 선택된다.

[0014] 일부 실시양태에서, 물품은 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 에이징 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시 150% 이하의 점도 변화를 갖는다.

[0015] 본 명세서의 예시적인 실시양태의 다양한 측면 및 이점이 요약되었다. 상기 요약은 본 명세서의 각각의 예시된 실시양태 또는 모든 구현양태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 추가 특징 및 이점은 하기 실시양태에서 개시된다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 사용해 특정 바람직한 실시양태를 보다 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 명세서에 따른 물품의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4, 및 5 등을 포함한다).

[0018] 달리 지시되지 않는다면, 본 명세서 및 실시양태에서 사용되는, 양 또는 성분, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우 용어 "약"으로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는다면, 전술한 명세서 및 첨부된 실시양태의 목록에 기재된 수치적 파라미터는 본 기술 분야의 숙련인이 본 명세서의 교시 내용을 이용하여 얻고자 하는 목적하는 특성에 따라 변할 수 있다. 최소한, 그리고 청구된 실시양태의 범주에 대한 균등한 이론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치적 파라미터는 적어도 보고된 유효 자리수의 숫자 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0019] 아래에 정의된 용어들에 대해, 아래의 용어 설명에서 이용된 용어의 수정에 대한 구체적인 언급에 기초하여 청구범위 또는 명세서의 다른 어디에서든 상이한 정의가 제공되지 않는 한, 이러한 정의가 청구범위를 포함하여, 전체 명세서에 적용되어야 한다.

- [0020] 용어 설명
- [0021] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 하나 이상의 요소들을 설명한다는 것을 의미하기 위해 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0022] 용어 "층"은 기재 상의 또는 그 위에 놓인 임의의 재료 또는 재료들의 조합을 지칭한다.
- [0023] 다양한 층의 위치를 기술하기 위한 "정상에", "상에", "덮는", "팬 위에", "위에 놓인", 및 "아래에 놓인" 등과 같은 배향을 나타내는 단어는, 수평방향으로 배치된, 상향으로 향하는 기재에 대하여 소정 층의 상대 위치를 지칭한다. 기재, 층 또는 기재 및 층을 에워싸는 물품은 제조 동안 또는 제조 후에 공간에서 임의의 특정 배향을 가져야 하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0024] 다른 한 층과 기재, 또는 2개의 다른 층에 대하여 소정 층의 위치를 기술하기 위한 용어 "~에 의해 분리된"은, 기술된 층이 다른 층(들) 및/또는 기재 사이에 있지만, 반드시 인접해 있지는 않음을 의미한다.
- [0025] 본 명세서는 열 경화성 에폭시 수지, 및 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 갖는 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함한다.
- [0026] 본 명세서의 조성물에서 유용한 에폭시 수지 또는 에폭사이드는 개환에 의해서 중합가능한 적어도 하나의 옥시란 고리를 갖는 임의의 유기 화합물, 즉, 평균 에폭시 작용가가 1을 초과하는 임의의 유기 화합물, 바람직하게는 적어도 2인 임의의 유기 화합물일 수 있다. 에폭사이드는 단량체 또는 중합체일 수 있고, 지방족, 지환족, 헤테로사이클릭, 방향족, 수소화 형태, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 바람직한 에폭사이드는 분자 당 1.5개를 초과하는 에폭시 기, 바람직하게는 분자당 적어도 2개의 에폭시 기를 함유한다. 유용한 재료는 전형적으로는 약 150 내지 약 10,000, 보다 전형적으로는 약 180 내지 약 1,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 에폭시 수지의 분자량은 통상적으로 경화된 접착제의 목적하는 특성을 제공하도록 선택된다.
- [0027] 적합한 에폭시 수지에는 말단 에폭시 기를 갖는 선형 중합체 에폭사이드 (예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 다이글리시딜 에테르), 골격 에폭시 기를 갖는 중합체 에폭사이드 (예를 들어, 폴리부타디엔 폴리(에폭시)), 및 펜던트 에폭시 기를 갖는 중합체 에폭사이드 (예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체), 및 그의 혼합물이 포함된다. 에폭사이드-함유 재료에는 하기 일반 화학식을 갖는 화합물이 포함된다.
- $$R'(OCH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}-CH_2}})_n$$
- [0028]
- [0029] 여기서, R'는 알킬, 알킬 에테르, 또는 아릴이고, n은 2 내지 6의 정수이다.
- [0030] 이러한 에폭시 수지에는 방향족 글리시딜 에테르, 예를 들어, 다가 페놀과 과량의 에피클로로하이드린을 반응시켜서 제조된 것, 지환족 글리시딜 에테르, 수소화 글리시딜 에테르, 및 그의 혼합물이 포함된다. 그러한 다가 페놀의 예에는 레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논 및 다핵성 페놀, 예컨대 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시다이페닐, p,p'-다이하이드록시페닐 설펜, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-1,1'-다이나프틸메탄, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄, 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성질체가 포함될 수 있다. 다가 페놀 포름알데히드 축합 생성물뿐만 아니라 반응성 기로서 에폭시 기 또는 하이드록시 기만을 함유하는 폴리글리시딜 에테르가 또한 유용하다.
- [0031] 유용한 경화성 에폭시 수지는 또한 예를 들어, 문헌 ["Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Nevill, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)], 및 [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 6, p.322 (1986)]을 비롯한 다양한 공개물에 기술되어 있다.
- [0032] 사용되는 에폭시 수지의 선택은 그것이 의도되는 최종 용도에 좌우된다. 더 많은 양의 연성(ductility)이 결합선에 필요한 경우 가요성 골격을 갖는 에폭사이드가 바람직할 수 있다. 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 및 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르와 같은 재료가 경화 시 이러한 재료가 달성한 목적하는 구조 접착제를 제공할 수 있고, 이러한 에폭시의 수소화 형태가 유성 표면을 갖는 기재와의 상용성을 위해서 유용할 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 유용한 상업적으로 입수가 가능한 에폭사이드의 예에는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 (예를 들

어, 모멘티브 스페셜티 케미컬즈, 인코퍼레이티드(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)로부터 상표명 EPON 828, EPON 1001, EPON 1004, EPON 2004, EPON 1510, 및 EPON 1310 하에 입수가 가능한 것, 및 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 D.E.R. 331, D.E.R. 332, D.E.R. 334, 및 D.E.N. 439 하에 입수가 가능한 것); 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 상표명 ARLDITE GY 281 하에 입수가 가능한 것); 다이글리시딜 에폭시 작용기를 함유하는 실리콘 수지; 난연 에폭시 수지 (예를 들어, 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가 가능한 브롬화 비스페놀 유형 에폭시 수지인 상표명 DER 560 하에 입수가 가능한 것); 및 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르가 포함된다.

[0034]

적어도 1종의 글리시딜 에테르 말단 부분을 갖는 에폭시 함유 화합물, 및 바람직하게는 포화 또는 불포화 사이클릭 골격이 반응성 회석제로서 조성물에 임의로 첨가될 수 있다. 반응성 회석제는 다양한 목적, 예컨대 가공 시에, 예를 들어 조성물에서 점도를 제어하는 데 도움을 주기 위해서, 뿐만 아니라 경화 동안 도움을 주기 위해서, 경화된 조성물을 가요화하기 위해서, 그리고 조성물에서 재료들을 화합시키기 위해서 첨가될 수 있다. 그러한 회석제의 예에는 사이클로헥산다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 레소르시놀의 다이글리시딜 에테르, p-tert-부틸 페닐 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올에탄의 트라이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르, 트라이글리시딜 p-아미노 페놀, N,N'-다이글리시딜아닐린, N,N',N'-테트라글리시딜 메타-자일릴렌 다이아민, 및 식물성 오일 폴리글리시딜 에테르가 포함된다. 반응성 회석제는 모멘티브 스페셜티 케미컬즈, 인코퍼레이티드로부터 상표명 HELOXY 107 및 CARDURA N10 하에 상업적으로 입수가 가능하다.

[0035]

조성물은 바람직하게는 보강제(toughening agent)를 함유하여 목적하는 중첩 전단(overlap shear), 내박리성 및 충격 강도를 제공하는 데 도움을 준다. 유용한 보강제는 에폭시 수지와 반응할 수 있고, 가교될 수 있는 중합체 재료이다. 적합한 보강제에는 고무질 상 및 열가소성 상 모두를 갖는 중합체 화합물, 또는 에폭시 기-함유 재료와 함께, 경화 시 고무질 상 및 열가소성 상 모두를 형성할 수 있는 화합물이 포함된다. 보강제로서 유용한 중합체는 바람직하게는 경화된 에폭시 조성물의 크래킹(cracking)을 억제하도록 선택된다.

[0036]

고무질 상 및 열가소성 상 모두를 갖는 바람직한 중합체 보강제는 아크릴 코어-셸 중합체인데, 여기서, 코어는 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 아크릴 공중합체이다. 그러한 코어 중합체에는 약 25°C를 초과하는 유리 전이 온도를 갖는 아크릴 중합체, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트로 구성된 셸 내의 폴리부틸 아크릴레이트, 폴리아이소옥틸 아크릴레이트, 폴리부타다이엔-폴리스티렌이 포함될 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 코어-셸 중합체에는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상표명 ACRYLOID KM 323, ACRYLOID KM 330, 및 PARALOID BTA 731, 카네카 코퍼레이션(Kaneka Corporation)으로부터 상표명 KANE ACE B-564 하에 건조 분말로서 입수가 가능한 것이 포함된다. 이들 코어-셸 중합체는 또한 예를 들어 코어-셸 중합체의 12 내지 37 중량부의 비율로 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르를 갖는 미리분산된 블렌드로서 입수가 가능할 수 있고, 상표명 KANE ACE MX 157, KANE ACE MX 257, KANE ACE MX 125 하에 입수가 가능하다.

[0037]

에폭시 기-함유 재료와 함께, 경화 시 고무질 상 및 열가소성 상 모두를 형성할 수 있는 중합체 보강제의 추가적인 바람직한 부류는 카르복실-말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 화합물이다. 상업적으로 입수가 가능한 카르복실-말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 화합물에는 루브리졸 어드밴스트 머티어리얼즈, 인코퍼레이티드(Lubrizol Advanced Materials, Inc.) (미국 오하이오주 클레브랜드 소재)로부터 상표명 HYCAR 1300X8, HYCAR 1300X13, 및 HYCAR 1300X17 하에 입수가 가능한 것이 포함된다.

[0038]

카르복실-말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 화합물은 또한 예를 들어 카르복실-말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 화합물 30 내지 70 중량부 대 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 70 내지 30 중량부의 비율로 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르와 미리반응되어 조성물의 가사시간(pot-life)을 증가시키고, 높은 습도에서 증가된 전단 강도를 제공할 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 모멘티브 스페셜티 케미컬즈, 인코퍼레이티드로부터 EPON 수지 상표명, 예컨대 EPON 수지 58005, EPON 수지 58006, EPON 수지 58032, 및 EPON 수지 58042 하에 상업적으로 입수가 가능하다.

[0039]

다른 바람직한 중합체 보강제는 그래프트 중합체인데, 이것은 고무질 상 및 열가소성 상 모두를 갖고, 예컨대 미국 특허 제3,496,250호에 개시된 것이고, 그의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 이들 그래프트 중합체는 고무질 골격에 그래프팅된 열가소성 중합체 분절을 갖는 고무질 골격을 갖는다. 그러한 그래프트 중합체의 예에는 예를 들어, 메타크릴레이틀부타다이엔-스티렌, 아크릴레이트-메타크릴레이트/부타다이엔-스티렌 및 아크릴로니트릴/부타다이엔-스티렌 중합체가 포함된다. 고무질 골격은 바람직하게는 총 그래프트 중합체의 약 95 중량% 내지 약 40 중량%를 구성하도록 제조되어, 중합된 열가소성 부분은 그래프트 중합체의 약 5 중량% 내

지 약 60 중량%를 구성한다.

- [0040] 보강제는 조성물 중의 에폭사이드 수지의 중량을 기준으로 바람직하게는 약 5 내지 약 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 7.5 내지 약 30 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 25 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.
- [0041] 접착제 조성물은 레올로지 특성을 개질하기 위해서 비반응성 가소제를 추가로 함유할 수 있다. 상업적으로 입수가능한 가소제에는 이스트만 케미컬(Eastman Chemical)로부터 상표명 BENZOFLEX 131 하에 입수가능한 것 및 엑슨모빌 케미컬(ExxonMobil Chemical)로부터 상표명 JAYFLEX DINA 하에 입수가능한 것이 포함된다.
- [0042] 조성물은 조성물에 목적하는 레올로지 특징을 제공하기 위해서 바람직하게는 유동 제어제 또는 증점제를 함유한다. 적합한 유동 제어제에는 폼드(fumed) 실리카, 예컨대 캐봇 코퍼레이션(Cabot Corp.)로부터 상표명 CAB-O-SIL TS 720 하에 입수가능한 처리된 폼드 실리카 및 상표명 CAB-O-SIL M5 하에 입수가능한 비처리된 폼드 실리카가 포함된다.
- [0043] 에폭시 접착제 조성물은 접착제와 기재 간의 접착을 증진시키기 위해서 접착 촉진제를 또한 함유할 수 있다. 접착 촉진제의 구체적인 유형은 그것이 접착될 표면의 조성물에 따라서 달라질 수 있다. 가공 동안 금속 스톱의 인발(drawing)을 용이하게 하기 위해서 사용되는 이온 유형 윤활제로 코팅된 표면에 특히 유용한 것으로 발견된 접착 촉진제에는 예를 들어, 이가 페놀 화합물, 예컨대 카테콜 및 티오다이페놀이 포함된다.
- [0044] 에폭시 접착제 조성물은 또한 1종 이상의 종래의 첨가제, 예컨대 충전제, 예를 들어, 알루미늄 분말, 카본 블랙, 유리 벤틀, 탈크, 점토, 탄산칼슘, 황산바륨, 이산화티타늄, 실리카, 실리케이트, 유리 비드, 및 운모, 난연제, 정전기 방지 재료, 열 전도성 입자 및/또는 전기 전도성 입자, 및 예를 들어, 화학 블로잉제, 예컨대 아조다이카본아미드를 비롯한 팽창제 또는 탄화수소 액체를 함유하는 팽창성 중합체 미소구체, 예컨대 익스판셀 인코퍼레이티드(Expancel Inc.) (미국 조지아주 딜루스 소재)에 의해서 상표명 EXPANCEL 하에 시판되는 것을 포함할 수 있다. 미립자 충전제는 플레이크(flake), 막대, 구체 등의 형태로 존재할 수 있다. 첨가제는 전형적으로는 생성된 접착제에 목적하는 효과를 생성하도록 하는 양으로 첨가된다.
- [0045] 본 명세서의 에폭시 조성물은 1종 이상의 에폭시 수지를 전형적으로는 약 100℃ 내지 약 180℃의 승온에서 가열 및 혼합하여 수지를 용융시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서, 수지를 약 90 내지 150℃로 냉각하고, 다른 에폭시 수지, 반응성 희석제, 및 코어-셸 중합체 이외의 보강제를 높은 전단 혼합 하에서 첨가한다. 코어-셸 중합체가 조성물 중에 포함되는 경우, 이것은 입자로서 이러한 시점에 첨가되고, 입자가 분산될 때까지 전형적으로는 수 시간 동안 혼합된다. 마지막으로 충전제 및 증점제를 첨가하고, 혼합하여 실질적으로 균질한 분산액을 수득한다. 이어서, 조성물을 약 25 내지 60℃로 추가로 냉각하고, 그 후 경화제 및 임의로는 접착 촉진제를 에폭시 조성물에 혼합한다. 이러한 시점에, 에폭시 조성물은 전형적으로 유동성 상태여서, 그것은 그것이 사용될 때까지 저장을 위해서 적합한 용기에 부여될 수 있다.
- [0046] 본 명세서에 따른 조성물에서 사용하기에 적합한 잠재적인 경화제계는 잠재적인 고화제 및 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함한다. 본 명세서에서 유용한 잠재적인 고화제에는 하이드라지드, 예컨대 아미노다이하이드라지드, 아디프산 다이하이드라지드, 아이소프탈릴 다이하이드라지드; 구아니딘, 예컨대 테트라메틸 구아니딘; 및 다이시안다이아미드를 비롯하여, 에폭시 수지 조성물을 경화시키고, 가교된 중합체 네트워크를 형성하기 위해서 통상적으로 사용되는 것이 포함된다.
- [0047] 필요한 잠재적인 고화제의 양은 수지에 따라서 달라질 것이고, 일반적으로는 목적하는 시간 내에 실질적으로 완전한 경화를 유발하기에 효과적이도록 하는 그러한 양으로 제공되어야 한다. 본 명세서에 따른 전형적인 조성물은 일액형 경화성 에폭시 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 10 중량%의 잠재적인 고화제를 포함한다. 경화된 조성물의 최종 특성은 잠재적인 고화제에 의해서 각각 유발되는 가교 및 에폭시 쇄 연장의 상대적인 양에 의해서 상당히 영향을 받을 것이다. 일부 실시양태에서, 잠재적인 경화제계는 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제를 포함한다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 잠재적인 경화제계는 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 갖는다. 일부 실시양태에서, 수지 혼화성 제1 경화제의 성분을 미리 블렌딩하고, 이어서 열 경화성 에폭시 수지에 첨가할 수 있다. 일부 실시양태에서, 수지 혼화성 제1 경화제의 성분을 별도로 열 경화성 에폭시 수지에 첨가할 수 있다.
- [0049] 일부 실시양태에서, 우레아는 비스-치환된 우레아로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 이미다졸은 1-N 치환된-이미다졸, 2-C 치환된-이미다졸, 및 금속 이미다졸레이트 염으로부터 선택되고, 이것은 미국 특허 제4,948,449 호에 기술된 바와 같고, 200℃를 초과하는 용융점을 갖는다. 적합한 경화제는 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈

(Air Products and Chemicals)로부터 상표명 CUREZOL 2PHZ-S, CUREZOL 2MZ-AZINE, 및 CUREZOL 2MA-OK; 헌츠만 어드밴스드 머티어리얼즈(Huntsman Advanced Materials)로부터 상표명 ARADUR 3123; 및 씨브이씨 씨모셋 스페셜티즈(CVC Thermoset Specialties)로부터 상표명 OMICURE U-35 및 OMICURE U-52 하에 상업적으로 입수가 가능하다.

[0050] 일부 실시양태에서, 2종 이상의 잠재적인 가속화제는 열 경화성 일액형 에폭시 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 2종을 초과하는 잠재적인 가속화제가 존재한다. 예를 들어, 본 발명에 개시된 에폭시 조성물에는 3종 이상의 잠재적인 가속화제가 존재한다. 제3 또는 더 많은 잠재적인 가속화제는 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.

[0051] 본 발명에 개시된 에폭시 조성물은 접착제 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 130℃ 내지 200℃의 온도에서 경화성이다.

[0052] 본 명세서는 경화된 접착제 조성물이 사용되는 응용에 따라서 다양한 성능 결과를 갖는 경화된 접착제 조성물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 적어도 10 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 적어도 20 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 적어도 5 N/mm의 박리 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 400% 이하의 점도 변화의 에이징을 갖는다. 일부 실시양태에서, 경화된 접착제 조성물은 150% 이하의 점도 변화의 에이징을 갖는다.

[0053] 본 발명에 개시된 에폭시 조성물, 접착제 조성물 및 경화된 접착제 조성물은 다양한 물품을 생성하는 데 사용될 수 있다. 도 1을 참고하면, 그러한 물품 (10)은 일반적으로 기재 사이에 배치된 접착제 조성물의 층 (14)을 갖는 적어도 2개의 기재 (12), (16)를 포함한다. 접착제 조성물의 층 (14)은 본 발명에 개시된 접착제 조성물 중 임의의 것으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 개시된 물품에서 유용한 접착제 조성물은 열 경화성 에폭시 수지, 및 에폭시 수지인 열 경화성 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제 계를 갖는 일액형 경화성 에폭시 조성물이다. 일부 실시양태에서, 열 경화성 에폭시 수지는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르, 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 치환된 우레아는 비스-치환된 우레아로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 치환된 이미다졸은 적어도 1종의 1-N 치환된-이미다졸, 2-C 치환된-이미다졸, 금속 이미다졸레이트 염, 및 그의 조합으로부터 선택된다.

[0054] 일부 실시양태에서, 본 발명에 개시된 물품에서 유용한 접착제 조성물은 열 경화성 에폭시 수지로서 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르; 치환된 우레아로서 비스-치환된 우레아; 및 치환된 이미다졸로서 1-N 치환된-이미다졸, 및 2-C 치환된-이미다졸 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 또한 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 제3의 잠재적인 가속화제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 또한 잠재적인 고화제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 잠재적인 고화제는 다이시안다이아미드이다.

[0055] 일부 실시양태에서, 본 발명에 개시된 물품은 하기 "전단 강도"라는 제목의 부분에 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 하기 "내박리성"이라는 제목의 부분에 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 하기 "접착제 에이징"으로서 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 400% 이하의 점도 변화의 에이징을 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 하기 "전단 강도"라는 제목의 부분에 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 적어도 20 MPa의 전단 강도; 하기 "내박리성"이라는 제목의 부분에 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 적어도 5 N/mm의 박리 강도; 및 하기 "접착제 에이징"으로서 기술된 시험 방법에 따라서 시험되는 경우 150% 이하의 점도 변화의 에이징을 갖는다.

[0056] 본 명세서에서 유용한 기재는 응용에 따라서 다양한 재료로부터 선택될 수 있다. 본 명세서에서 기재에 유용한 재료에는 금속, 복합재, 플라스틱 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 기재로서 유용한 금속에는 알루미늄, 및 강철, 예컨대 고강도 강철, 스테인레스강, 아연 도금 강(galvanized steel), 표면 처리 금속이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 표면 처리에는 페인트, 오일 드로 윤활제(oil draw lubricant) 또는 스탬핑 루브(stamping lube), 전기코트(electrocoat), 분말 코트, 프라이머, 화학적 및 물리적 표면 처리 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 기재로서 유용한 복합재에는 유리 보강 복합재, 탄소 보강 복합재가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 기재로서 유용한 플

라스틱에는 나일론, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 아크릴, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌 등이 포함되지
만, 이에 제한되는 것은 아니다.

하기는 본 명세서의 다양한 실시양태이다.

실시양태 1.

a. 열 경화성 에폭시 수지; 및

b.

(i) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지
혼화성 제1 경화제, 및

(ii) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화
제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 포함하는 일액형 경화성 에폭시
조성물.

실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 2종 이상의 잠재적인 가속화제가 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하
의 양으로 존재하는 조성물.

실시양태 3. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 열 경화성 에폭시 수지가 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테
르, 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 조성물.

실시양태 4. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 치환된 우레아가 비스-치환된 우레아로부터 선택되는 조성
물.

실시양태 5. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 치환된 이미다졸이 1-N 치환된-이미다졸, 2-C 치환된-이미
다졸, 금속 이미다졸레이트 염, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 조성물.

실시양태 6. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 열 경화성 에폭시 수지가 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테
르이고; 치환된 우레아가 비스-치환된 우레아이고; 치환된 이미다졸이 적어도 1종의 1-N 치환된-이미다졸, 및
2-C 치환된-이미다졸로부터 선택되는 조성물.

실시양태 7. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도
하나로부터 선택된 제3의 잠재적인 가속화제를 추가로 포함하는 조성물.

실시양태 8. 상기 실시양태 중 임의의 것에 있어서, 잠재적인 고화제를 추가로 포함하는 조성물.

실시양태 9. 실시양태 8에 있어서, 잠재적인 고화제가 다이시안다이아미드인 조성물.

실시양태 10. 상기 실시양태 중 임의의 것의 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함하는 접착제 조성물.

실시양태 11. 실시양태 10에 있어서, 130℃ 내지 200℃의 온도에서 경화성인 접착제 조성물.

실시양태 12. 실시양태 11에 따른 경화된 접착제 조성물을 포함하는 조성물.

실시양태 13. 실시양태 12에 있어서, 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는 조성물.

실시양태 14. 실시양태 12 또는 13에 있어서, 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는 조성물.

실시양태 15. 실시양태 12, 13 또는 14 중 임의의 것에 있어서, 에이징 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는 조성
물.

실시양태 16. 실시양태 12에 있어서, 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시
150% 이하의 점도 변화를 갖는 조성물.

실시양태 17.

(a) 2개의 기재; 및

(b) 2개의 기재 사이에 배치된 접착제 조성물의 층을 포함하는 물품으로서, 접착제 조성물은

(i). 열 경화성 에폭시 수지; 및

(ii).

- [0083] (A) 다이시안다이아미드 및 그의 유도체로부터 선택된, 잠재적인 고화제를 포함하는 적어도 1종의 에폭시 수지 혼화성 제1 경화제, 및
- [0084] (B) 치환된 우레아, 치환된 이미다졸, 및 그의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 2종 이상의 잠재적인 가속화제를 포함하는, 에폭시 수지를 경화시키기에 충분한 양의 잠재적인 경화제계를 포함하는 일액형 경화성 에폭시 조성물을 포함하는 물품.
- [0085] 실시양태 18. 실시양태 17에 있어서, 제1 기재 및 제2 기재가 금속, 복합재, 플라스틱, 및 그의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 물품.
- [0086] 실시양태 19. 실시양태 17 및 18에 있어서, 적어도 5 MPa의 전단 강도를 갖는 물품.
- [0087] 실시양태 20. 실시양태 17, 18 또는 19 중 임의의 것에 있어서, 적어도 2.5 N/mm의 박리 강도를 갖는 물품.
- [0088] 실시양태 21. 실시양태 17 내지 20항 임의의 것에 있어서, 에이징 시 400% 이하의 점도 변화를 갖는 물품.
- [0089] 실시양태 22. 실시양태 17에 있어서, 적어도 20 MPa의 전단 강도, 적어도 5 N/mm의 박리 강도, 및 에이징 시 150% 이하의 점도 변화를 갖는 물품.
- [0090] 본 명세서의 예시적인 실시양태가 상기에 기술되었고 하기의 실시예를 통해 하기에 추가로 설명되며, 이 실시예는 어떤 방식으로든 본 명세서의 범주에 제한을 가하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이와는 반대로, 다양한 다른 실시양태, 변경 및 이의 등가물이 사용될 수 있으며, 본 기술 분야의 숙련인이라면 본 명세서의 설명을 읽은 후에, 본 명세서의 사상 및/또는 첨부된 청구범위의 범주로부터 벗어남이 없이 이것을 떠올릴 수 있음이 분명하게 이해되어야 한다.
- [0091] **실시예**
- [0092] 하기 예들은 본 명세서의 범주 내의 예시적인 실시양태를 설명하고자 하는 것이다. 본 명세서의 넓은 범주를 나타내는 수치적 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에서 나타내어지는 수치값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치값은 그 개개의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 생기는 특정 오차를 본질적으로 포함한다. 최소한, 그리고 청구범위의 범주에 대한 균등한 이론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치적 파라미터는 적어도 보고된 유효 자리수의 숫자 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.
- [0093] 달리 표시되지 않는 한, 언급된 모든 양은 중량부 단위이다.

[0094]

재료

명칭	설명
EPON 828	모멘티브 스페셜티 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 오하이오주 콜럼버스 소재)로부터 입수된 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르로 구성된 에폭시 수지
KANE ACE B-564	카네카 코퍼레이션 (일본 오사카 소재)로부터 입수된 메틸 메타크릴레이트, 부타다이엔, 및 스티렌의 공중합체로 구성된 코어-셸 고무
CARDURA N10	모멘티브 스페셜티 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 오하이오주 콜럼버스 소재)로부터 입수된 베르사트산의 글리시딜 에스테르로 구성된 희석제
NYAD G	니코 미네랄즈 인코퍼레이티드(NYCO Minerals Inc.) (미국 뉴욕주 월스보로 소재)로부터 입수된 칼슘 이노실리케이트로 구성된 충전제
CAB-O-SIL TS-720	캐봇 코퍼레이션 (미국 매사추세츠주 보스턴 소재)로부터 입수된 표면-처리된 폼드 실리카로 구성된 증점제
GL0191B4/180-250	모-사이 코퍼레이션(Mo-Sci Corporation) (미국 미주리주 콜라 소재)로부터 입수된 유리 비드, 시험 시편의 결합 선 두께를 제어하는 데 사용됨
AMICURE CG-1200G	에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터 입수된 미세 다이시아나디아마이드 및 실리카로 구성된 경화제
우레아	제이. 티. 베이커 케미컬 컴퍼니(J. T. Baker Chemical Company) (미국 뉴저지주 필립스버그 소재)로부터 입수
IMICURE AMI-2	에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터 입수된 2-메틸 이미다졸로 구성된 치환된 이미다졸 가속화제
OMICURE U52	썸이씨 썸모셋 스페셜티즈 (미국 뉴저지주 모리스타운 소재)로부터 입수된 4,4'-메틸렌 비스(페닐 다이메틸 우레아)로 구성된 치환된 우레아 가속화제
OMICURE U35	썸이씨 썸모셋 스페셜티즈 (미국 뉴저지주 모리스타운 소재)로부터 입수된 등록상표의 지환족 비스우레아로 구성된 치환된 우레아 가속화제
ARADUR 3123	현즈만 어드밴스트 머티어리얼즈 게엠베하 (스위스 바젤 소재)로부터 입수된 치환된 이미다졸 가속화제
구리(II) 이미다졸레이트 (CuIm ₂)	미국 특허 제 6,506,494 호에 기술된 방법에 따라서 제조된 금속 이미다졸레이트 염 가속화제
CUREZOL 2-MAOK	에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터 입수된 다이아미노-6[2'-메틸이미다졸릴-(1')]에틸-s-트라이아진, 2,4-, 아이소시아누레이드로 구성된 치환된 이미다졸 가속화제
CUREZOL 2-PHZ 7/10	에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인코퍼레이티드 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재)로부터 입수된 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸로 구성된 치환된 이미다졸 가속화제

[0095]

[0096]

시험 방법

[0097]

내박리성

[0098]

ASTM D1876-08에 기술된 바와 같이 25 mm × 150 mm × 0.8 mm 강철 조각을 T-박리 시편에 결합함으로써 각각의 접착제 제제의 내박리성을 측정하였다. 내박리성을 측정하기 위해서 사용된 강철 조각은 용융 아연 도금 강(HDG G70U70)이었고, 에이씨티 테스트 패널즈 엘엘씨(ACT Test Panels LLC)로부터 입수하였다. 강철 조각을 아세톤으로 닦고, 그것을 5분 동안 공기 건조함으로써 강철 조각을 준비하였다. 접착제 비드를 적용하고, 두 기재를 함께 결합시키고, 이어서 일회용 바인더 클립을 사용하여 제자리에 클램핑하였다. 경화 (하기 참조) 직후, 클립을 제거하고, 레이저를 사용하여 과량의 접착제를 각각의 샘플로부터 긁어내었다. T-박리 시편을 인장 시험기 (인스트론(Instron), 10,000 lb 하중 셀이 장치된 모델 5581)의 조(jaw)에 클램핑하고, 이어서 50 mm/분의 크로스헤드 속도에서 결합이 파괴되게 당겼다. 결과를 뉴턴/밀리미터 폭 (N/mm)으로 기록한다.

[0099]

전단 강도

[0100]

SAE J1523에 기술된 바와 같이 25 mm × 100 mm × 1.6 mm 강철 조각을 시험 시편에 결합함으로써 각각의 접착제 제제의 중첩 전단 강도를 측정하였다. 전단 강도를 측정하기 위해서 사용된 강철 조각은 냉각 압연강(cold-rolled steel) (큐-패널(Q-Panel), RS-14)이었고, 큐-랩 코퍼레이션(Q-Lab Corp.)으로부터 입수하였다. 강철 조각을 아세톤으로 닦고, 그것을 5분 동안 공기 건조함으로써 강철 조각을 준비하였다. 접착제 비드를 적용하고, 두 기재를 함께 결합시키고, 이어서 일회용 바인더 클립을 사용하여 제자리에 클램핑하였다. 경화 (하기 참조) 직후, 클립을 제거하였다. 중첩 시편을 인장 시험기 (인스트론, 10,000 lb 하중 셀이 장치된 모델 5581)의 조에 클램핑하고, 이어서 12.5 mm/분의 크로스헤드 속도에서 결합이 파괴되게 당겼다. 결과를 메가 파스칼 (MPa)로 기록한다.

[0101]

접착제 경화

[0102]

경화되지 않은 결합된 기재를 경화 온도로 설정된 모델 LFD-1-42-3 강제식 공기 오븐 (데스패치(Despatch))에 넣었다. 결합된 기재를 오븐 내에서 총 40분 동안 유지시키고, 이어서 꺼내고, 주변 온도로 냉각하였다.

[0103] 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry)

[0104] 티에이 인스트루먼츠 인코퍼레이티드(TA Instruments Inc.)로부터의 Q2000 DSC를 사용하여 시차 주사 열량법(DSC)을 수행하였다. 전형적인 DSC 실험은 알루미늄인 T-제로 샘플 팬에 에폭시 제제 샘플 6 내지 20 mg을 밀봉하고, 샘플을 분 당 5℃의 속도로 25℃에서 250℃로 가열하는 것을 포함하였다. 열 유동 대 온도의 플롯(plot)을 분석을 위해서 사용하였다. 주 발열의 개시 온도 (℃)는 열 경화가 시작되는 최소 온도의 척도이다. 1℃/분의 조절된 간격에서 25℃에서 300℃까지로의 경화된 에폭시 제제의 조절된 열 주사에 의해서 유리 전이 온도 (T_g)를 측정하였다. 기록된 T_g 는 그 전이의 중간값을 나타낸다.

[0105] 레올로지 측정

[0106] 안톤 파르 게엠베하(Anton Paar GmbH)로부터의 MCR 302 레오미터(rheometer)를 사용하여 레올로지 분석을 수행하였다. 25 mm 스테인레스강 플레이트 및 1 mm의 고정 갭을 사용하여 측정을 수행하였다. 접착제를 플레이트 상에 놓고, 갭을 설정하고, 과량의 재료를 제거하였다. 60초 간격에 걸쳐서 3 s⁻¹에서 측정 전에, 0.5 s⁻¹에서의 60초 예비 전단을 적용하였다. 점도를 이 간격에 걸쳐서 평균 점도로서 기록한다.

[0107] 접착제 에이징

[0108] 각각의 접착제의 일부를 플라스틱 용기에 넣고, 이어서 재밀봉가능한 플라스틱 백(bag)에 넣었다. 접착제를 38℃에서 7일 동안 저장하였고, 정치(settling) 직후, 각각의 제제의 초기 점도를 상기에 기술된 바와 같이 측정하였다. 이어서, 접착제를 38℃에서 추가로 18일 동안 저장하고, 분석하여 에이징 시 점도 변화를 측정하였다. 에이징된 재료 대 초기 재료의 % 점도 변화를 기록하고, 각각의 제제의 저장 안정성을 평가하는 데 사용한다.

[0109] 에폭시 제제에 대한 일반 절차

[0110] 에폭시, 희석제 및 코어-셸 고무를 1 갤론 금속 용기 내에서 랩 혼합기 (네츄쉬 프리미어 밀(Netzsch Premier Mill), 고정도 혼합 블레이드가 장착된 모델 2005)를 사용하여 15분 동안 혼합함으로써 하기 표 1에 열거된 에폭시 제제 A를 제조하였다. 용기를 100 내지 130℃로 설정된 오븐에 넣고, 대략 2시간 동안 가열하였다. 용기를 오븐에서 꺼내고, 균일한 분산액이 수득될 때까지 랩 혼합기를 사용하여 혼합물을 교반하였다. 이어서, 충전제, 증점제 및 유리 비드를 첨가하고, 균일한 분산액이 수득될 때까지 혼합물을 교반하였다. Pbw는 중량부를 나타낸다.

[0111] [표 1]

에폭시 제제 (pbw)	A
EPON™ 828	56.4
KANE ACE B-564	10
CARDURA N10	8
NYAD G	20
CAB-O-SIL TS-720	2
유리 비드	0.1

[0112]

[0113] 실시예 1 내지 3 및 비교예 C1 내지 C5

[0114] 표 2에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 다양한 양의 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 1 내지 3을 제조하였다. DSC에 의해서 샘플을 분석하였고, 상이한 세 온도 (예를 들어, 130℃, 150℃, 및 190℃)에서의 경화 시 내박리성 및 전단 강도에 대해서 시험하였다. 38℃에서의 저장 시 점도 변화를 측정하였고, 실시예 1 내지 3의 저장 안정성을 평가하는 데 사용하였다. 비교예 C1 내지 C3 모델, 미국 특허 제US 4670533호에 보고된 경화제계. 비교예 C4는 본 명세서에서 연구된 수준에서 미국 특허 제US 4670533호에 보고된 경화제계의 설명으로서 제공된다. 실시예 1 내지 3은 가속화제를 조합하여 사용하는 것을 설명하고, 본 발명의 예시이다. 비교예 C5는 임의의 가속화제가 존재하지 않는 대조군 제제이다. 실시예 1 내지 3은 모든 경화 조건 하에서 우수한 증점 전단 강도를 제공한다. 실시예 1 내지 3은 190℃에서 경화되는 경우 비교예와 대등한 내박리성을 제공하지만, 이들 실시예 130℃ 및 150℃에서 경화되는 경우 비교예에 비해서 우수한 성능을 제공한다. 추가로, 실시예 1 내지 3은 에이징 시 비교예 C1 내지 C4에 비해서 더 작은 % 점도 변화에 의해서 시사되는 바와 같이 우수한 에이징 특성을 제공한다.

[0115]

[표 2]

	실시에							
	C1	C2	C3	C4	1	2	3	C5
에폭시 제제 (pbw)								
에폭시 A	96	96	96	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	1.7	1.7	1.7	6	6	6	6	6
우레아	1.7	1.7	1.7	0.25				
IMICURE AMI-2	0.4			0.25				
OMICURE U52					0.25	0.25		
OMICURE U35							0.25	
ARADUR 3123		0.4						
CuIm ₂							0.25	
CUREZOL 2-MAOK					0.25			
CUREZOL 2-PHZ 7/10						0.25		
DSC								
개시 T (°C)	116	126	160	150	136	153	151	191
내박리성 (N/mm)								
130 °C 경화	3.0	3.0	0	0	6.7	7.7	7.7	0
150 °C 경화	4.6	5.6	0	4.7	7.4	9.5	7.4	0
190 °C 경화	6.1	6.1	5.3	8.1	6.1	6.8	7.2	4.6
전단 강도 (MPa)								
130 °C 경화	2	0	0	0	26	26	32	0
150 °C 경화	3	6	0	9	35	36	37	0
190 °C 경화	17	18	12	32	35	34	33	32
에이징								
점도 변화 (%)	378	531	77	711	11	17	27	0

[0116]

[0117]

[0118]

실시에 4 내지 6 및 비교예 C6 내지 C13

하기 표 3에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 다양한 양의 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 4 내지 6을 제조하였다. 2종의 치환된 이미다졸 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 개선된 기계적 성능과 개선된 저장 안정성의 균형을 제공한다. 비교예 C6 내지 C13은 실시예 4 내지 6에서와 동일한 총 가속화제 농도 또는 동일한 개별 가속화제 농도의 1종의 가속화제를 특징으로 하는 대조군으로서 제공된다. 실시예 4의 전단 강도는 130°C 및 150°C에서 경화되는 경우 비교예 C6 내지 C9의 것을 초과한다. 실시예 4의 내박리성은 또한 130°C에서 경화되는 경우 비교예 C6 내지 C9의 것을 초과한다. C6은 각각의 온도에서 경화되는 경우 허용가능한 성능을 제공하지만, 이러한 재료는 에이징 시 겔을 형성한다. C8은 130°C에서 경화되는 경우 허용가능한 전단 강도를 제공하고, 우수한 저장 안정성을 제공하지만, 이러한 재료는 130°C에서 경화되는 경우 허용가능한 내박리성을 제공하지 않는다. 실시예 5는 130°C에서 경화되는 경우 실시예 4 및 비교예 C6에 비해서 중간 내박리성을 제공하지만, 실시예 5는 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 개선된 내박리성을 제공한다. 실시예 5는 또한 실시예 4 및 비교예 C6에 비해서 개선된 저장 안정성을 제공한다. 실시예 5는 130°C에서 경화되는 경우 비교예 C10에 비해서 우수한 성능을 제공한다. 실시예 6은 비교예 C12 및 C13과 유사한 전단 강도 및 저장 안정성을 갖지만, 비교예 C12 및 C13에 비해서 실질적으로 더 양호한 내박리성을 제공한다. 이미다졸 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 양호한 기계적 성능과 허용가능한 저장 안정성의 목적하는 균형을 제공한다.

[0119]

[표 3]

	실시에										
	4	C6	C7	C8	C9	5	C10	C11	6	C12	C13
에폭시 제제 (pbw)											
에폭시 A	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ARADUR 3123	0.25	0.5	0.25			0.25					
CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.25			0.5	0.25						
CUREZOL 2-MAOK						0.25	0.5	0.25	0.25		
CuIm ₂									0.25	0.5	0.25
DSC											
개시 T (°C)	145	126	127	155	154	130	134	137	135	142	141
내박리성 (N/mm)											
130°C 경화	7.4	6.3	0	0	0	2.8	0	0	8.4	7.5	6.7
150°C 경화	5.3	9.3		8.1		10.0	9.3		9.6	6.7	
190°C 경화	5.3	6.5		5.3		8.4	6.5		7.4	4.9	
전단 강도 (MPa)											
130°C 경화	26	24	1	22	0	5	0	0	28	27	26
150°C 경화	37	35		35		36	35		33	33	
190°C 경화	34	37		35		34	32		32	33	
에이징											
점도 변화 (%)	400	젤	0	5	-14	113	-1	-10	36	31	18

[0120]

[0121]

실시에 1 내지 3 및 비교예 C8 내지 C17

[0122]

하기 표 4에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 다양한 양의 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 1 내지 3을 제조하였다. 1종의 치환된 이미다졸 및 1종의 치환된 우레아 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 개선된 기계적 성능의 균형을 제공한다. 실시예 3은 단지 1종의 치환된 우레아 가속화제를 함유하는 비교예 C14 및 C15에 비해서 우수한 전단 강도 및 내박리성을 제공한다. 단지 1종의 치환된 이미다졸을 함유하는 비교예 C12 및 C13은 일반적으로 실시예 3과 대등한 성능을 제공하지만, 실시예 3은 150 및 190°C에서 경화되는 경우 개선된 내박리성을 제공하고, 130°C에서 경화되는 경우 개선된 전단 강도를 제공한다. 실시예 1은 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 내박리성을 제공한다. 실시예 1은 또한 130°C에서 경화되는 경우 비교예 C10 및 C11보다 개선된 전단 강도 및 내박리성을 제공한다. 비교예 C16 및 C17은 치환된 우레아를 함유하고, C10 및 C11은 치환된 이미다졸을 함유한다. 실시예 2는 각각의 온도에서 경화되는 경우 비교예 C8 및 C9에 비해서 개선된 내박리성을 제공하고, 130°C에서 경화되는 경우 개선된 전단 강도를 제공한다. 실시예 2는 또한 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 내박리성을 제공한다.

[0123]

[표 4]

	실시에												
	3	C14	C15	C12	C13	1	C16	C17	C10	C11	2	C8	C9
에폭시 제제 (pbw)													
에폭시 A	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
<i>치환된 우레아 가속화제</i>													
OMICURE U35	0.25	0.5	0.25										
OMICURE U52						0.25	0.5	0.25			0.25		
<i>치환된 이미다졸 가속화제</i>													
Culm ₂	0.25			0.5	0.25								
CUREZOL 2-MAOK						0.25			0.5	0.25			
CUREZOL 2-PHZ 7/10											0.25	0.5	0.25
DSC													
개시 T (°C)	151	146	147	142	141	136	136	137	134	137	153	155	154
내박리성 (N/mm)													
130°C 경화	7.7	0	0	7.5	6.7	6.7	7.2	0	0	0	7.7	0	0
150°C 경화	7.4	6.1		6.7		7.4	5.8		9.3		9.5	8.1	
190°C 경화	7.2	4.6		4.9		6.1	5.1		6.5		6.8	5.3	
전단 강도 (MPa)													
130°C 경화	32	8	0	27	26	26	31	1	0	0	26	22	0
150°C 경화	37	33		33		35	34		35		36	35	
190°C 경화	33	29		33		35	35		32		34	35	
에이징													
점도 변화 (%)	27	-5	0	31	18	11	11	-28	-1	-10	17	5	-14

[0124]

[0125]

실시에 7

[0126]

표 5에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 7을 제조하였다. 1종의 치환된 이미다졸 및 2종의 치환된 우레아 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 개선된 기계적 성능의 균형을 제공한다. 비교예 C6과 C7 및 C14 내지 C17은 실시예 7에서와 동일한 총 가속화제 농도 또는 총 가속화제 농도의 1/2의 각각의 가속화제를 특징으로 하는 대조군으로서 제공된다. 실시예 7은 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C14에 비해서 개선된 내박리성을 제공하고, 각각의 온도에서 경화되는 경우 개선된 전단 강도를 제공한다. 실시예 7은 150°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 내박리성 및 전단 강도를 제공한다. 비교예 C6은 에이징 시 겔을 형성하고, 실시예 7보다 상당히 더 불량한 저장 안정성을 갖고, 130°C에서 경화되는 경우 더 불량한 박리 성능 및 전단 성능을 갖는다. 비교예 C15, C17, 및 C7은 130°C에서 경화되는 경우 허용가능한 전단 강도 및 내박리성을 나타내지 않는다.

[0127]

[표 5]

	실시예						
	7	C14	C15	C16	C17	C6	C7
에폭시 제제 (pbw)							
에폭시 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U35	0.17	0.5	0.25				
OMICURE U52	0.17			0.5	0.25		
ARADUR 3123	0.17					0.5	0.25
DSC							
개시 T (°C)	131	146	147	136	137	126	127
내박리성 (N/mm)							
130°C 경화	6.5	0	0	7.2	0	6.3	0
150°C 경화	8.1	6.1		5.8		9.3	
190°C 경화	5.1	4.6		5.1		6.5	
전단 강도 (MPa)							
130°C 경화	26	8	0	31	1	24	1
150°C 경화	36	33		34		35	
190°C 경화	34	29		35		37	
에이징							
점도 변화 (%)	91	-5	0	11	-28	겔	0

[0128]

[0129]

실시예 8

[0130]

표 6에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 8을 제조하였다. 2종의 치환된 이미다졸 및 1종의 치환된 우레아 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 개선된 기계적 성능의 균형을 제공한다. 비교예 C8 내지 C11 및 C16과 C17은 실시예 8에서와 동일한 총 가속화제 농도 또는 총 가속화제 농도의 1/2의 각각의 가속화제를 특징으로 하는 대조군으로서 제공된다. 실시예 8은 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 내박리성을 제공하고, 또한 동일한 총 농도의 각각의 개별 가속화제를 함유하는 비교예 C16, C8, 및 C10보다 개선된 저장 안정성을 제공한다. 실시예 8은 130°C에서 경화되는 경우 비교예 C8, C9, C10, 및 C11에 비해서 개선된 내박리성 및 전단 강도를 제공한다. 실시예 8은 또한 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C8 및 C9에 비해서 개선된 내박리성을 제공한다. 비교예 C17, C9, 및 C11은 130°C에서 경화되는 경우 허용가능한 전단 강도 또는 내박리성을 나타내지 않는다.

[0131]

[표 6]

	실시예						
	8	C16	C17	C8	C9	C10	C11
에폭시 제제 (pbw)							
에폭시 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U52	0.17	0.5	0.25				
CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.17			0.5	0.25		
CUREZOL 2-MAOK	0.17					0.5	0.25
DSC							
개시 T (°C)	136	136	137	155	154	134	137
내박리성 (N/mm)							
130°C 경화	6.0	7.2	0	0	0	1.8	0
150°C 경화	9.8	5.8		8.1		9.3	
190°C 경화	6.8	5.1		5.3		6.5	
전단 강도 (MPa)							
130°C 경화	24	31	1	22	0	0	0
150°C 경화	35	34		35		35	
190°C 경화	34	35		35		32	
에이징							
점도 변화 (%)	-10	11	-28	5	-14	-1	-10

[0132]

[0133]

실시예 9

[0134]

표 7에 표시된 바와 같이 상기에 기술된 에폭시 제제 A 및 경화제 및 가속화제를 혼합함으로써 실시예 9를 제조하였다. 2종의 치환된 이미다졸 및 1종의 치환된 우레아 가속화제를 조합하여 사용하는 것이 저온 경화에서의 개선된 기계적 성능의 균형을 제공한다. 비교예 C6 내지 C9 및 C16과 C17은 실시예 9에서와 동일한 총 가속화제 농도 또는 총 가속화제 농도의 1/2의 각각의 가속화제를 특징으로 하는 대조군으로서 제공된다. 실시예 9는 150°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 전단 강도를 제공하고, 150°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C16에 비해서 개선된 내박리성을 제공한다. 실시예 9는 130°C 및 190°C에서 경화되는 경우 비교예 C6에 비해서 개선된 내박리성을 제공하고, 130°C 및 150°C에서 경화되는 경우 비교예 C6에 비해서 개선된 전단 강도를 제공하고, 비교예 C6에 비해서 개선된 저장 안정성을 제공한다. 실시예 9는 또한 130°C에서 경화되는 경우 비교예 C17, C7, C8, 및 C9에 비해서 개선된 성능을 제공한다.

[0135]

[표 7]

	실시에						
	<u>2</u>	<u>C16</u>	<u>C17</u>	<u>C6</u>	<u>C7</u>	<u>C8</u>	<u>C9</u>
에폭시 제제 (pbw)							
에폭시 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U52	0.17	0.5	0.25				
ARADUR 3123	0.17			0.5	0.25		
CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.17					0.5	0.25
DSC							
개시 T (°C)	146	136	137	126	127	155	154
내박리성 (N/mm)							
130°C 경화	7.2	7.2	0	6.3	0	0	0
150°C 경화	8.1	5.8		9.3		8.1	
190°C 경화	8.2	5.1		6.5		5.3	
전단 강도 (MPa)							
130°C 경화	29	31	1	24	1	22	0
150°C 경화	41	34		35		35	
190°C 경화	35	35		37		35	
에이징							
점도 변화 (%)	138	11	-28	젤	0	5	-14

[0136]

[0137]

본 명세서가 예시적인 특정 실시양태를 상세히 기술하고 있지만, 본 기술 분야의 숙련인이라면 상기 내용을 이해할 때 이들 실시양태에 대한 여러 수정, 변형 및 그 등가물을 용이하게 안출할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 명세서가 앞서 기술한 예시적인 실시양태로 부당하게 제한되어서는 안 된다는 것을 잘 알 것이다. 또한, 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 공개 특허 출원 및 등록된 특허는, 각각의 개별적인 간행물 또는 특허가 명시적으로 그리고 개별적으로 참고로 포함되는 것으로 나타내어지는 경우와 동일한 정도로 전체로서 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시양태에 대해 기술하였다. 이들 및 다른 실시양태는 개시된 실시양태의 하기 목록의 범주 내이다.

도면

도면1

