



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0125337
(43) 공개일자 2019년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/14 (2006.01) *C08F 283/10* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 75/16* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 7/10* (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 175/14 (2013.01)
C08F 283/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7026463
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월29일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년09월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/015639
- (87) 국제공개번호 WO 2018/169609
 국제공개일자 2018년09월20일
- (30) 우선권주장
 62/472,905 2017년03월17일 미국(US)

- (71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 지알라벨라, 개리, 엘.
 미국 48371 미시간, 옥스포드, 손힐 트레일 437
 콜, 에릭 이.
 미국 48326 미시간, 어번 힐즈, 하몬 로드 1250
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시-아크릴계 하이브리드 접착제**

(57) 요약

본 발명은 양호한 T-박리 강도를 나타내는 코어/셸 고무를 포함하는 하이브리드 우레탄-아크릴레이트 에폭시를 기반으로 하는 2-성분 접착제에 관한 것이다. 접착제는 산업에서, 예컨대 운송 산업 응용을 위한 접착제로서 사용하기에 적합하다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/10 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

C08L 75/16 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 7/10 (2018.01)

C09J 2201/36 (2013.01)

C09J 2201/40 (2013.01)

C09J 2201/61 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

A-면 및 B-면을 포함하는 2-성분 접착제 조성물로서,

A) 하기를 포함하는 A-면:

i) a) 20°C 이상의 Tg를 갖는 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄,

i) b) -20°C 이하의 Tg를 갖는 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄,

ii) 코어/셸 그래프트 공중합체,

iii) 존재하는 비닐 또는 알릴성 불포화 단위가 1개인 포스포산의 모노에스테르 또는 포스포산 및 인산의 모노에스테르 및 디에스테르를 갖는 인 화합물,

iv) 올레핀계 불포화 카르복실산,

v) 올레핀계 불포화 카르복실산 에스테르,

및

vi) 환원제

및

B) 하기를 포함하는 B-면:

i) 에폭시 수지

ii) 산화제,

iii) 안정화제,

및

iv) 충전제,를 포함하는 2-성분 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

vii) A-면, B-면 또는 A-면 및 B-면 모두에 레올로지 개질제를 더 포함하는 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄 A) i)은 상기 이소시아네이트의 반응이 완료될 때까지 폴리올을 다작용성 이소시아네이트와 반응시켜 예비중합체를 수득하고, 상기 예비중합체를 아크릴레이트기로 캡핑함으로써 수득되는 접착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지 B) i)는 액체 에폭시 수지를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 5

하기 단계를 포함하는 두 표면의 접합 방법으로서,

a) 상기 청구항 중 어느 한 항의 접착제 조성물의 A-면 및 B-면을 조합하여 미경화 접착제를 형성하는 단계;

- b) 상기 미경화 접착제를 제1 표면 및 제2 표면과 접촉하도록 도포하는 단계; 및
- c) 상기 미경화 접착제를 경화시키는 단계,를 포함하는 접합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭시 및 아크릴 작용기를 포함하는 하이브리드 접착제 조성물, 특히 에폭시 아크릴계 접착제에 우레탄-아크릴레이트 올리고머 및 코어 셸 고무를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 상기 접착제는 개선된 T-박리 강도를 나타낸다.

배경 기술

[0002] 운송 산업에서, 접착제는 이들 구성 요소가 서로 또는 차량의 다른 부분에 결합되는 다양한 구성 요소의 조립에 사용된다. 클로저(closure) 및 기타 구성 요소(도어, 후드, 트렁크 덮개 등)의 조립 과정에 있어 일부 제조업체(OEM)는 이러한 패널을 차량 조립 라인이 아닌 다른 곳에서 조립하는 것을 선호한다. 이는 클로저의 운반 및 선적을 필요로 하므로 접착제는 실온 경화 공정을 통해 신속하게, 즉 15 내지 30분 내에 운반 강도를 제공해야 한다. 또한, 접착제는 차량 조립 중 도장 건조기의 고온 조건(예: 177°C)을 견딜 수 있어야 한다. 따라서, 클로저 적용을 위해서는 내열성, 높은 결합 강도 및 양호한 파괴 모드를 갖는 실온 경화 접착제가 필요하다. 결합 강도를 측정하는 통상적인 방법은 T-박리 시험이다.

[0003] 접착제의 선택은 제조 공정뿐만 아니라 응용 분야에 의해 결정된다. 자동차 제조용 접착제는 구조적 접착제 또는 탄성 접착제로 분류된다. 구조적 접착제는 모듈러스가 높은 접착제인 반면 탄성 접착제는 모듈러스가 낮은 시스템이다.

[0004] 구조적 접착제는 결합된 금속 및/또는 중합체 재료에 구조적 강도 부여 결합을 제공하기 위해 광범위하게 사용된다. 구조적 접착제는 용접 또는 기계적 체결 기술 대신 또는 이와 함께 금속 부품을 접합하는 데 유용하다. 고강도 및 모듈러스 요건에 따라, 구조적 접착제는 일반적으로 에폭시 또는 폴리우레탄 제품군에 속한다. 그러나, 고온 조건(즉, 제조 및/또는 도장 공정)에의 노출은, 일반적으로 열 안정성이 좋지 않다는 점에서 폴리우레탄 접착제의 사용을 제한한다.

[0005] 아크릴계 구조적 접착제는 결합된 금속 및/또는 중합체 재료에 구조적 강도 부여 결합을 제공하기 위해 광범위하게 사용된다. 일반적인 아크릴계 구조적 접착제는 통상적으로 메틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산, 강인화제(들) 및 산화 환원 개시제 시스템과 같은 하나 이상의 올레핀 반응성 단량체의 혼합물을 포함한다. 반응성이거나 반응성이 아닐 수 있는 강인화제(들)는 반응성 단량체와 중합 가능하다. 불포화 폴리에스테르, 우레탄 아크릴레이트 예비중합체와 같은 반응성 중합체를 사용하여 중합하는 동안 개시 단량체 상에 그래프팅하거나 가교 결합시킬 수 있다. 또한, 완전히 제형화된 아크릴계 구조적 접착제는 통상적으로 기재 물질에 대한 접착성, 환경 저항성, 충격 강도, 유연성, 내열성 등을 개선시키기 위한 다른 첨가제를 함유한다. 에폭시 수지는 개선된 내열성을 부여하고 이를 위해 상기 아크릴계 접착제에 혼입될 수 있다.

[0006] 에폭시 아크릴계 하이브리드 접착제는 빠른 경화 및 내열성을 달성하는 것으로 나타났다(예를 들어, USP 6,660,805 참조). 그러나 이러한 시스템은 통상적으로 취성이 높으며 필요한 T-박리 강도에 대응하지 못한다. 현재의 에폭시 아크릴계 구조적 접착제의 박리 강도 및 파괴 모드는 개선의 여지가 남아 있다.

[0007] 자동차 산업에 있어, 예컨대 다양한 이종 기재를 접합하기 위해, 고온 조건을 견딜 수 있을 뿐 아니라 양호한 접합 강도 및 파손 모드를 나타내는 구조적 접착제에 대한 요구가 여전히 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기를 포함하거나 하기로 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 A-면 및 B-면을 포함하는 2-성분 접착제 조성물을 제공한다: A) 하기를 포함하거나, 하기로 필수적으로 구성되거나 구성되는 A-면: i) 아크릴레이

트-캡핑된 폴리우레탄, 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄은 이소시아네이트의 반응이 완료될 때까지 폴리올을 다작용성 이소시아네이트와 반응시켜 예비중합체를 수득하고, 예비 중합체를 아크릴레이트기로 캡핑함으로써 수득되는 것이 바람직하고, 바람직하게는 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄 성분은 i) a) 20℃ 이상의 Tg를 갖는 제1 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄 및 i) b) -20℃ 이하의 Tg를 갖는 제2 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄, ii) 코어/셸 그래프트 공중합체, iii) 존재하는 비닐 또는 알릴성 불포화 단위가 1개인 포스포산의 모노에스테르 또는 포스포산 및 인산의 모노에스테르 및 디에스테르를 갖는 인 화합물, iv) 올레핀계 불포화 카르복실산, v) 올레핀계-불포화 카르복실산 에스테르, 및 vi) 환원제 및 B) 하기를 포함하거나, 하기로 필수적으로 구성되거나 구성되는 B-면: i) 에폭시 수지, 바람직하게는 액체 에폭시 수지, ii) 산화제, iii) 안정화제 및 iv) 충전제.

[0009] 본 발명의 조성물의 일 구현예에서, vii) 레올로지 개질제가 A-면 또는 B-면 또는 A-면 및 B-면 모두에 포함된다.

[0010] 본 발명은 또한 하기를 포함하는 두 표면의 접합 방법을 제공한다: a) 본 발명에 따라 상기 본원에 개시된 2-성분 접착제 조성물의 A-면 및 B-면을 조합하여 미경화 접착제를 형성하는 단계; b) 미경화 접착제를 제1 표면 및 제2 표면과 접촉하도록 도포하는 단계; 및 c) 미경화 접착제를 경화시키는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에 따른 바람직한 접착제는 2-성분(2K) 접착제이다. 접착제의 성분은 A-면 및 B-면을 포함한다.

[0012] A-면의 제1 성분은 (i) 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄으로, 당업자에 의해 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법에서, 중합체 폴리올을 반응시켜, 예컨대, 다작용성 폴리에테르 폴리올 및 이소시아네이트를 반응 완료시켜 예비중합체를 수득함으로써 제조될 수 있다. 예비중합체의 제조는 바람직하게는 촉매, 예컨대, 금속 촉매, 바람직하게는 주석 촉매, 예컨대 디부틸 틴 디라우레이트로 보조된다. 퍼센트 NCO가 반응의 완료를 결정한다. 이소시아네이트 수준은 2 내지 5% 범위이다. 바람직한 NCO의 %는 2 내지 2.5%이다. 이어서, 예비중합체는 예컨대, 알킬 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트-함유 시약을 사용하여 바람직하게는 촉매의 존재 하에서 아크릴레이트로 말단-캡핑될 수 있다. NCO의 %가 높을수록 말단-캡핑된 물질의 점도가 더 높다. 아크릴레이트화 캡핑된 폴리우레탄의 통상적인 구조는 다음과 같다.



[0014] 폴리우레탄 블록의 형성에 적합한 임의의 폴리올이 사용될 수 있다. 통상적인 폴리올은 지방족이다. 이들은 선형 또는 분지형 지방족 탄소-탄소 단일 결합 및/또는 비공액 이중 결합, 지방족 에테르 결합, 지방족 아민 결합 및/또는 그들의 주쇄 내 다른 유사한 결합의 서열을 함유하는 기를 포함한다. 일부 바람직한 폴리올은 바람직하게는 분자량이 적어도 1500, 더 바람직하게는 적어도 2000, 더욱 더 바람직하게는 적어도 3000, 및 일부 구현예에서는 적어도 4000, 20,000 이하, 바람직하게는 12,000 이하 및 바람직하게는 8,000 g/mol 이하인 지방족 폴리에테르 사슬이다. 폴리에테르 사슬은 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 2,3-부틸렌 옥사이드, 테트라메틸렌 옥사이드 등의 중합체일 수 있다. 특히 바람직한 폴리올은 폴리(1,2-프로필렌 옥사이드) 사슬을 기초로 하고 에틸렌 옥사이드 중합체로 말단 캡핑된다. 폴리올은 적어도 1000 원자 질량 단위, 바람직하게는 적어도 1500 원자 질량 단위, 더 바람직하게는 적어도 2000 원자 질량 단위, 더욱 더 바람직하게는 적어도 3000 원자 질량 단위, 및 일부 구현예에서는 적어도 6000 원자 질량 단위의 중량을 가질 수 있다. 반응으로 생성된 폴리올은 -20℃ 이하, 바람직하게는 -35℃ 이하, 더 바람직하게는 -40℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖는 중합체를 생성한다. 폴리올 작용기는 바람직하게는 2 내지 5개, 더 바람직하게는 2 내지 3개이다. 폴리올 작용기는 예를 들어 반응 혼합물에 폴리올, 바람직하게는 글리세롤을 사용함으로써 증가될 수 있다.

[0015] 디이소시아네이트, 트라이이소시아네이트 등을 포함한 임의의 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 과도한 분지화는 고점도 또는 겔 생성물을 초래할 수 있기 때문에, 디이소시아네이트가 바람직하다. 다작용성 이소시아네이트는 바람직하게는 한계 반응물이다. 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 톨루엔 디이소시아네이트와 같은 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 수소화된 톨루엔 디이소시아네이트, 수소화된 디페닐메탄 디이소시아네이트 등과 같은 지방족 폴리이소시아네이트 일 수 있다. 이는 우레탄기 및 말단 이소시아네이트기를 함유하는 예비중합체를 생성한다.

- [0016] 이어서, 생성된 우레탄 블록 (예비중합체)의 이소시아네이트기는 전술한 바와 같이 히드록실기 및 엔기를 갖는 이소시아네이트-반응성 캡핑 화합물로 캡핑된다. 엔기는 예를 들어 아크릴레이트(-OC(O)-CH=CH₂) 기 또는 메타크릴레이트(-OC(O)-C(CH₃)=CH₂)와 같은 말단의 a,b-불포화 카르복실레이트기의 형태로 제공된다. 이러한 이소시아네이트-반응성 캡핑 화합물의 예는 예를 들어, 알릴 알코올, 비닐 알코올 및 히드록시에틸아크릴레이트 및 히드록시에틸메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬아크릴레이트 및/또는 히드록시알킬메타크릴레이트 화합물을 포함한다.
- [0017] 바람직한 시약은, 바람직하게는 촉매의 존재 하에, 히드록시에틸 아크릴레이트이다. 반응은 바람직하게는 가열로 수행된다. 반응은 바람직하게는 이소시아네이트가 완전히 반응할 때까지, 남아있는 유리 (단량체) 이소시아네이트가 없거나 실질적으로 존재하지 않을 때까지 수행된다. 바람직하게는, 반응 진행은 FTIR에 의해 모니터링된다. 약 2250 cm⁻¹에서 -NCO 스트레치가 사라지면, 유리 단량체 이소시아네이트가 남아 있지 않고 반응이 완료된 것으로 간주될 수 있다.
- [0018] 우레탄 아크릴레이트의 분자량(Mw)은 특별히 제한되지 않으며, 본 개시 내용을 가이드로서 사용하여 특정 응용 분야에 대해 당업자에 의해 결정될 수 있다. Mw는 우레탄 블록 연결 세그먼트가 접착체에 적합한 탄성을 부여할 정도로 충분히 높아야 한다. 가공하기 어렵거나, 에폭시 수지와 결합이 어려울 정도의 점성은 아니도록, 예를 들어 적합한 비율 및/또는 점도의 혼합물을 얻을 수 있도록, 아크릴레이트 중합체가 너무 점성이 되지 않게 Mw는 충분히 낮아야 한다.
- [0019] 본 발명의 접착제 조성물의 일 구현예에서, A-면에 적어도 2개의 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄이 존재한다: 바람직하게는 A) i) a) 10°C 이상, 바람직하게는 20°C 이상, 더 바람직하게는 40°C 이상의 Tg를 갖는 제1 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄 및 -0°C 이하, 바람직하게는 -20°C 이하, 더 바람직하게는 -32°C 이하의 Tg를 갖는 제2 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄.
- [0020] 존재하는 각각의 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄 (즉, A) i) a) 및 A) i) b))는 독립적으로 A-면의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 및 더 바람직하게는 15 중량%의 양으로 A-면에 존재한다. 각각의 아크릴레이트-캡핑된 폴리우레탄은 독립적으로 A-면의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 양으로 A-면에 존재한다.
- [0021] A-면 내의 제2 성분은 (ii) 코어/셸 그래프트 공중합체이며, 예를 들어 USP 4,778,851을 참조하며, 이는 그 전체가 본원에 포함된다. 본원에 사용된 공중합체는 둘 이상의 단량체를 포함하는 중합체를 의미한다. 코어는 그래프팅 가능한 엘라스토머 재료이다. 바람직하게는, 코어는 가교되어 에폭시 수지상에서 실질적으로 불용성이 된다. 코어는 크기가 예비사이징(presized)되며 수지 경화를 통해 형태를 유지한다. 코어는 직경이 약 300 Å 내지 약 20,000 Å의 크기 범위일 수 있다. 코어는 일반적으로 그래프팅된 고무 입자의 총 중량의 적어도 15 중량%, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%이지만 90 중량% 미만을 포함한다. 입자 성분의 중량은 입자의 중량 내의 성분의 평균 중량을 지칭한다.
- [0022] 입자의 코어가 바람직하게는 가교되어 이들을 불용성으로 만든다고 하지만, 코어 자체는 예를 들어 트리블록 공중합체 또는 장쇄 아크릴레이트 고무와 같은 에폭시 수지에 불용성일 수 있다. 에폭시 수지상에 불용성이라는 것은 엘라스토머 또는 고무질 코어가 에폭시 수지상에 불용성이 되거나, 입자에 대한 수지 또는 불활성 희석제에 적합한 용매임을 의미한다. 즉, 그래프팅된 고무 입자의 엘라스토머 또는 고무질 성분은 겔을 형성하고 수지상에서 팽창하지만 용해되지는 않는다. 통상적으로, 이러한 상황에서, 겔 퍼센트는 입자 중량의 약 50 내지 약 95%의 범위이고, 팽윤 지수는 약 3 내지 약 50의 범위이다. 엘라스토머 또는 고무질 코어 성분은 그 전체가 본원에 포함되어 있는 USP 4,419,496에 개시된 유형의 공액 디엔, 아크릴레이트 고무 및 인터폴리머, 예를 들어, 중합 부타디엔, 이소프렌 및 아크릴 레이트 단량체, 예컨대 2-에틸헥실 아크릴 레이트, 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트 및 폴리실라이드, 실리콘 고무 등을 포함한다. 바람직하게는, 코어는 가교된 부타디엔 고무이다.
- [0023] 셸은 코어에 그래프팅되며 호모중합체 또는 인터중합체일 수 있다. 셸은 두 가지 기능을 수행한다. 기능 중 하나는 코어로의 그래프팅을 통해 에폭시 수지상에서 입자를 안정화시키는 것이다. 셸 성분의 양은 에폭시 수지상에 반응성 그래프팅된 고무 입자를 효과적으로 안정화시키기에 충분하다. 이 양은 입자의 크기에 따라 달라질 수 있다. 큰 입자의 경우, 비교적 적은 양의 그래프팅된 셸이 수지 내의 입자를 안정화시키기에 충분하다. 1000 Å 입자의 경우, 엘라스토머 코어 성분 1 중량부당 셸 성분의 통상적으로, 적어도 약 0.05 내지 약 0.5 중량부, 바람직하게는 약 0.1 중량부가 그래프팅된 고무 입자를 효과적으로 안정화시킬 것이다. 바람직한 코어/셸 그래프트 공중합체는 스티렌 및 거기에 중합된 (메틸)메타크릴레이트 그래프트의 중합체를 갖는 그래프팅된 부타디

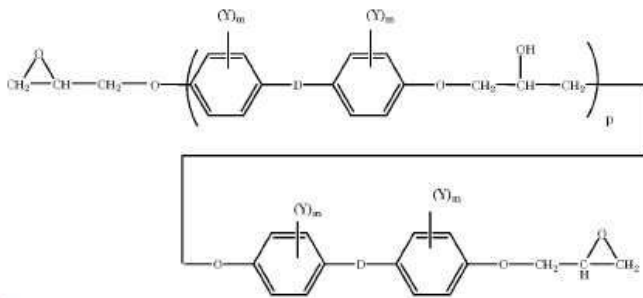
엔 중합체 고무이다. 이들은 당 업계에 MBS 그래프트 공중합체로 알려져 있다.

- [0024] 코어/셸 그래프트 공중합체는 A) ii) A-면의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이상, 바람직하게는 7 중량% 이상, 더 바람직하게는 10 중량% 이상의 양으로 A-면에 존재한다. 코어/셸 그래프트 공중합체는 A) ii) A-면의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하, 더 바람직하게는 12 중량% 이하의 양으로 A-면에 존재한다.
- [0025] A-면 내의 제3 성분은 (iii) 존재하는 비닐 또는 알릴 불포화 단위가 1개인 포스폰산의 모노에스테르 및 포스폰산 및 인산의 모노에스테르 및 디에스테르를 갖는 인-함유 화합물이다. 비닐계 불포화가 바람직하다. 인-함유 화합물의 대표적인 것은 한정되지 않고, 인산; 2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트; 비스-(2-메타크릴로일옥시에틸)포스페이트; 2-아크릴로일옥시에틸 포스페이트; 비스-(2-아크릴로일옥시에틸)포스페이트; 메틸-(2-메타크릴로일옥시에틸)포스페이트; 에틸 메타크릴로일옥시에틸 포스페이트; 메틸 아크릴로일옥시에틸 포스페이트; 에틸 아크릴로일옥시에틸 포스페이트; 프로필 아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 이소부틸 아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 에틸헥실 아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 할로프로필 아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 할로이소부틸 아크릴로일옥시에틸 포스페이트 또는 할로에틸헥실 아크릴로일옥시에틸 포스페이트; 비닐 포스폰산; 시클로헥센-3-포스폰산; (α-히드록시부텐-2 포스폰산; 1-히드록시-1-페닐메탄 -1,1-디포스폰산; 1-히드록시-1-메틸-1-디포스폰산; 1-아미노-1 페닐-1,1-디포스폰산; 3-아미노-3-히드록시프로판-1,1-디포스폰산; 아미노-트리스(메틸렌 포스폰산); 감마-아미노-프로필포스폰산; 감마-글리시독시프로필포스폰산; 인산-모노-2-아미노에틸 에스테르; 알릴 포스폰산; 알릴 포스핀산; β-메타크릴로일옥시에틸 포스핀산; 디알릴포스핀산; β-메타크릴로일옥시에틸)포스핀산 및 알릴 메타크릴로일옥시에틸 포스핀산이다. 바람직한 인 화합물은 2-히드록시에틸메타크릴레이트 포스페이트 및 인산화된 (메트)아크릴계 단량체이다.
- [0026] 인-함유 화합물은 A) iii) A-면의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상, 더 바람직하게는 3 중량% 이상의 양으로 A-면에 존재한다. 인-함유 화합물은 A) iii) A-면의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 7 중량% 이하, 더 바람직하게는 4 중량% 이하의 양으로 A-면에 존재한다.
- [0027] 추가적으로, A-면은 (iv) 카르복실산 및/또는 (v) 화학식 R-COOR₁을 갖는 카르복실산 에스테르를 포함하고, 식 중 R은 H 또는 C₁ 내지 C₁₈ 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬기이고 R₁은 H 또는 C₁ 내지 C₁₂ 선형 또는 분지형 알킬기이다. 바람직하게는, 카르복실산 및/또는 산 에스테르는 적어도 하나의 활성화된 탄소-탄소 올레핀 이중 결합 및 적어도 하나의 카르복실기를 함유하는 올레핀계 불포화 카르복실산/에스테르, 즉, 카르복실기에 대한 알파-베타 위치에서 단량체 분자에서의 존재로 인하여 중합에 용이하게 작용하는 올레핀계 이중 결합을 함유하는 산이다. 이 부류의 올레핀계 불포화산 및 이의 에스테르는 아크릴산 자체, 메타크릴산, 에타크릴산, 알파-클로로아크릴산, 알파-시아노 아크릴산, 베타 메틸-아크릴산(크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴옥시프로피온산, 소르브산, 알파-클로로 소르브산, 엔젤산, 신남산, p-클로로 신남산, 베타-스티릴 아크릴산(1-카르복시-4-페닐 부타디엔-1,3), 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산 및 트리카르복시 에틸렌으로 대표되는 아크릴산과 같이 광범위하게 다양한 물질을 포함한다. 바람직한 카복실산은 (iv) 메타크릴산이고 바람직한 카르복실산 에스테르는 (v) 메틸 메타크릴레이트이다.
- [0028] 카르복실산은 A) iv) A-면의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 더 바람직하게는 2.5 중량% 이상의 양으로 A-면에 존재한다. 카르복실산은 A) iv) A-면의 총 중량을 기준으로 7 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더 바람직하게는 3 중량% 이하의 양으로 A-면에 존재한다.
- [0029] 카르복실산 에스테르는 A) v) A-면의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 48 중량% 이상의 양으로 A-면에 존재한다. 카르복실산 에스테르는 A) v) A-면의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더 바람직하게는 50 중량% 이하의 양으로 A-면에 존재한다.
- [0030] B-면은 i) 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 수지는 바람직하게는 분자당 평균 적어도 1.5개, 바람직하게는 적어도 1.8개의 에폭시드기를 가지며, 에폭시 당량이 최대 1000 이하인 하나 이상의 물질을 포함한다. 에폭시 당량은 바람직하게는 500 이하, 더 바람직하게는 250 이하, 더욱 더 바람직하게는 225 이하이다. 에폭시 수지는 바람직하게는 분자당 8개 이하의 에폭시드기, 더 바람직하게는 1.8 내지 4개, 특히 1.8 내지 3개의 에폭시드기를 갖는다.
- [0031] 에폭시 수지는 바람직하게는 다른 성분과의 혼합을 용이하게 하기 위해 실온에서 액체이다. 그러나, 특히 에폭시 수지가 폴리엔 화합물에 가용성인 경우 및/또는 에폭시 수지가 적합한 용매 중의 용액 형태로 제공되는 경우 (25°C에서) 고체인 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0032] 유용한 에폭시 수지 중에는, 예를 들어 폴리페놀계 화합물의 폴리글리시딜 에테르가 포함되는데, 이는 2개 이상의 방향족 히드록실(페놀성)기를 갖는 화합물을 의미한다. 폴리페놀계 화합물의 한 유형은 예를 들어 레조르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-히드록실페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 테트라메틸비페놀 또는 이들의 둘 이상의 혼합물과 같은 디페놀(즉, 정확히 2개의 방향족 히드록실기를 갖는다)이다. 에폭시 당량이 약 1000 이하, 바람직하게는 약 250 이하, 더 바람직하게는 약 225 이하이면, 이러한 디페놀의 폴리글리시딜 에테르는 성장할 수 있다.

[0033] 적합한 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르는 구조식 I로 표시되는 것을 포함한다.

[0034] [구조식 I]

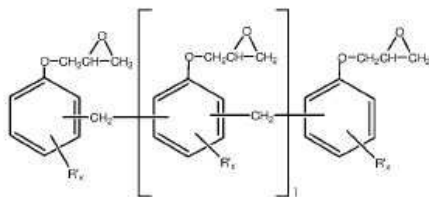


[0035]

[0036] 식 중, 각각의 Y는 독립적으로 할로겐 원자이고; 각각의 m은 0, 1, 2, 3 또는 4일 수 있고; 각각의 D는 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 5, 더 바람직하게는 1 내지 약 3개의 탄소 원자를 갖는 2가 탄화수소기, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂, -CO₃-, -CO- 또는 -O-이고; p는 화합물이 1000 이하, 바람직하게는 170 내지 500, 더 바람직하게는 170 내지 225의 에폭시 당량을 갖도록 하는 수이다. 통상적으로, p는 0 내지 1, 특히 0 내지 0.5이다.

[0037] Dow Chemical Company의 D.E.R.TM 3680과 같은 폴리페놀의 지방산-개질된 폴리글리시딜 에테르는 유용한 에폭시 수지이다.

[0038] 다른 유용한 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르는 에폭시 노볼락 수지를 포함한다. 에폭시 노볼락 수지는 일반적으로 메틸렌-브릿지 폴리페놀 화합물로서 기재될 수 있으며, 여기서 페놀기의 일부 또는 전부가 에피클로로히드린으로 캡핑되어 상응하는 글리시딜 에테르를 생성한다. 페놀 고리는 비치환될 수 있거나, 존재하는 경우 바람직하게는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 더 바람직하게는 메틸인 하나 이상의 치환기를 함유할 수 있다. 에폭시 노볼락 수지는 약 156 내지 300, 바람직하게는 약 170 내지 225, 특히 170 내지 190의 에폭시 당량을 가질 수 있다. 에폭시 노볼락 수지는 예를 들어 분자당 2 내지 10개, 바람직하게는 3 내지 6개, 더 바람직하게는 3 내지 5개의 에폭시드기를 함유할 수 있다. 적합한 에폭시 노볼락 수지 중에는 하기의 일반적인 구조를 갖는 것들이 있다:



[0039]

[0040] 식 중, 1은 0 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3이고, 각각의 R'은 독립적으로 알킬 또는 불활성으로 치환된 알킬이며, 그리고 각각의 x는 독립적으로 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2, 더 바람직하게는 0 내지 1이다. 존재하는 경우 R'은 바람직하게는 메틸이다.

[0041] 다른 유용한 폴리페놀 화합물의 폴리글리시딜 에테르는 예를 들어 트리스(글리시딜옥시페닐)메탄, 테트라키스(글리시딜옥시페닐)에탄 등을 포함한다.

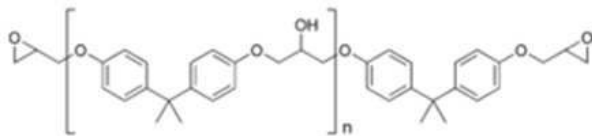
[0042] 또 다른 유용한 에폭시 수지는 폴리올의 폴리글리시딜 에테르를 포함하고, 여기서 에폭시 당량은 1000 이하, 바람직하게는 500 이하, 더 바람직하게는 250 이하, 및 특히 200 이하이다. 이들은 분자당 2 내지 6개의 에폭시기를 함유할 수 있다. 폴리올은 예를 들어 알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜, 에컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판 디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등뿐만 아니라 고급

관능성 폴리올, 예컨대 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등일 수 있다. 이들은 바람직하게는 비페놀의 디글리시딜 에테르 또는 에폭시 노볼락 수지와 같은 방향족 에폭시 수지와 함께 사용된다.

[0043] 또 다른 유용한 에폭시 수지는 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄; 미국 특허 제5,112,932호에 기재된 바와 같은 옥사졸리돈 함유 화합물; 지환족 에폭시드; 및 D.E.R. 592 및 D.E.R. 6508(The Dow Chemical Company)로 상업적으로 판매되는 것 뿐만 아니라 예를 들어, WO 2008/140906에 기재된 에폭시 수지와 같은 고급 에폭시-이소시아네이트 공중합체를 포함한다.

[0044] 가장 바람직하게는, 에폭시 화합물은 평균적으로 분자당 적어도 하나의 펜던트 또는 말단 1,2-에폭시기(즉, 인접한 에폭시기)를 함유한다.

[0045] 하나의 바람직한 에폭시 수지는 하기 일반식을 갖는다:



[0046] 식 중, n은 일반적으로 0 내지 약 25의 범위이다. 일부 기본 액체 수지, 예컨대, D.E.R. 331은 약 182 내지 192 g/mol 범위의 에폭시 당량 및 11 내지 14 Pa.sec의 점도(ASTM-D-445)를 가질 수 있다. D.E.R. 332와 같은 기타 액체 수지는 약 171 내지 175 g/mol 범위의 에폭시 당량 및 4 내지 6 Pa.sec의 점도(ASTM-D-445)를 가질 수 있다. 바람직한 액체 에폭시 수지, D.E.R. 383은 176 내지 183 범위의 에폭시 당량 및 25°C에서 9 내지 10.5 Pa.sec의 점도(ASTM-D-445)를 갖는다. 하나 이상의 액체 에폭시 수지와, 선택적으로 하나 이상의 고체 에폭시 수지와 조합은 본 발명에 포함된다. 하나 이상의 에폭시 수지의 조합은 에폭시 접착제 및/또는 수지 부분 A의 물성을 조절하기 위해 사용될 수 있다.

[0048] 실온에서 액체인 에폭시 수지(액체 에폭시 수지)는 점성이 높은 아크릴레이트-캐핑된 폴리우레탄의 점도를 낮추는데 도움이 되기 때문에 바람직하다. 실온에서 고체인 에폭시 수지(고체 에폭시 수지)를 사용하는 경우, 수지 부분 A 혼합물의 과도한 점도를 초래할 정도로 그 양이 많아서는 안 된다.

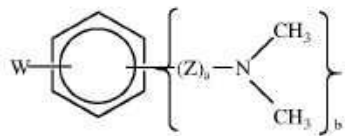
[0049] 에폭시 수지 B) i)는 B-면의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 45 중량% 이상의 양으로 B-면에 존재한다. 에폭시 수지 B) i)는 B-면의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더 바람직하게는 50 중량% 이하의 양으로 B-면에 존재한다.

[0050] 본 발명의 접착제 조성물은 B-면에 산화제 및 A-면에 적어도 하나의 환원제를 포함하는 적어도 하나의 결합 활성화제를 포함하는 개시제 시스템을 포함한다. 이 시스템은 추가 중합 반응을 개시하고 접착제를 경화시키기 위해 구성물 A 및 B의 혼합이 일어날 때 주위 조건에서 공 반응성이다. 실질적으로 대기 중의 주위 조건에서 공 반응성인 공지의 산화제 및 환원제 중 임의의 것이 사용될 수 있다.

[0051] 환원제는 A-면 성분의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 통상적으로 제안되는 수준으로 A-면에 존재한다.

[0052] 대표적인 환원제는 제한 없이 술폰산; 아조 이소부티르산 디니트릴과 같은 아조 화합물; 비스(톨리설포네틸)-벤질 아민과 같은 알파-아미노설포; 디소프로판올-p-톨루이딘, 디에탄올-p-톨루이딘, 디메틸 아닐린, p-할로겐화된 아닐린 유도체 및 디메틸-p-톨루이딘과 같은 3차 아민; 및 아민알데히드 축합 생성물, 예를 들어, 부티르알데히드와 같은 지방족 알데히드와 아닐린 또는 부틸아민과 같은 1차 아민과의 축합 생성물을 포함한다.

[0053] 환원제는 바람직하게는 3차 아민이다. 대표적인 바람직한 환원제는 하기 구조로 예시된다:



[0054] 식 중, Z는 메틸렌이고; W는 수소, 히드록시, 아미노, 할로젠, 탄소수 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4의 알킬 및 탄소수 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되고; a는 0 또는 1이며; 및 b는 1 또는 2이다. 예는 N,N-디메틸 아닐린 및 N,N-디메틸아미노메틸페놀을 포함한다. N,N-디메틸-p-톨루이딘이

바람직한 환원제이다.

- [0056] 산화제는 B-면 성분의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 통상적으로 제안되는 수준으로 B-면에 존재한다.
- [0057] 대표적인 산화제는 제한 없이 벤조일 퍼옥사이드 및 다른 디아실 퍼옥사이드와 같은 유기 퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드, β-부틸퍼옥시벤조에이트와 같은 퍼에스테르; 메틸 에틸 케톤 하이드로퍼옥사이드와 같은 케톤 하이드로퍼옥사이드, 코발트 나프테네이트와 같은 전이 금속의 유기 염 및 술폰닐 클로라이드와 같은 불안정한 염소를 함유하는 화합물을 포함한다. 가장 바람직한 산화제는 과산화벤조일이다.
- [0058] 결합 활성화제는 B-면의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 50 중량%로 존재하고 B-면의 총 중량을 기준으로 30 내지 99.5 중량%로 존재하며, 담체 비히클을 포함할 수 있다. 결합 활성화제에 사용하기에 적합한 담체 비히클은 염화 메틸렌과 같은 단순한 불활성 용매 또는 희석제, 또는 이러한 용매 또는 희석제의 혼합물을 포함하는 부틸 벤질 프탈레이트일 수 있다. 담체 비히클은 실온에서 산화제와 반응성인 임의의 잔기를 5 중량% 이하로 함유해야 한다. 담체 비히클은 불활성 용매 또는 희석제 외에 적어도 하나의 필름-형성 결합제를 포함하는 보다 복잡한 혼합물일 수 있다. 담체 비히클은 용매 또는 용매 및 필름-형성 결합제 외에, 외부 가소제, 유연화제, 현탁제 및 안정화제와 같은 첨가제를 함유할 수 있으며, 단, 임의의 이러한 첨가제는 활성화제 조성물의 안정성에 허용할 수 없는 악영향을 미치지 않는다.
- [0059] 충전제, 접착 촉진제, 안료, 요변제, 습윤제, 반응성 희석제, 산화방지제, 억제제, 안정화제 등과 같은 다른 성분이 본 발명에 따른 접착제에 선택적으로 사용될 수 있다. 이러한 다른 성분은 A-면 및/또는 B-면의 일부를 포함할 수 있다.
- [0060] 충전제는 일반적으로 (2K 시스템에서 나타나는) 점도 불일치와 같은 물성의 균형을 맞추기 위해, 처짐 또는 기계적 성능을 향상시키거나, 최종 제형의 유효 비용을 감소시키기 위해 접착제 제형에 첨가된다. 이 하이브리드 시스템에서 이러한 모든 요소는 시스템을 제제하는 데 중요한 역할을 한다.
- [0061] 사용 시, 충전제는 바람직하게는 B-면의 일부를 포함한다. B-면은 일반적으로 A-면보다 점도가 더 낮다. 따라서, 혼합 효율을 향상시키기 위해, 일반적으로 B-면을 채우는 것만이 유용하거나 필요할 것이다. 바람직한 충전제는 흙드 실리카, 실란-처리된 활석, 운모, 장석, 탄산 칼슘, 활석, 월라스토나이트 등을 포함한다.
- [0062] 사용 시, 충전제는 임의의 유용한 양으로 존재할 수 있으며, 이 문서를 지침으로 사용하여 당업자에 의해 결정될 수 있다. 통상적으로, 충전제는 충전제가 존재하는 면의 총 중량(즉, A-면, B-면, 또는 독립적으로 충전제가 양면에 존재하는 경우에는 각 A-면 및 B-면의 총 중량)을 기준으로 3 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상, 더 바람직하게는 10 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 통상적으로, 충전제는 충전제가 존재하는 면의 총 중량(즉, A-면, B-면, 또는 독립적으로 충전제가 양면에 존재하는 경우에는 각 A-면 및 B-면의 총 중량)을 기준으로 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하, 더 바람직하게는 30 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0063] 흐름방지제(anti-sag agent)와 같은 레올로지 개질제가 시스템, 바람직하게는 B-면에 첨가될 수 있다. 바람직한 흐름방지제는 실리카, 바람직하게는 흙드 실리카 또는 카본 블랙을 포함한다. 바람직한 시판 제품은 CABOSIL™-720(Cabot Corporation)을 포함한다. 레올로지 개질제는 단독으로 A-면에만, B-면에만 또는 A-면 및 B-면 모두에 있을 수 있다.
- [0064] 바람직하게는, 레올로지 개질제는 레올로지 개질제가 존재하는 면의 총 중량(즉, A-면, B-면, 또는 독립적으로 레올로지 개질제가 양면에 존재하는 경우에는 각 A-면 및 B-면의 총 중량)을 기준으로 약 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 7 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재할 것이다.
- [0065] 바람직하게는, 안정화제는 A-면의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 존재할 것이다. 적합한 안정화제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논, 벤조퀴논, 나프토퀴논 히드록실 아민 및 니트릴 옥사이드의 메틸 에테르를 포함한다. 바람직한 안정화제는 부틸화된 히드록시톨루엔이다.
- [0066] A-면의 성분은 단일 조성물로 함께 혼합될 수 있지만, 사용 직전까지 개별적으로 유지될 수 있다. 유사하게, B-면의 성분은 단일 조성물로 함께 혼합될 수 있지만, 사용 직전까지 개별적으로 유지될 수 있다. 가공 및 사용의 용이성 및 상업적 목적을 위해, A-면의 모든 성분은 단일 조성물로 조합되고, B-면의 모든 성분은 단일 조성물로 조합되는 것이 바람직하다.

- [0067] 실시예
- [0068] 비교예 A 및 B 및 실시예 1에서, 달리 지시된 것을 제외하고, 다음과 같은 원료가 수취된 대로 사용된다:
- [0069] "MMA"는 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 메틸 메타크릴레이트 단량체이고;
- [0070] "CN9009"는 Sartomer로부터 CN9009로서 입수 가능한 40°C의 Tg를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머이고;
- [0071] "CN9782"는 Sartomer로부터 CN99782로서 입수 가능한 -32°C의 Tg를 갖는 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머이고;
- [0072] "MBS"는 The Dow Chemical Company로부터 PARALOID™ BTA-753(ER)으로 입수 가능한 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체이고;
- [0073] "MAA"는 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 메타크릴산이고;
- [0074] "DMPT"는 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 N,N-디메틸-p-톨루이딘이고;
- [0075] "QM-1326AP"는 The Dow Chemical Company로부터 QM-1326AP로서 입수 가능한 포스페이트화된 아크릴계 단량체이고;
- [0076] "AFR40"은 Arkema, Inc.로부터 LUPEROXTM AFR40으로 입수 가능한 디부틸 프탈레이트 중 40 중량% 과산화벤조일이고;
- [0077] "M200"은 Nyco로부터 NYAD™ M200으로서 입수 가능한 미립자 윌라스토나이트이고;
- [0078] "D.E.R. 331"은 The Dow Chemical Company로부터 D.E.R.™ 331 에폭시 수지로 입수 가능한 비스페놀 A의 액체 디글리시딜 에테르이고;
- [0079] "TS720"는 Cabot Corporation로부터 CAB-O-SIL™ TS720로 입수 가능한 폴리디메틸실록산으로 표면 개질된 중간 표면적 흡수 실리카이다;
- [0080] 및
- [0081] "BHT"는 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 부틸화된 히드록시톨루엔이다.
- [0082] 비교예 A 및 B와 실시예 1은 표 1에 기재된 조성물과 함께 A-면 및 B-면을 포함하는 2-성분 접착제 조성물이며, 양은 성분이 존재하는 면의 총 중량을 기준으로 중량%으로 기재된다.

표 1

	비교예 A	비교예 B	실시예 1
A-면	중량%	중량%	중량%
MMA	53.0	58.0	48.0
CN9009	2.5	15.0	15.0
CN9782	2.5	15.0	15.0
MBS	30.0	0.0	10
MMA	2.5	2.5	2.5
DMPT	2.5	2.5	2.5
QM 1326AP	3.0	3.0	3.0
TS720	4.0	4.0	4.0
합계	100.00	100.00	100.00
B-면			
AFR40	7.5	7.5	7.5
TS720	1.00	1.00	1.00
윌라스토나이트	46.25	46.25	46.25
D.E.R. 331	45.00	45.00	45.00
BHT	0.25	0.25	0.25
합계	100.00	100.00	100.00

- [0084] 하기 절차를 수행하여 Hauschild Engineering의 이중 비대칭 원심 분리 FLACKTEK SPEEDMIXER™ DAC 400 FVZ를 사용하여 A-면 및 B-면을 준비한다.
- [0085] A-면.
- [0086] 1. MBS와 MMA를 고속 혼합 컵에 1 : 2 비율로 추가하고 분당 2300 회전 (rpms)으로 4분 동안 혼합한다.
- [0087] 2. 남은 MMA를 첨가하고, 텅 디프레서(tongue depressor)를 사용해 손으로 저어 준 다음 2300 rpm에서 2분 동안 고속 혼합한다.
- [0088] 3. 컵에 우레탄 아크릴레이트, MAA, TS720 및 QM 1326AP를 첨가하고 2300 rpm에서 2분 동안 혼합한다. 텅 디프레서로 컵의 안쪽을 긁어 내고 2300 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합한다.
- [0089] 4. 혼합 컵에 DMPT를 첨가하고 2100 rpm에서 1분 동안 혼합하고, 텅 디프레서로 컵의 안쪽을 긁어 낸 후에 2100 rpm에서 추가로 1분 동안 혼합한다.
- [0090] B-면.
- [0091] 1. 에폭시 수지 및 BHT를 고속 혼합 컵에 첨가하고 80℃에서 1시간 동안 가열하여 BHT를 용해시킨다.
- [0092] 2. TS720 및 윌라스토티나이트를 첨가하고 2100 rpm에서 2분 동안 고속 혼합한다. 텅 디프레서로 컵의 안쪽을 긁어 낸 이후 2100 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합한다.
- [0093] 3. 퍼옥시드를 혼합 컵에 첨가하고 1200 rpm에서 30초 동안 혼합한 후 2100 rpm에서 추가로 2분 동안 혼합한다.
- [0094] T-박리 시험.
- [0095] 실시예는 2개의 기관에서 T-박리 시험을 거친다. T-박리 샘플을 1 인치 x 4 인치 금속 스트립을 90° 각도로 구부려서 3 인치 분당 섹션을 생성함으로써 준비한다. 기관을 아세톤으로 닦아 낸다. 접착제의 2 가지 성분을 중량 기준으로 4 : 1 (A-면 : B-면) 비로 조합하고 1분 동안 백에서 손으로 혼합한다. 이어서 접착제를 하나의 스트립에 도포하고 10 mil 유리 비드 스페이서를 접착제에 뿌린다. 접착제에 두 번째 스트립을 놓아 T-박리 조인트 조립체를 만들어 낸다. 조립체를 클립으로 고정하고 24시간 동안 실온에서 경화한다. 경화 후 샘플을 분당 2 인치의 인장 속도로 INSTRON™에서 테스트하여 하중 곡선을 생성한다. 평균 하중을 취하여 기관의 선형 인치당 힘 파운드를 제공한다.
- [0096] 기관이 플라즈마 처리된 코팅된 강철(두께 0.4 mm)인 결과는 표 2에 보고되어 있다. 기관이 전기 아연도금된 강철(두께 0.77 mm)인 결과가 표 3에 보고되어 있다.

표 2

	파괴 모드	T-박리(pli)
[0097] 비교예 A	CF - 경화되지 않음	0
비교예 B	TFCF - 느린 경화	1.4
실시예 1	CF	39.7

[0098] CF = 응집 파괴

[0099] TFCF = 박막 응집 파괴

표 3

	파괴 모드	T-박리(pli)
[0100] 비교예 A	CF - 경화되지 않음	0
비교예 B	TFCF/CF - 느린 경화	11.9
실시예 1	CF	51.9

[0101] CF = 응집 파괴

[0102] TFCF = 박막 응집 파괴