



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월17일  
(11) 등록번호 10-2657838  
(24) 등록일자 2024년04월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 4/06 (2006.01) B32B 37/12 (2006.01)  
C08F 222/32 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09J 4/06 (2013.01)  
B32B 37/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7013232
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월04일  
심사청구일자 2021년11월03일
- (85) 번역문제출일자 2018년05월10일
- (65) 공개번호 10-2018-0081517
- (43) 공개일자 2018년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/076751
- (87) 국제공개번호 WO 2017/077089  
국제공개일자 2017년05월11일
- (30) 우선권주장  
1519647.0 2015년11월06일 영국(GB)

- (73) 특허권자  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자  
틀리, 레이먼드  
아일랜드 코 미쓰 멩크뉴타운 슬레인  
반즈, 로리  
아일랜드 코 더블린 루컨 비치파크 87  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 김영

- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020080035606 A\*  
D.L.Kotzev의 2명. Assessment of the Adhesive Bond Properties of Allyl 2-Cyanoacrylate, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26, 1941-1949 (1981)\*  
US20110057340 A1  
WO2006098438 A1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

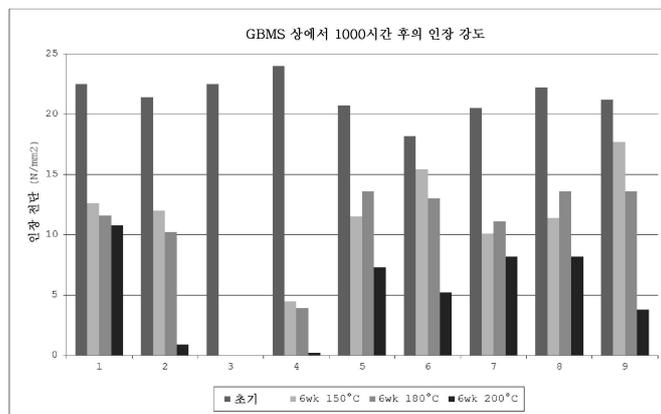
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 시아노아크릴레이트 조성물

(57) 요약

알릴-2-시아노아크릴레이트에 추가하여, 고무 강인화 성분 및 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 222/32* (2022.08)

*C09J 11/04* (2013.01)

*C09J 11/06* (2013.01)

*C09J 11/08* (2013.01)

(72) 발명자

**로언, 마크**

아일랜드 더블린 15 블랜차즈타운 클론실라 로드  
세인트 모흐타스 애비뉴 13

**램버트, 로버트**

아일랜드 코. 더블린 루컨 처베리 파크 로드 55

---

**올라그니어, 세실**

아일랜드 코. 더블린 소어즈 홀리웰 가든즈 6

**명세서**

**청구범위**

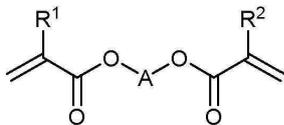
**청구항 1**

하기를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물:

(a) 알릴-2-시아노아크릴레이트,

(b) (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제, 및

(c) 하기에 의해 나타내어지는 성분:



여기서 A는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>30</sub> 지방족 쇠이며 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않고, 여기서 상기 쇠는 비치환이거나 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 기로 치환되고; 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 3**

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

**청구항 4**

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

**청구항 5**

제1항에 있어서, 고무 강인화제가 1.5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 구조 H<sub>2</sub>C=C(CN)-COOR의 물질로부터 선택되는 시아노아크릴레이트 성분을 추가로 포함하며, 여기서 R은 C<sub>1-15</sub> 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴 및 할로알킬 기로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 7**

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

**청구항 8**

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

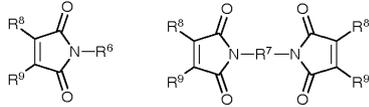


**청구항 18**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 말레이미드 성분을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 말레이미드 성분이 하기 구조 중 하나를 가지며:



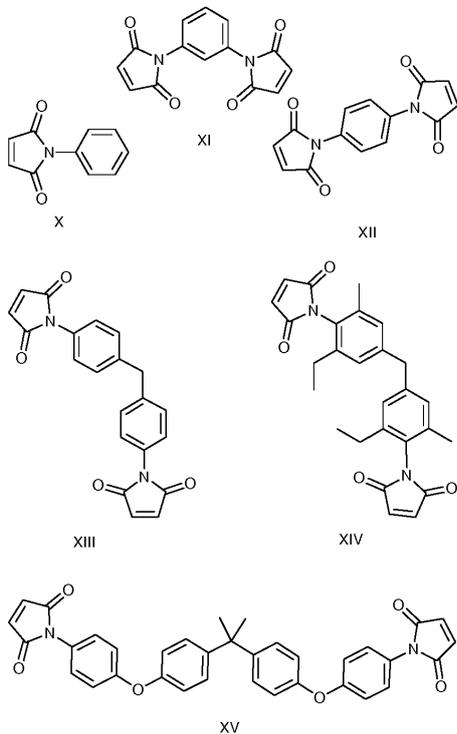
$R^6$ 는  $C_1-C_{50}$  알킬 및  $C_6-C_{20}$  아릴로부터 선택되며, 여기서  $R^6$ 는 치환되지 않거나 니트로, 히드록실, 할로젠,  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{20}$  시클로알킬,  $C_7-C_{20}$  아르알킬 및  $C_7-C_{20}$  알크아릴 중 1개 이상으로 치환될 수 있고;  $R^7$ 은  $C_1-C_{50}$  알킬렌 및  $C_6-C_{20}$  아릴렌으로부터 선택되며, 여기서  $R^7$ 은 치환되지 않거나 니트로, 히드록실, 할로젠,  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{20}$  시클로알킬,  $C_7-C_{20}$  아르알킬 및  $C_7-C_{20}$  알크아릴 중 1개 이상으로 치환될 수 있고;

$R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $C_1-C_{50}$  알킬 및  $C_6-C_{50}$  아릴로부터 선택되거나, 또는  $R^8$  및  $R^9$ 는 함께 5 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있는 것인

조성물.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 말레이미드 성분이 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.



**청구항 21**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 경화 반응의 생성물.

**청구항 22**

하기 단계를 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법:

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

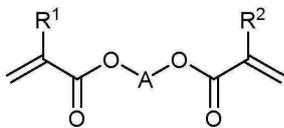
정합된 기관 사이의 시아노아크릴레이트 조성물로부터 접착제 접합이 형성되도록 하기에 충분한 시간 동안 기관을 함께 정합시키는 단계.

**청구항 23**

하기 단계를 포함하는, 제1항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물을 제조하는 방법:

알릴-2-시아노아크릴레이트 성분, (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (i) 및 (ii)의 조합으로 구성된 고무 강인화제, 및 하기에 의해 나타내어지는 성분을 제공하는 단계, 및

혼합하여 시아노아크릴레이트 조성물을 형성하는 단계:



여기서 A는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>30</sub> 지방족쇄이며 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않고, 여기서 상기쇄는 비치환이거나 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기로 치환되고; 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 구조 H<sub>2</sub>C=C(CN)-COOR의 물질로부터 선택되는 시아노아크릴레이트 성분을 추가로 포함하며, 여기서 R은 C<sub>1-15</sub> 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴 및 할로알킬 기로부터 선택되고, 성분 (c)가 핵산 디올 디아크릴레이트인 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 알릴-2-시아노아크릴레이트, 고무 강인화 성분 및 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 제공된다.

**배경 기술**

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

[0003] 미국 특허 번호 4,440,910 (O'Connor)에서 본질적으로 엘라스토머성인, 즉 고무질인 강인화 첨가제로서 특정 유기 중합체를 사용함으로써 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 조성물이 개발되었다. 따라서, '910 특허는 (a) 시아노아크릴레이트 에스테르, 및 (b) 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 엘라스토머 중합체의 실질적으로 무용매 혼합물을 포함하는 경화성 접착제에 관한 것이며 그를 청구하고 있다. 엘라스토머 중합체는 저급 알켄 단량체 및 (i) 아크릴산 에스테르, (ii) 메타크릴산 에스테르, 또는 (iii) 비닐 아세테이트의 엘라스토머 공중합체로부터 선택된다. 보다 구체적으로, '910 특허에는 시아노아크릴레이트를 위한 강인화 첨가제로서, 아크릴 고무; 폴리에스테르 우레탄; 에틸렌-비닐 아세테이트; 플루오린화 고무; 이소프렌-아크릴로니트릴 중합체; 클로로솔핀화 폴리에틸렌; 및 폴리비닐 아세테이트의 단독중합체가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다고 언급되어 있다.

- [0004] '910 특허에서 엘라스토머 중합체는 아크릴산의 알킬 에스테르의 단독중합체; 또 다른 중합성 단량체, 예컨대 저급 알켄의 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르와의 공중합체; 및 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체로서 기재되어 있다. 아크릴산의 알킬 및 알콕시 에스테르와 공중합될 수 있는 다른 불포화 단량체는 디엔, 반응성 할로젠-함유 불포화 화합물 및 다른 아크릴 단량체 예컨대 아크릴아미드를 포함한다.
- [0005] 엘라스토머 중합체의 하나의 균은 듀폰(DuPont)에 의해 바맥(VAMAC), 예컨대 바맥 N123 및 바맥 B-124라는 품명으로 제조되고 있는, 메틸 아크릴레이트 및 에틸렌의 공중합체이다. 바맥 N123 및 바맥 B-124는 듀폰에 의해 에틸렌/아크릴 엘라스토머의 마스터 배치인 것으로 보고된다.
- [0006] 헨켈 코퍼레이션(Henkel Corporation) (록타이트 코퍼레이션(Loctite Corporation)의 승계인으로서)은 '910 특허의 출원 이후 수년 동안, 바맥 B-124 및 N123이라 칭해지는 듀폰 물질을 고무 강인화 성분으로서 사용한, 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 접착제 제품을 블랙 맥스(BLACK MAX)라는 상표명으로 판매한 바 있다. 추가로, 헨켈은 과거에 듀폰 물질 바맥 G를 고무 강인화 성분으로서 사용한, 투명하고 실질적으로 무색인 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 접착제 제품, 즉 록타이트 4203, 4204 및 4205를 판매한 바 있다. 바맥 G는 색을 제공하는 충전제 또는 안정화제를 함유하지 않지만, 가공 보조제는 함유한다.
- [0007] 또한, 질소- 또는 황-함유 화합물로 구성된 기관, 예컨대 클로로프렌 고무 및 EPDM과 같은 합성 고무, 및 베이클라이트에 적용되는 시아노아크릴레이트의 내습성 및 내열성을 개선시키기 위한 노력으로, 미국 특허 번호 5,536,799에는 (a) 시아노아크릴레이트 및 (b) 알콜 잔기를 가지고 산 잔기를 가지며, 여기서 알콜 잔기는 디펜타에리트리톨의 잔기이고 산 잔기는 아크릴산 또는 메타크릴산의 잔기인, 적어도 1종의 이관능성 또는 그보다 고관능성의 에스테르, 예컨대 트리- 또는 그보다 고급 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는 시아노아크릴레이트 접착제 조성물이 개시되어 있다. 보다 구체적으로, 이관능성 또는 그보다 고관능성의 에스테르는 (i) 디펜타에리트리톨의 아크릴산 또는 메타크릴산과의 에스테르, (ii) 개질된 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산과의 에스테르로서, 여기서 개질된 알콜은 락톤의 첨가에 의해 개질된 디펜타에리트리톨인 것, 및 (iii) 디펜타에리트리톨의 아크릴산 또는 메타크릴산과의 에스테르 및 개질된 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산과의 에스테르의 조합으로서 보고된다.
- [0008] 최신 기술에도 불구하고, 그의 반응 생성물이 공지된 시아노아크릴레이트 조성물과 비교하여 개선된 열 분해 내성을 나타내는 시아노아크릴레이트 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

**발명의 내용**

- [0009] 알릴-2-시아노아크릴레이트, 고무 강인화 성분 및 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 본원에 제공된다. 이들 시아노아크릴레이트 조성물은 공지된 시아노아크릴레이트 조성물과 비교하여 개선된 열 분해 내성을 나타낸다.
- [0010] 고무 강인화 성분은 (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (a) 및 (b)의 조합을 갖는다.
- [0011] 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기로 관능화된 성분은, 시아노아크릴레이트 조성물에서 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기가 반응에 이용가능하다면, 매우 다양한 물질로부터 선택될 수 있다. 이러한 성분의 보다 자세한 논의는 하기 제공된다.
- [0012] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하고, 그 후에 기관을 함께 정합시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법에 관한 것이다.
- [0013] 추가로, 본 발명은 본 발명의 조성물의 반응 생성물에 관한 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명은 본 발명의 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명은 하기 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용"이라는 제목의 섹션을 검토함으로써 보다 완전히 이해될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0016] 도 1은 1000시간 동안 제공된 온도에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 1의 배합물의 인장 강도 성능을 제시한다. 도 2는 3, 6 및 12주 동안 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 2의 배합물에 대한 초기 인장 강도 유지의

백분율을 제시한다.

도 3은 3, 6 및 12주 동안 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 2의 배합물에 대한 초기 인장 강도 유지의 백분율을 제시한다.

도 4는 3, 6 및 12주 동안 150℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 2의 배합물에 대한 초기 인장 강도 유지의 백분율을 제시한다.

도 5는 3, 6 및 12주 동안 180℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 2의 배합물에 대한 초기 인장 강도 유지의 백분율을 제시한다.

도 6은 3, 6 및 12주 동안 200℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 2의 배합물에 대한 초기 인장 강도 유지의 백분율을 제시한다.

도 7은 160시간의 기간에 걸쳐 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 3의 배합물 20 및 배합물 22에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 8은 12주의 기간에 걸쳐 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 9는 12주의 기간에 걸쳐 120℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 10은 12주의 기간에 걸쳐 150℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 11은 12주의 기간에 걸쳐 180℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 12는 12주의 기간에 걸쳐 200℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

도 13은 12주의 기간에 걸쳐 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 GBMS 상의 표 4의 배합물에 대한 인장 강도 성능을 제시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 상기 언급된 바와 같이, 알릴-2-시아노아크릴레이트, 고무 강인화 성분 및 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 본원에 제공된다.
- [0018] 고무 강인화 성분은 (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (a) 및 (b)의 조합을 포함한다.
- [0019] 고무 강인화 성분의 예는 G, B-124, VMX (예컨대 VMX 1012), VCS (예컨대 VCS 5500 또는 5520) 및 N123을 포함한다. 바맥이라는 상표명으로 판매되는 물질을 포함하며, 이들은 모두 텔라웨어주 윌밍톤 소재 듀폰으로부터 입수 가능하다.
- [0020] 바맥 N123 및 바맥 B-124는 듀폰에 의해 에틸렌/아크릴 엘라스토머의 마스터 배치인 것으로 보고된다. 듀폰 물질 바맥 G는 유사한 공중합체이지만, 색을 제공하는 충전제 또는 안정화제를 함유하지 않는다. 바맥 VCS 고무는 기재 고무인 것으로 보이며, 그로부터 바맥 제품 라인의 나머지 구성원들이 배합된다. 바맥 VCS (또한 바맥 MR이라고도 공지되었음)는 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물이며, 이는 일단 형성되면 가공 보조제 예컨대 이형제인 옥타데실 아민, 착물 유기 포스페이트 에스테르 및/또는 스테아르산, 및 향산화제, 예컨대 치환된 디페닐 아민을 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0021] 최근, 듀폰은 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트로부터 제조된 고무로서, 상표명 바맥 VMX 1012 및 VCD 6200을 시장에 내놓은 바 있다. 바맥 VMX 1012 고무는 중합체 백본에 카르복실산을 거의 내지 전혀 보유하지 않는 것으로 생각된다. 바맥 VCS 고무와 마찬가지로, 바맥 VMX 1012 및 VCD 6200 고무는, 상기 언급된 가공 보조제 예컨대 이형제인 옥타데실 아민, 착물 유기 포스페이트 에스테르 및/또는 스테아르산, 및 향산화제, 예컨대 치환된 디페닐 아민을 실질적으로 함유하지 않는다. 이들 바맥 엘라스토머 중합체가 모두 본원에서 유용하다.
- [0022] 고무 강인화 성분 또는 고무 강인화제는 약 1.5 중량% 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 5 중량% 내지 약 15 중량%,

특히 바람직하게는 약 8% 내지 약 10%의 농도로 존재하여야 한다.

[0023] 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분은 다양한 물질로부터 선택될 수 있다.

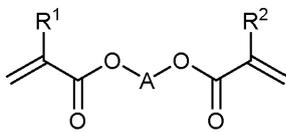
[0024] 예를 들어, "블로킹된 히드록실" 기는 노출 조건 (즉, 승온 조건) 하에 히드록실 기를 유리시키는 것으로 의도 되므로, 이러한 조건 하에 절단되기 쉬운 다양한 연결이 형성될 수 있다. 형성되는 연결 중에서도 에스테르가 우세하다. 적절한 조건 하에 적절한 카르복실산과의 반응이 에스테르 연결을 생성할 것이다. 무수물은 히드록실 기를 블로킹하기 위해 형성될 수 있는 연결의 또 다른 예이다. 카르보네이트도 히드록실 관능기를 블로킹하기 위한 연결의 또 다른 예이다.

[0025] 바람직하게는, 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분은 히드록실 기가 유리될 화합물의 부분에서 (메트)아크릴레이트 기를 가져야 한다. 예를 들어, 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분은 디올 또는 폴리올일 수 있으며, 여기서 적어도 2개의 알콜 관능기는 (메트)아크릴레이트 기에 의해 블로킹 (또는 보호)된다.

[0026] 적어도 2개의 히드록실 관능기를 갖는 기본 성분의 다수의 존재는 이들이 첨가된 시아노아크릴레이트 조성물의 보관 수명 안정성에 있어서 불리한 영향을 제시하는 것으로 밝혀진 바 있다. 히드록실 기의 블로킹은 관찰된 보관 수명 안정성 문제를 완화한 바 있다.

[0027] 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분은 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 성분일 수 있다. 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 성분은, 바람직하게는 지방족쇄의 말단부에 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 지방족 화합물이어야 하지만, 지방족쇄를 따라 퀘던트 (메트)아크릴레이트 관능기도 또한, 특히 2개 초과 (메트)아크릴레이트 관능기가 분자에 존재하는 경우에는 적절하다. 알칸 디- 및 트리-올 디- 및 트리-(메트)아크릴레이트가 각각 이러한 화합물의 몇몇 예이다. 보다 구체적으로, 헥산디올 디메타크릴레이트 및 헥산디올 디아크릴레이트가 바람직하다. 추가로, 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트가 또한 바람직하다.

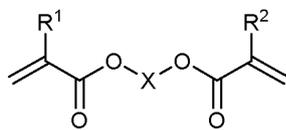
[0028] 예를 들어, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분은 하기 화학식을 가질 수 있으며:



[0029]

[0030] 여기서 A는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 임의로 포함할 수 있는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>30</sub> 지방족쇄이고, 여기서 상기 쇠는 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 기로 임의로 치환되고; 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 H 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬로 이루어진 군으로부터 임의로 선택된다.

[0031] 적합하게는, 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 갖는 성분은 하기 화학식을 가지며:

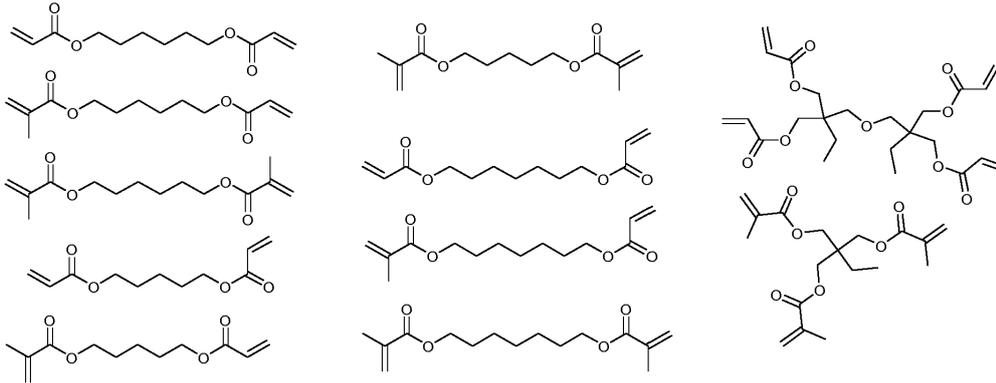


[0032]

[0033] 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, H 또는 Me로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 X는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 임의로 포함할 수 있는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>30</sub> 알킬 쇠이고, 여기서 상기 쇠는 1개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 관능기, 및/또는 1개 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 기로 임의로 치환된다.

[0034] X는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>30</sub> 알킬 쇠일 수 있고, 예를 들어 X는 C<sub>4</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>5</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>6</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>7</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>8</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>9</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>10</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>11</sub> 알킬 쇠 또는 C<sub>12</sub> 알킬 쇠일 수 있다.

[0035] 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 화합물의 예가 하기 제공된다:



[0036]

[0037] 성분은 약 1.5 중량% 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 특히 바람직하게는 약 8 중량% 내지 약 10 중량%의 농도로 존재하여야 한다.

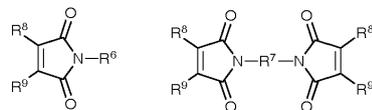
[0038] 알릴-2-시아노아크릴레이트에 추가하여, 많은 치환기를 갖는 시아노아크릴레이트 단량체로부터 선택되는 시아노아크릴레이트 성분, 예컨대  $H_2C=C(CN)-COOR$ 에 의해 나타내어지는 것들이 포함될 수 있으며, 여기서 R은  $C_{1-15}$  알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴 및 할로알킬 기로부터 선택된다. 바람직하게는, 시아노아크릴레이트 단량체는 메틸 시아노아크릴레이트, 에틸-2-시아노아크릴레이트, 프로필 시아노아크릴레이트, 부틸 시아노아크릴레이트 (예컨대 n-부틸-2-시아노아크릴레이트), 옥틸 시아노아크릴레이트,  $\beta$ -메톡시에틸 시아노아크릴레이트 및 그의 조합으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 에틸-2-시아노아크릴레이트이다.

[0039] 추가의 시아노아크릴레이트 성분은 전체 조성물의 약 50 중량% 내지 약 98 중량%의 범위, 바람직하게는 약 75 중량% 내지 약 95 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 약 85 내지 약 90 중량% 내의 양으로 조성물에 포함되어야 한다.

[0040] 내열성 부여제 또는 열 분해 내성 증진제가 또한 첨가될 수 있다. 이러한 작용제 중에는 특정 황-함유 화합물, 예컨대 미국 특허 번호 5,328,944 (Attarwala)에 제시된 바와 같은 술포네이트, 술피네이트, 술페이트 및 술폰아이드가 포함되며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다. 충전제가 또한 첨가될 수 있다. 충전제는 카본 블랙, 실리카 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 안정화시키는 양의 산성 안정화제 및 자유 라디칼 억제제가 추가로 첨가될 수 있다.

[0041] 말레이미드 성분이 또한 단독으로 또는 다른 내열성 부여제와 조합되어 첨가될 수 있다.

[0042] 적합한 말레이미드는 하기 구조를 갖는 것들을 포함하며:

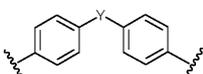


[0043]

[0044]  $R^6$  및  $R^7$ 은 독립적으로  $C_1-C_{50}$  알킬 및  $C_4-C_{20}$  아릴로부터 선택될 수 있으며, 여기서  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 니트로, 히드록실, 할로젠,  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{20}$  시클로알킬,  $C_7-C_{20}$  아르알킬 및  $C_7-C_{20}$  알크아릴 중 1개 이상으로 임의로 치환될 수 있고;

[0045]  $R^8$  및  $R^9$ 은 독립적으로 H,  $C_1-C_{50}$  알킬 및  $C_1-C_{50}$  아릴로부터 선택될 수 있거나, 또는  $R^8$  및  $R^9$ 은 함께 5 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있다.

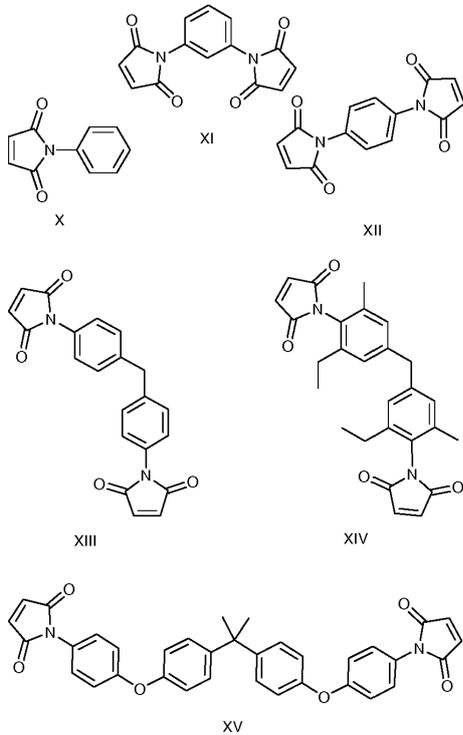
[0046] 예를 들어, R은 하기 구조로 나타낼 수 있으며:



[0047]

[0048] 여기서 페닐 기는 할로젠, 히드록실, 니트릴, 에스테르, 아마이드 또는 술페이트에 의한 치환과 함께 또는 이러한 치환 없이, 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 아릴 기로 1개 이상의 위치에서 임의로 치환되고, Y는 할로젠, 히드록실, 니트릴, 에스테르, 아마이드 또는 술페이트에 의한 치환과 함께 또는 이러한 치환 없이, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 아릴 기로 임의로 치환된 O, S, 카르보닐, 술폰 또는 1급 또는 2급 메틸렌 기를 나타낼 수 있다.

[0049] 바람직한 말레이미드는 하기를 포함한다:



[0050]

[0051] 적합하게는, 말레이미드 성분은 N-페닐 말레이미드, N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, N,N'-(4,4'-메틸렌 디페닐렌)비스말레이미드, 비스-(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 또는 [2,2'-비스[4-(4' 말레이미드디페녹시)페닐]프로판 중 1종 이상을 포함한다.

[0052] 본 발명의 조성물은 내열성 특성을 부여하는 첨가제 예컨대 2-술포벤조산 무수물, 트리에틸렌 글리콜 디(p-톨루엔 술포네이트), 트리플루오로에틸 p-톨루엔 술포네이트, 디메틸 디옥솔렌-4-일메틸 p-톨루엔 술포네이트, p-톨루엔 술폰산 무수물, 메탄술폰산 무수물, 1,3 프로필렌 술포이트, 디옥사티올렌 디옥시드, 1,8-나프토술폰, 술폰 1,3-프로판, 술폰 1,4-부텐, 알릴 페닐 술폰, 4-플루오로페닐 술폰, 디벤조티오펜 술폰, 비스(4-플루오로페닐) 술폰, 에틸 p-톨루엔술포네이트, 트리플루오로메탄술폰산 무수물, 테트라플루오로이소프탈로니트릴 및 그의 조합을 임의로 포함할 수 있다.

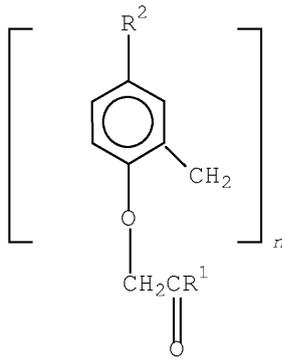
[0053] 사용되는 경우에, 내열성 부여 첨가제는 전체 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 범위, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5.0 중량%의 범위 내의 양으로, 특히 바람직하게는 약 1.0 중량%의 양으로 조성물에 포함될 수 있다.

[0054] 적합하게는, 내열성 부여 첨가제는 말레이미드 성분 및 테트라플루오로이소프탈로니트릴을 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 조성물에는 또한 촉진제, 예컨대 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌, 실라 크라운, 크라운 에테르, 시클로텍스트린, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 히드릭 화합물 및 그의 조합으로부터 선택되는 임의의 1종 이상이 포함될 수 있다.

[0056] 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌은 다수가 공지되어 있으며 특허 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어 미국 특허 번호 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966 및 4,855,461을 참조하며, 이들 특허 각각의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0057] 예를 들어, 칼릭사렌과 관련하여, 하기 구조의 것들이 본원에서 유용하며:

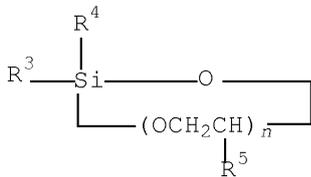


[0058]

[0059] 여기서 R<sup>1</sup>은 알킬, 알콕시, 치환된 알킬 또는 치환된 알콕시이고; R<sup>2</sup>는 H 또는 알킬이고; n은 4, 6 또는 8이다.

[0060] 하나의 특히 바람직한 칼릭사렌은 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌이다.

[0061] 다수의 크라운 에테르가 공지되어 있다. 예를 들어, 본원에서 개별적으로 또는 조합되어, 또는 다른 제1 촉진제와 조합되어 사용될 수 있는 예는



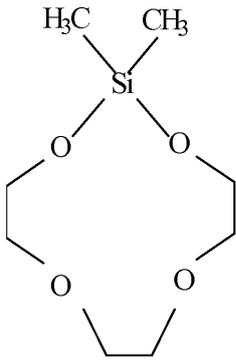
[0062]

[0063] 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-18-크라운-6, 1,2-비닐벤조-15-크라운-5, 1,2-비닐벤조-18-크라운-6, 1,2-t-부틸-시클로헥실-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-옥시젠-20-크라운-7을 포함한다. 미국 특허 번호 4,837,260 (Sato)을 참조하며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0064] 실라크라운도 역시 다수가 공지되어 있으며 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어, 전형적인 실라크라운은 하기 구조로 나타낼 수 있으며:

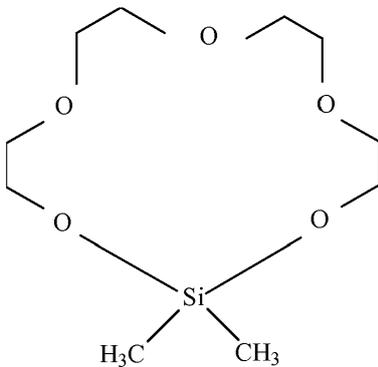
[0065] 여기서 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자체가 시아노아크릴레이트 단량체의 중합을 유발하지 않는 유기 기이고, R<sup>5</sup>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고, n은 1 내지 4의 정수이다. 적합한 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 기의 예는 R 기, 알콕시 기, 예컨대 메톡시 및 아릴옥시 기, 예컨대 페녹시이다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 기는 할로젠 또는 다른 치환기를 함유할 수 있으며, 그 예로는 트리플루오로프로필이 있다. 그러나, 염기성 기, 예컨대 아미노, 치환된 아미노 및 알킬아미노는 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기로서 적합하지 않은 기이다.

[0066] 본 발명의 조성물에 유용한 실라크라운 화합물의 구체적인 예는 하기를 포함한다:



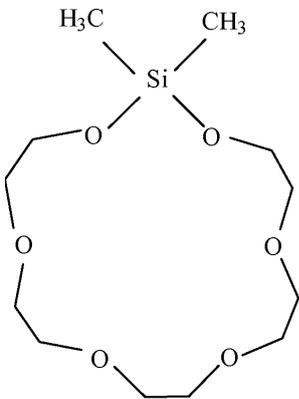
[0067]

[0068] 디메틸실라-11-크라운-4;



[0069]

[0070] 디메틸실라-14-크라운-5;



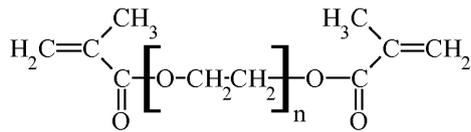
[0071]

[0072] 및 디메틸실라-17-크라운-6.

[0073] 예를 들어 미국 특허 번호 4,906,317 (Liu)을 참조하며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0074] 본 발명과 관련하여 많은 시클로텍스트린이 사용될 수 있다. 예를 들어, 시아노아크릴레이트 중에서 적어도 부분적으로 가용성인  $\alpha$ ,  $\beta$  또는  $\gamma$ -시클로텍스트린의 히드록실 기 유도체로서 미국 특허 번호 5,312,864 (Wenz)에 기재 및 청구된 것들이 본원에서 제1 촉진제 성분으로서 사용하기에 적절한 선택일 것이며, 이 특허의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0075] 예를 들어, 본원에서 사용하기에 적합한 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트는 하기 구조의 것을 포함하며:



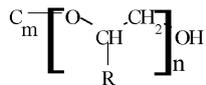
[0076]

[0077]

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

[0078]

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



[0079]

[0080]

여기서 C<sub>m</sub>은 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 쇠일 수 있고, m은 1 내지 30, 예컨대 5 내지 20의 정수이고, n은 2 내지 30, 예컨대 5 내지 15의 정수이고, R은 H 또는 알킬, 예컨대 C<sub>1-6</sub> 알킬일 수 있다.

[0081]

상기 구조의 물질의 상업적으로 입수가 가능한 예는 독일 뒤셀도르프 소재 헨켈 카게아아로부터 데히돌(DEHYDOL)이라는 상표명으로 제공되는 것들, 예컨대 데히돌 100을 포함한다.

[0082]

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

[0083]

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

[0084]

추가 물리적 특성, 예컨대 개선된 내충격성, 농후성 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 요변성 (예를 들어 발연 실리카) 및 색을 부여하기 위한 다른 첨가제가 포함될 수 있다. 따라서, 이러한 첨가제는 특정 산성 물질 (예컨대 시트르산), 요변성제 또는 겔화제, 증점제, 염료 및 그의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0085]

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

[0086]

또 다른 측면에서, 상기 기재된 바와 같은 조성물을 기관 중 적어도 1개에 적용하고, 그 후에 접착제가 고정되도록 하기에 충분한 시간 동안 기관을 함께 정합시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법이 제공된다. 많은 적용에 있어서, 기관은 조성물에 의해 약 15초 이내에, 또한 기관에 따라서는 약 30초 정도로 짧게 고정되어야 한다. 추가로, 조성물은 이들이 그 사이에 적용된 기관 상에서 전단 강도, 뿐만 아니라 측부 충격 강도 및 파괴 인성을 발생시켜야 한다.

[0087]

또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물의 반응 생성물이 제공된다.

[0088]

또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 방법은 알릴-2-시아노아크릴레이트 성분, 고무 강인화제 및 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 관능기를 함유하는 성분을 제공하고, 혼합하여, 시아노아크릴레이트 조성물을 형성하는 것을 포함한다.

[0089]

본 발명의 이들 측면은 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이다.

[0090]

실시예

- [0091] 실시예 1
- [0092] 알릴-2-시아노아크릴레이트 성분, 고무 강인화제 및 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하는 다수의 샘플을 표 1에 제공된 바와 같이 제조하였다.
- [0093] 고무 강인화제는 하기로 구성되었다:
- [0094] (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 부위를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원공중합체, 및 (a) 및 (b)의 조합.
- [0095] 대조군 샘플은 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분을 포함하지 않았다.
- [0096] 대조군 및 시험 조성물의 초기 인장 강도를 그리트 블라스팅 연강 (GBMS) 상에서 평가하였다. 결과가 표 1에 제공되어 있다.
- [0097] 인장 강도는 랩 전단 시편을 사용하여 접착제의 전단 강도의 결정을 위한 헨켈 STM 700에 따라 결정하였다.

표 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
알릴 CA	86.0	43.0	-	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
에틸 CA	-	43.0	86.0	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
산 안정화제	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
바맥	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Sr355	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
HDDA	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
PE트리A	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-
PE테트라A	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
비스CA	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
초기 값 (GBMS)									
7d RT	22.5	21.4	22.5	24.0	20.7	18.2	20.5	22.2	21.2
150°C									
3주	11.4	9.3	0.6	4.7	11.5	12.1	10.4	12.3	17.7
6주	12.6	12.0	0.0	4.5	11.5	15.4	10.1	11.4	17.7
180°C									
3주	10.0	8.7	0.0	3.8	12.5	13.6	11.9	13.8	13.6
6주	11.6	10.2	0.0	3.9	13.6	13.0	11.1	13.6	13.6
200°C									
3주	10.5	6.0	0.0	1.5	10.3	10.5	10.8	10.2	1.8
6주	10.8	0.9	0.0	0.2	7.3	5.2	8.2	8.2	3.8

- [0098]
- [0099] 헥산디올 디메타크릴레이트, 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (SR355), 헥산 디올 비스 시아노아크릴레이트 (비스 CA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (PE트리A) 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (PE테트라A)가 또한 본 연구에서 스크리닝되었다. 알릴 및 에틸 CA 뿐만 아니라 고무 강인화제 (바맥)의 수준의 영향이 또한 조사되었다.
- [0100] 배합물 1 내지 3은 다양한 농도의 시아노아크릴레이트 단량체를 가졌다. 100% 알릴-2-시아노아크릴레이트 배합물 (No. 1)은, 특히 200°C에서의 GBMS 상에서의 열 노화 후에, 심지어 첨가제 없이도 전반적으로 우수한 결과를 제공하였다.
- [0101] 알릴 시아노아크릴레이트/에틸 시아노아크릴레이트의 50/50 믹스 (No. 2)는 150 및 180°C에서의 GBMS 상에서의 열 노화 후에 우수한 결과를 제공하였지만, 200°C에서의 열 노화 경우에는 달성된 인장 강도가 유의하게 낮아졌다.
- [0102] 단독 시아노아크릴레이트 성분으로서 에틸 시아노아크릴레이트를 포함하는 배합물 (No. 3)은, 예상된 바와 같이, 시험된 모든 온도에서의 열 노화 후에 불량한 인장 강도를 나타냈다.
- [0103] 배합물 중의 고무 강인화제 (바맥)의 수준이 또한 중요한 것으로 입증되었다. 배합물 2 및 4를 비교하면, 결과는 보다 낮은 수준의 고무 강인화제 (바맥)를 갖는 배합물에 대해 훨씬 더 낮았는데, 전형적으로 절반의 고무

강인화제로 절반의 성능이 나타났다.

- [0104] 전반적으로 헥산디올 디메타크릴레이트를 포함하는 배합물 (배합물 6)이 조사된 다양한 첨가제 중에서 최상의 성능을 제공하였고, 200℃에서의 6주 후의 약간의 하락만이 약간 불리할 뿐이었다.
- [0105] 헥산디올 비스 시아노아크릴레이트 (비스CA)를 포함하는 배합물 (배합물 9)도 역시 150℃에서의 열 노화 후에 탁월한 인장 강도 결과를 제시하였다. 인장 강도가 180℃에서의 열 노화 후에 측정되었을 때에도 유사한 결과가 달성되었지만; 200℃에서의 열 노화 후에 평가되었을 때에는 GBMS 상의 배합물 9에 대한 인장 강도가 상당히 낮아졌다.
- [0106] GBMS 상에서 3주 동안 200℃에서의 열 노화 후에 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (SR355)를 포함하는 배합물 5에 대해 결정된 인장 강도는 대략 10 MPa이었다. 이는 6주 동안 200℃에서의 열 노화 후에는 대략 7 MPa로 약간 떨어졌다.
- [0107] 유사하게, 배합물 6, 7 및 8에 대해 결정된 인장 강도는 3주 동안 200℃에서의 열 노화 후에 10 MPa 초과였지만, 추가로 3주 동안 (총 6주까지) 열 노화 후에는 각 배합물에 대한 인장 강도가 떨어졌다. 헥산디올 디아크릴레이트를 포함하는 배합물 (배합물 6)은 6주 동안 200℃에서의 열 노화 후에 대략 5 MPa의 인장 강도를 산출하였고, 반면 동일한 노화 조건 후에 배합물 7 및 8에 대해 결정된 인장 강도는 각 배합물에 대해 대략 8 MPa이었다.
- [0108] 다양한 수준의 헥산디올 및 고무 강인화제의 인장 강도에 대한 영향을 이어서 평가하였다.
- [0109] 배합물 10 내지 19를 표 2에 제공된 바와 같이 제조하였다.
- [0110] 각각의 배합물 10 내지 19를 3, 6 또는 12주 동안의 열 노화 후에, 연강 (MS) 기관 상의 각 배합물에 대해 인장 강도를 결정함으로써 열적 성능에 대해 평가하였다.
- [0111] 가습 조건 하에 배합물 10 내지 19의 성능을 또한 평가하였다.
- [0112] 배합물 10은 42 중량% 에틸 시아노아크릴레이트, 45 중량% 알릴 시아노아크릴레이트, 3 중량% 안정화제 및 10 중량% 고무 강인화제를 포함하는 대조군 배합물이었다.
- [0113] 헥산 디올 디아크릴레이트의 수준 및 첨가제를 포함시킨 것의 인장 강도 성능에 대한 영향을 표 2의 배합물로 평가하였다.
- [0114] 초기 인장 강도를 연강 (MS), 알루미늄 (Al), 폴리카르보네이트 (PC) 및 폴리비닐클로라이드 (PVC) 기관 상에서 24시간 동안 경화시킨 후에 평가하였다.
- [0115] 추가로, 인장 강도를 3, 6 또는 12주 동안 실온, 100℃, 120℃, 150℃, 180℃ 및 200℃에서의 노화 후에 GBMS 기관 상의 각 배합물에 대해 평가하였다.

표 2										
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
에틸 CA	42.00	37.00	37.00	37.00	35.75	34.50	38.25	35.75	34.50	36.00
알릴 CA	45.00	40.00	40.00	40.00	38.75	37.50	41.25	38.75	37.50	39.00
안정화제	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
바맥 VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	15.0	10.0	10.0	12.5	10.0
HDDA	-	10.0	10.0	-	10.0	10.0	7.5	12.5	12.5	10.0
SR355	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-
나프토솔톤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
에틸렌 슬파이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
t-부틸 퍼옥시벤조에이트	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-
초기 값 (RT 경화)										
MS	19.7	15.4	14.8	15.7	13.3	13.9	15.7	13.8	13.3	15.5
AI	14.1	12.2	12.6	12.5	12.2	11.3	12.6	11.5	11.2	12.0
PC	4.4	3.4	3.0	3.7	2.4	1.1	1.8	1.8	2.5	3.3
PVC	5.9	3.8	4.0	4.6	4.4	3.1	4.8	3.5	3.7	4.1
RT 노화										
MS 3주	19.9	17.1	17.9	20.2	17.0	16.6	20.8	17.3	17.0	19.0
MS 6주	23.2	18.1	14.4	19.7	17.8	17.4	19.6	16.1	16.0	17.4
MS 12주	20.1	17.5	14.8	19.5	18.6	16.6	23.4	16.0	15.8	17.4
100°C										
MS 3주	20.0	26.2	12.5	24.8	27.1	24.2	25.9	27.4	27.3	27.4
MS 6주	17.4	22.1	9.2	22.6	22.2	19.7	24.8	20.9	18.8	21.6
MS 12주	15.9	16.5	9.7	16.7	16.4	11.7	20.3	15.0	14.3	20.0
120°C										
MS 3주	3.6	5.4	5.9	4.5	6.7	7.4	4.7	6.2	7.8	13.7
MS 6주	4.2	7.5	6.5	5.3	9.5	11.5	6.9	6.4	9.7	8.1
MS 12주	5.6	11.3	8.6	7.4	11.8	15.1	11.6	11.6	11.8	10.6
150°C										
MS 3주	6.8	9.4	6.6	8.4	11.0	11.4	10.7	10.3	10.8	14.2
MS 6주	7.4	9.6	5.8	6.8	10.2	9.3	9.7	8.6	11.5	6.8
MS 12주	6.0	7.7	3.3	7.1	10.7	9.9	8.3	9.9	11.4	10.7
180°C										
MS 3주	5.6	7.5	2.3	8.3	9.2	9.3	7.9	8.9	11.1	12.6
MS 6주	5.6	9.2	0.0	8.6	8.2	3.9	6.5	9.7	9.8	11.4
MS 12주	5.4	9.9	2.2	2.0	4.7	7.8	2.9	3.3	6.5	6.9
200°C										
MS 3주	4.7	6.8	1.9	9.7	7.6	8.2	7.2	8.3	8.1	8.3
MS 6주	0.3	7.7	0.0	4.9	4.6	3.8	3.5	2.4	4.0	1.3
MS 12주	0.7	1.7	0.0	3.3	0.0	1.7	0.5	0.0	1.5	0.7
40°C/98% RH										
MS 3주	8.5	13.1	15.3	14.1	15.1	14.4	14.9	14.2	15.2	15.6
MS 6주	8.4	12.3	9.2	8.8	11.5	11.9	11.1	10.5	11.7	8.4
MS 12주	7.0	12.1	10.8	13.4	11.8	13.0	12.4	11.3	12.3	7.5

[0116]

[0117]

3, 6 또는 12주 동안 각각 100°C, 120°C, 150°C, 180°C 및 200°C에서의 열 노화 후에 MS 기관 상의 배합물 11의 인장 강도는 대조군 배합물의 인장 강도보다 컸다.

[0118]

10 중량% 헥산디올 디아크릴레이트를 포함하는 것에 추가하여, 배합물 12는 0.25 중량%의 tert-부틸 퍼옥시벤조에이트를 추가로 포함하였다.

[0119]

배합물 12의 초기 인장 강도는 대조군 배합물 10에 대한 인장 강도보다 낮았고, 열 노화 후의 배합물 12의 인장 강도도 또한 시험된 모든 온도에서 모든 시점에서 대조군보다 열등한 것으로 입증되었다. 따라서, ter-부틸 퍼옥시벤조에이트의 첨가는 인장 강도 성능에 대해 부정적 영향을 미쳤다.

[0120]

10 중량% 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (SR355)를 포함하는 배합물 13은 대조군 배합물 10과 유사한 특성을 나타내는데: 100°C, 120°C, 150°C 및 180°C에서의 열 노화 후에 유사한 인장 강도가 관찰되었지만, 200°C에서 열 노화 후에는 우월한 인장 강도가 관찰되었다. 배합물 13은 또한 노화 습도 시험에서 평가되었을 때에도 대조군 배합물 10을 능가하였다. 탁월한 고정 시간이 또한 배합물 13에 대해 관찰되었다. 따라서, 디-트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (SR355)는 알릴-2-시아노아크릴레이트 및 고무 강인화제를 포함하는 시아노

아크릴레이트 조성물의 열적 성능을 증진시키는 것으로 입증되었다.

- [0121] 배합물 14 내지 18을 상이한 수준의 헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA) 및 고무 강인화제의 영향에 대해 조사하였다. 고무 강인화제 (예를 들어, 바맥)의 수준이 높아질수록 120℃에서 개선된 열적 특성을 제공하였다.
- [0122] 보다 낮은 수준의 HDDA (배합물 16)는 100℃에서 탁월한 열적 특성을 제시하였지만, 180℃ 및 200℃에서는 열등한 노화를 나타냈다.
- [0123] 따라서, 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분, 예컨대 HDDA는 낮은 수준에서 100℃에서의 열 노화 특성을 증진시켰고, 반면 보다 높은 수준의 상기 성분은 보다 높은 온도 (즉, 100℃ 초과 온도)에서 알릴-2-시아노아크릴레이트 및 고무 강인화제를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물의 열적 성능을 증진시켰다.
- [0124] 12.5% HDDA를 포함하는 배합물 17 및 18은 불량한 초기 인장 강도를 가졌다. 12.5 중량%의 고무 강인화제 (바맥) 및 12.5 중량% HDDA를 포함하는 배합물 18은 150℃에서의 열 노화 후에 탁월한 인장 강도를 나타냈지만, 이 역시 불량한 초기 인장 강도를 가졌다.
- [0125] 배합물 19를 나프토술통 및 에틸렌 술파이트의 영향에 대해 조사하였다. 100℃에서 및 120/150/180℃에서의 초기에는 열적 특성이 탁월하였다.
- [0126] 도 12 내지 18은 3, 6 및 12주 동안 열 노화 후에 연강 기관 상의 배합물 10 내지 19에 대해 인장 강도 유지의 백분율을 제시한다.
- [0127] 알릴 시아노아크릴레이트 배합물의 열 노화 성능에 대한 나프토술통 및 에틸렌 술파이트 둘 다의 영향을 또한 조사하였다 (표 3 참조).

표 3									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28
에틸 CA	37.00	35.90	34.90	33.90	32.40	29.90	-	32.40	29.90
알릴 CA	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	<b>74.90</b>	40.00	40.00
산 안정화제	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
바맥 VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	10.0	<b>12.5</b>	<b>12.5</b>
HDDA	10.0	10.0	10.0	10.0	<b>12.5</b>	<b>15.0</b>	10.0	<b>10.0</b>	<b>12.5</b>
테트라히드로PA	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
나프토솔톤	-	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
에틸렌 술파이트	-	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
초기 값 (72hr RT)									
GBMS	19.0	17.2	16.5	14.7	14.4	12.1	14.0	13.4	12.8
RT 노화 GBMS									
GBMS 3주	20.1	18.2	16.4	16.6	15.6	13.8	14.0	16.7	14.2
GBMS 6주	19.0	18.7	18.0	17.4	16.3	13.3	13.8	15.6	14.6
GBMS 12주	21.5	19.9	19.9	17.5	16.2	13.2	14.5	18.3	14.8
100°C									
GBMS 3주	26.2	26.6	27.4	27.6	26.5	24.3	22.6	26.8	25.2
GBMS 6주	22.0	25.3	27.9	27.1	27.3	23.6	22.6	26.2	23.4
GBMS 12주	7.1	19.9	23.0	23.4	22.6	16.8	16.9	21.9	19.0
120°C									
GBMS 3주	5.9	11.2	19.1	22.0	15.3	11.7	9.0	21.1	19.0
GBMS 6주	7.5	7.0	7.5	7.6	7.8	7.3	8.7	8.9	8.5
GBMS 12주	10.2	10.5	10.2	10.7	10.2	12.6	10.2	12.7	14.8
150°C									
GBMS 3주	14.1	13.3	13.2	12.7	13.2	13.2	12.0	16.3	15.1
GBMS 6주	13.5	15.6	15.2	14.0	14.2	14.4	13.7	15.2	14.7
GBMS 12주	16.4	17.2	16.4	17.1	15.8	17.2	15.5	18.6	15.6
180°C									
GBMS 3주	18.0	19.5	18.1	16.9	20.0	19.1	15.8	18.8	14.7
GBMS 6주	17.3	15.5	17.1	16.9	16.6	19.0	18.7	21.0	19.2
GBMS 12주	13.0	13.9	14.3	14.0	14.9	16.7	22.3	16.8	14.5
200°C									
GBMS 3주	7.0	8.0	4.3	6.4	10.2	11.3	12.4	6.3	9.7
GBMS 6주	0.7	6.0	3.5	6.1	6.7	7.4	11.7	4.7	4.1
GBMS 12주	0.0	0.0	0.7	2.6	0.0	0.0	6.1	0.0	0.0
40°C/98% RH									
GBMS 3주	14.1	14.8	13.5	13.5	13.0	11.7	13.1	12.1	11.7
GBMS 6주	13.2	13.3	13.2	11.3	12.4	11.3	12.2	11.9	11.2
GBMS 12주	13.8	12.6	12.0	10.0	12.0	10.9	11.1	11.2	11.1
65°C/95% RH									
GBMS 3주	15.7	12.1	9.0	5.9	9.2	9.4	6.2	6.8	8.6
GBMS 6주	15.8	7.9	3.6	2.3	4.8	7.5	2.5	3.5	5.8
GBMS 12주	9.0	1.7	1.3	0.8	0.5	1.7	2.3	1.2	2.0

[0128]

[0129]

대조군 배합물 (20)은 10 중량%의 고무 강인화제 및 10 중량%의 헥산디올 디아크릴레이트를 함유하였다. 배합물 21 내지 28은 하기 첨가제를 다양한 양으로 포함하였다: 테트라히드로프탈산 무수물, 에틸렌 술파이트 및 나프토솔톤. 각 첨가제의 수준을 표 3에 제공된 바와 같이 달리 하였다. 표 3의 배합물에 존재하는 안정화제의 수준은 전체 조성물의 3 중량%였다.

[0130]

연강 기관 상의 초기 인장 강도 값은 일반적으로, 시아노아크릴레이트 성분이 전부 알릴 시아노아크릴레이트인 배합물 26을 제외하고는 15 내지 17 MPa의 범위에 있었다. 보다 높은 수준의 고무 강인화제 및 보다 높은 수준의 헥산 디올 디아크릴레이트를 포함하는 배합물 27 및 28은 약 12 내지 13 MPa의 초기 인장 강도를 가졌다. 고무적으로 인장 강도는 일반적으로 실온에서 12주의 기간에 걸쳐 시간의 경과에 따라 증가하였다.

[0131]

100°C에서의 결과는 탁월하였다. 본 발명의 모든 배합물은 열 노화 후에 모든 경우에서 6주까지 인장 강도의 증가가 관찰되면서, 특출한 강도 유지를 제시하였다. 12주 마크에서는 대조군 배합물 (배합물 20)이 인장 강도 값의 유의한 하락을 제시한 유일한 배합물이었다. 100°C에서의 장기간 노화에 있어서 첨가제의 영향은 분명하

였다. 에틸렌 술폰이트 및 나프토술폰은 알릴 시아노아크릴레이트 성분을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물의 열 노화 성능을 현저히 개선시켰다.

- [0132] 배합물 22, 23, 27 및 28의 강도 유지는 약 3주 마크까지 120℃에서의 열 노화 후에 탁월하였다. 전체 조성물의 1 중량%의 농도로 존재하는 첨가제 없이, 또는 시아노아크릴레이트 성분으로서 알릴 2-시아노아크릴레이트를 단독으로 포함하는 조성물의 경우에, 120℃에서의 열 노화 후에 인장 강도 성능은 떨어졌다. 유감스럽게도, 6주 후에, 시험된 각 배합물에 대해 관찰된 인장 강도는 7 내지 9 MPa로 떨어졌고, 12주 후에 약 10 MPa로 회복되었다. 보다 높은 로딩의 고무 강인화제를 갖는 배합물은 12주 후에 13 내지 15 MPa의 인장 강도 값을 가졌다.
- [0133] 알릴 시아노아크릴레이트 조성물의 노화에 대한 기존의 결과는 알릴 시아노아크릴레이트가 상대적으로 낮은 온도에서는 알릴 기를 열적으로 가교시킬 수 없다는 사실로 인해 120℃에서의 열 노화 후에 인장 강도 성능의 저하를 제시한 바 있다. 그러나, 본원에서 나프토술폰 및 에틸렌 술폰이트의 첨가는 이러한 현상을 제거하는 것으로 입증된 바 있다.
- [0134] 도 7은 GBMS 상의 배합물 20 및 22의 120℃에서의 열 노화 성능을 제시한다. 각각의 첨가제 나프토술폰 및 에틸렌 술폰이트를 1 중량% (전체 조성물 기준) 포함하는 배합물 22의 인장 강도 성능은 상기 첨가제가 부재하는 대조군 배합물 20보다 유의하게 더 우수하였다.
- [0135] 150℃에서의 열 노화 후에 탁월한 강도 유지가 관찰되었다. 첨가제 나프토술폰 및 에틸렌 술폰이트의 첨가는 알릴 시아노아크릴레이트 조성물의 열 노화와 연관된 저하를 제거하였다. 일반적으로 12주 후에는 인장 강도의 증가가 관찰되었다.
- [0136] 배합물 26과 연관된 접합 강도는 180℃에서 시간의 경과에 따라 증가하는 것으로 보였다.
- [0137] 시아노아크릴레이트로서 단지 알릴 시아노아크릴레이트만을 포함하는 배합물 26은 6주 마크까지 우수한 인장 강도를 나타냈지만, 200℃에서의 혹독한 노화 조건은 성능에서의 큰 하락으로 반영되었다.
- [0138] 모든 배합물은 고습 조건에서 우수한 인장 강도 유지를 나타냈다.
- [0139] 표 4는 다양한 수준의 알릴 시아노아크릴레이트 및 첨가제 성분을 포함하는 조성물을 제공한다.

표 4				
배합물	29	30	31	32
에틸 CA	35.95	-	40.05	39.55
알릴 CA	38.95	74.90	40.25	39.75
안정화제	3.0	3.0	0.2	0.2
바맥 VSC5500	10.0	10.0	-	8.0
PMMA	-	-	7.0	-
HDDA	10.0	10.0	-	-
테트라히드로PA	0.1	0.1	-	-
나프토술폰	1.0	1.0	-	-
에틸렌 술폰이트	1.0	1.0	-	-
1,6-비스 CA	-	-	12.5	12.5

- [0140]
- [0141] 표 4 및 비교 실시예 1 및 2의 조성물의 열적 성능을 평가하였다 (도 8 참조). 비교 실시예 1 및 2는 에틸 CA를 기재로 하는 범용 순간 접착제 배합물이었다. 비교 실시예 1은 에틸 CA 및 PMMA를 포함하였고, 반면 비교 실시예 2는 에틸 CA 및 바맥을 포함하였다.
- [0142] 도 8은 12주의 기간에 걸쳐 100℃에서의 열 노화 후에 GBMS 기관 상의 표 4 및 비교 실시예 1 및 2의 배합물의 인장 강도 성능을 제시한다.
- [0143] 배합물 29는 2000시간 동안 규정된 온도에서의 열 노화 후에 23 MPa를 초과하는 접합 강도로 탁월한 인장 강도 성능을 나타냈다.
- [0144] 120℃에서 배합물 32는 1000시간까지 접합 강도의 탁월한 유지를 제시하였고, 이어서 2000시간 이후에는 약 8 MPa로 떨어졌다. 배합물 29도 역시 500시간 후에 탁월한 강도 유지를 제시하였지만, 1000시간 후에는 7 MPa로 떨어졌고, 그 후 2000시간 이후에는 다시 10 MPa로 그의 강도를 재구성하였다 (도 9 참조).

- [0145] 150℃ 및 180℃에서 배합물 29 및 배합물 33은 매우 유사한 방식으로 거동하였고, 강도의 대략 100% 유지가 이들 온도 둘 다에서 배합물 29에 대해 관찰되었다 (도 12 및 13 참조).
- [0146] 200℃에서 시아노아크릴레이트 성분으로서 알릴 시아노아크릴레이트를 단독으로 포함하는 배합물 30만이 임의의 인지할 수 있는 강도 유지를 제시하였다 (도 12 참조).
- [0147] 98% 상대 습도에서 40℃에서의 열 노화 후에 배합물 29 - 32의 성능 및 비교 실시예 1 및 2의 성능이 도 13에 제시되어 있다.
- [0148] 전반적으로, 알릴 시아노아크릴레이트 및 고무 강인화제를 포함하는 시아노아크릴레이트 배합물에는 적어도 2개의 블로킹된 히드록실 기로 관능화된 성분, 예컨대 헥산 디올 디아크릴레이트의 첨가는 탁월한 열 노화 특성을 갖는 조성물을 제공하였다. 이 조합은 100℃에서 뛰어나며, 150℃ 및 180℃에서 2000시간 후에 100% 인장 강도 유지를 제시하였다. 120℃에서 우수한 인장 강도 성능은 500시간 마크까지 나타났으며, 성능에서의 저하가 그 후에 관찰되었고, 이어서 인장 강도는 약 10 MPa로 회복되었다.
- [0149] 본 발명의 조성물에 대한 내열성 부여 첨가제의 영향을 또한 조사하였다. 표 5는 다양한 수준의 성분 및 첨가제를 갖는 조성물을 제공한다.

표 5					
	33	34	35	36	37
에틸 CA	80.0	79.0	59.0	39.0	-
알릴 CA	-	-	20.0	40.0	81.1
BF <sub>3</sub> (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
바맥 VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
테트라히드로 프탈산 무수물	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
테트라플루오로이소프탈로니트릴	-	1.0	1.0	1.0	1.0
초기 값					
GBMS 1주 RT 경화	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100℃					
3주	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6주	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120℃					
3주	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6주	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
150℃					
3주	-	3.6	6.7	12.1	8.7
6주	-	5.4	7.9	12.1	9.4
180℃					
3주	-	3.5	4.8	12.8	11.2
6주	-	3.1	4.1	8.9	13.3

- [0150]
- [0151] 배합물 35 및 36은 다양한 수준의 에틸 CA 및 알릴 CA를 포함하였다. 이들 배합물은 둘 다 1.0 중량% 테트라플루오로이소프탈로니트릴을 포함하였다. 상기 조성물의 초기 인장 강도 및 열적 성능은 탁월한 것으로 입증되었다.
- [0152] 표 6의 배합물의 열적 성능을 또한 평가하였다. 그 중에서, 알릴 시아노아크릴레이트 배합물에서의 내열성 부여 첨가제의 이익을 검사하였다.
- [0153] 상기 확인되었고 표 6에 추가로 약술된 바와 같이, 프탈산 무수물 및 테트라플루오로이소프탈로니트릴을 추가로 포함하는 본 발명의 배합물은 100℃ 내지 220℃의 승온에서 6주 동안 노화되었을 때 탁월한 열적 성능을 나타냈다. 다양한 수준의 테트라플루오로이소프탈로니트릴 및 헥산 디올 디아크릴레이트의 영향이 표 6에 제시되어 있다. 말레이미드 성분을 포함시킨 것의 이익을 또한 검사하였고, 배합물 41 및 42에서 확인된 바와 같이, 이는 초기 인장 강도 성능 및 열 노화 성능의 추가의 증진을 유도하였다.

표 6					
배합물	38	39	40	41	42
알릴 CA	81.1	82.6	80.6	82.1	81.1
BF <sub>3</sub> (30 ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
바맥 고무	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
헥산디올 디아크릴레이트	4.0	4.0	6.0	4.0	4.0
프탈산 무수물	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
테트라플루오로이소프탈로니트릴	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
BMI-70	-	-	-	1.0	2.0
초기 값 GBMS (MPa)					
경화 1주 @ RT	15.8	15.9	14.3	21.2	21.9
100 °C					
6 주	22.0	21.7	21.7	31.0	30.9
120 °C					
3 주	18.9	17.2	18.2	29.8	28.9
6 주	7.9	10.7	11.5	15.7	14.2
150 °C					
6 주	7.2	9.6	7.2	9.9	10.2
180 °C					
6 주	11.4	13.9	11.8	15.6	15.4
200 °C					
6 주	16.4	14.5	14.0	14.8	14.3
220 °C					
6 주	11.7	11.2	10.7	12.0	14.0

[0154]

[0155]

프탈산 무수물, 테트라플루오로이소프탈로니트릴 및 비스말레이미드 첨가제, 구체적으로 비스-(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (K-I 케미칼 인더스트리 캄파니 리미티드(K-I Chemical Industry Co. Ltd)로부터 BMI-70이라는 상표명으로 입수가능함)을 포함하는 배합물 41 및 42는 100 °C 내지 220 °C에서 탁월한 내열성을 나타냈다. 알릴 시아노아크릴레이트 배합물의 열 노화 성능은 100 °C 내지 150 °C 범위에서 특히 개선되었다. 예를 들어, 배합물 41은 1000시간 (6주) 동안 120 °C에서의 열 노화 후에 인장 강도의 74%를 유지하였다.

표 7		
	43	44
에틸 CA	42.1	-
알릴 CA	40.0	82.1
BF <sub>3</sub> (30 ppm)	1.9	1.9
바맥 고무	10.0	10.0
헥산디올 디아크릴레이트	4.0	4.0
프탈산 무수물	0.5	0.5
테트라플루오로이소프탈로니트릴	0.5	0.5
BMI-70	1.0	1.0
초기 인장 (MPa)		
GBMS 1주 경화	19.8	20.2
열 노화: 1000시간 (MPa)		
100 °C	31.0	28.2
120 °C	25.4	17.2
150 °C	12.3	10.7
180 °C	12.5	15.4
200 °C	11.6	14.3
220 °C	0.0	9.3
가습 노화: 1000시간 (MPa)		
40 °C/98% RH	25.7	22.0
65 °C/95% RH	21.7	17.8

[0156]

[0157]

표 7은 단독 시아노아크릴레이트 성분으로서 알릴 시아노아크릴레이트를 포함하는 배합물 44의 성능을, 알릴 시아노아크릴레이트 및 에틸 시아노아크릴레이트를 둘 다 포함하는 배합물 43과 비교한다. 1000시간 동안 일정 범위의 온도에 있었던 배합물 둘 다의 인장 강도 성능을 시험하였고, 가습 조건 하에서의 성능도 시험하였다. 100 °C 및 120 °C에서 배합물 43은 열 노화 동안 인장 강도 성능의 증가를 유도하였지만, 배합물 44는 1000시간 동안 120 °C에서 노화되었을 때 그의 인장 강도의 약 85%를 유지하였으며, 게다가, 1000시간 동안 220 °C에서의

열 노화 후에는 그의 초기 인장 강도의 약 45%를 유지하였다.

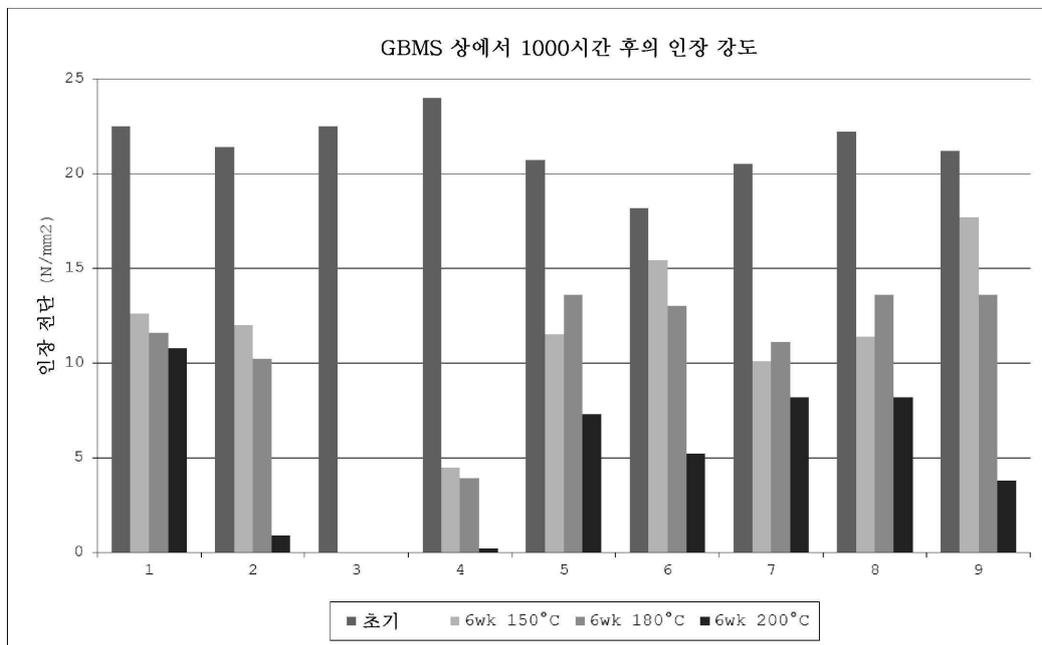
[0158] 표 7에서 확인될 수 있는 바와 같이, 헥산디올 디아크릴레이트, 프탈산 무수물, 테트라플루오로이소프탈로니트릴 및 비스-(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄의 조합은 알릴 시아노아크릴레이트 배합물의 열적 성능 및 가습 노화 성능을 유의하게 증진시켰다.

[0159] 단어 "포함한다/포함하는" 및 단어 "갖는/포함한"은 본원에서 본 발명과 관련하여 사용되는 경우에 언급된 특색, 정수, 단계 또는 성분의 존재를 명시하는데 사용되지만, 하나 이상의 다른 특색, 정수, 단계, 성분 또는 그의 군의 존재 또는 첨가를 배제하는 것은 아니다.

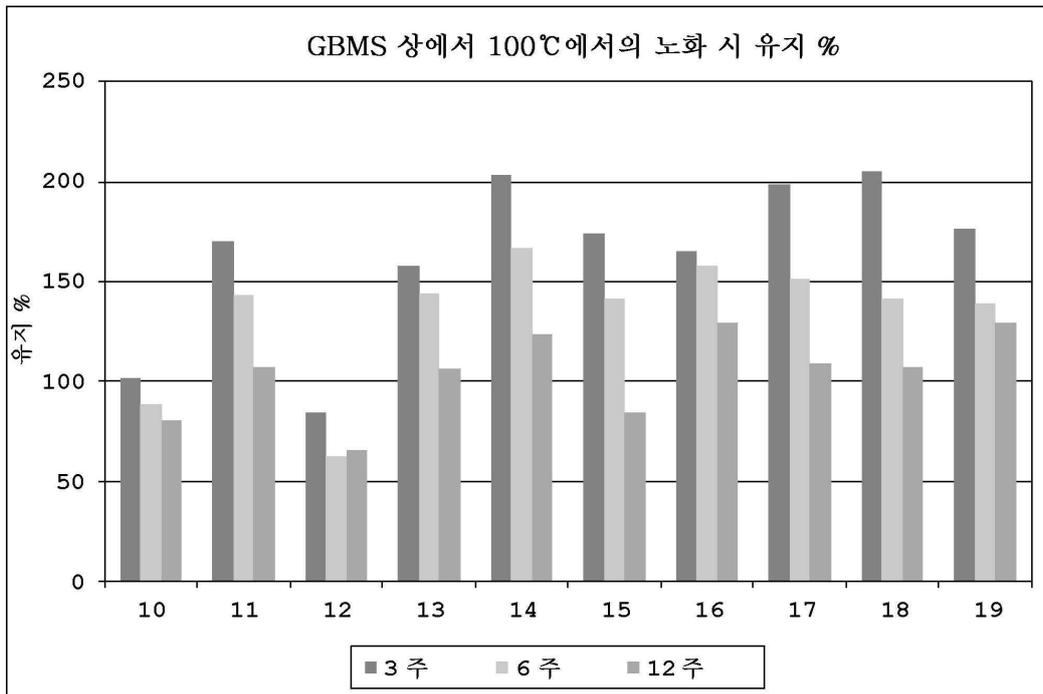
[0160] 명확성을 위해, 개별 실시양태의 문맥에 기재된 본 발명의 특정 특색은 또한 단일 실시양태로 조합되어 제공될 수 있는 것으로 인지된다. 반대로, 간결성을 위해, 단일 실시양태의 문맥에 기재된 본 발명의 다양한 특색은 또한 개별적으로 또는 임의의 적합한 하위-조합으로 제공될 수 있다.

**도면**

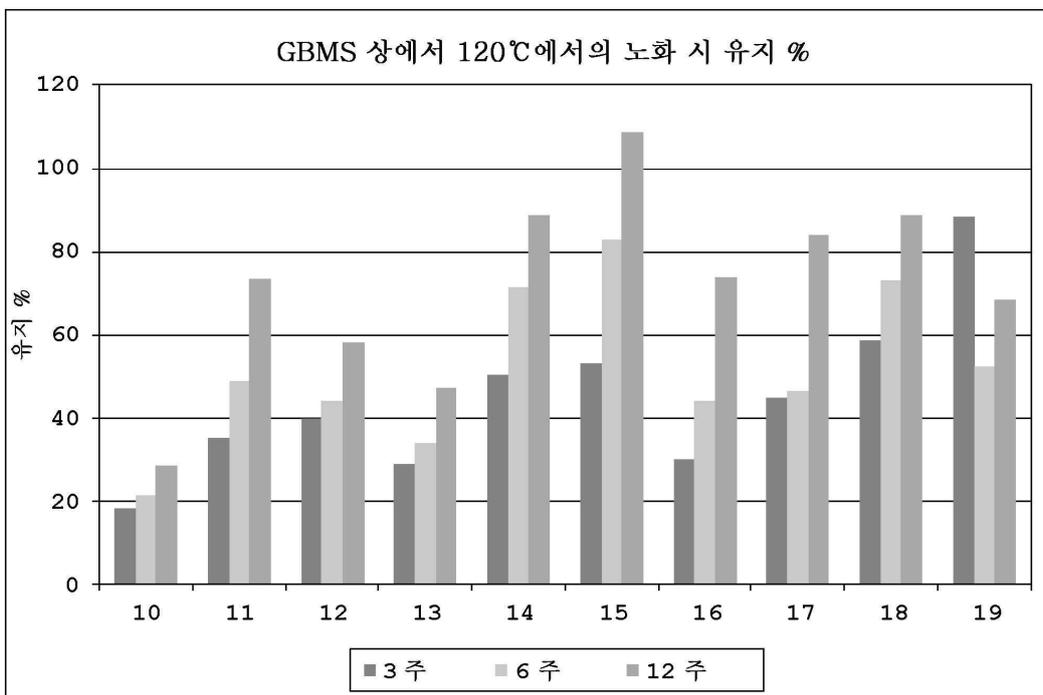
**도면1**



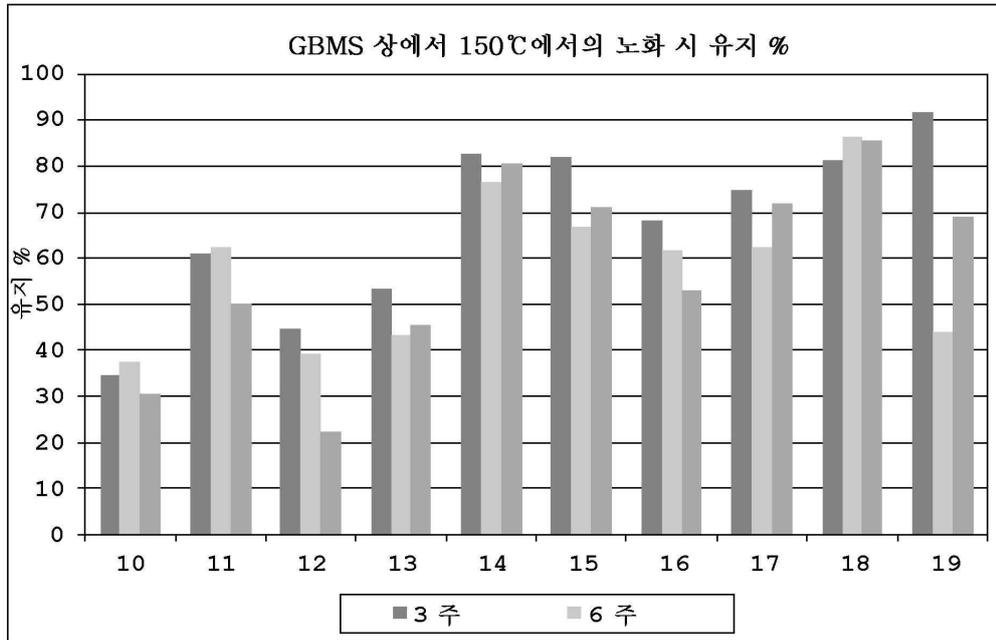
도면2



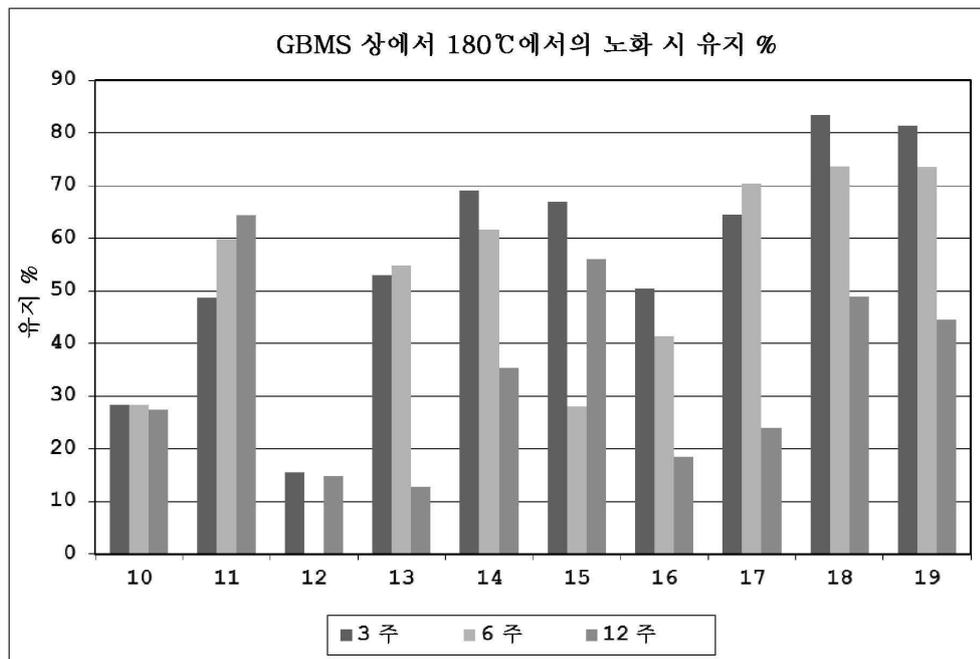
도면3



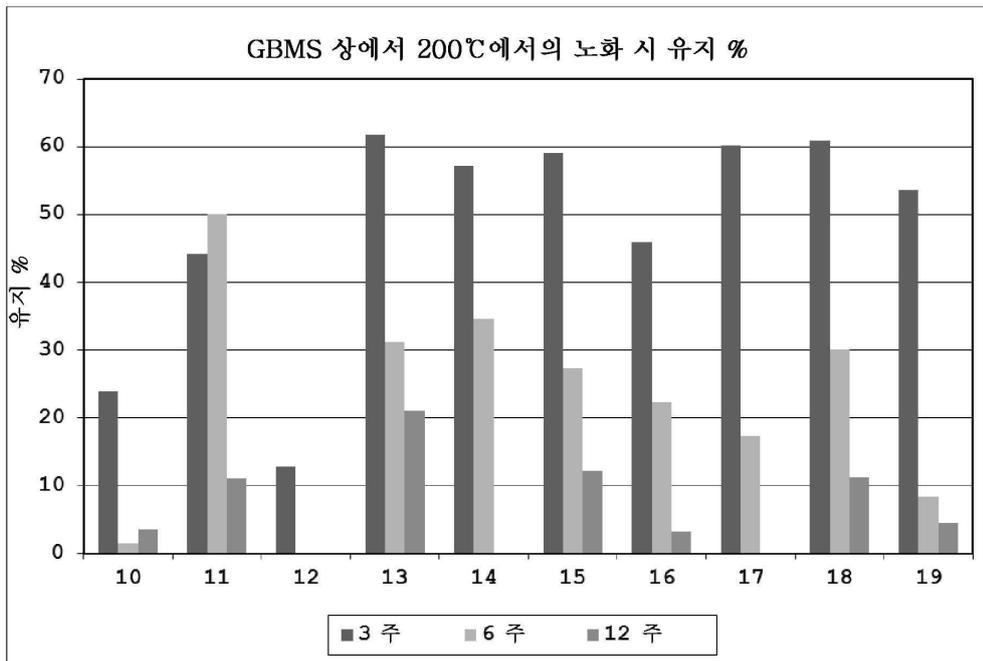
도면4



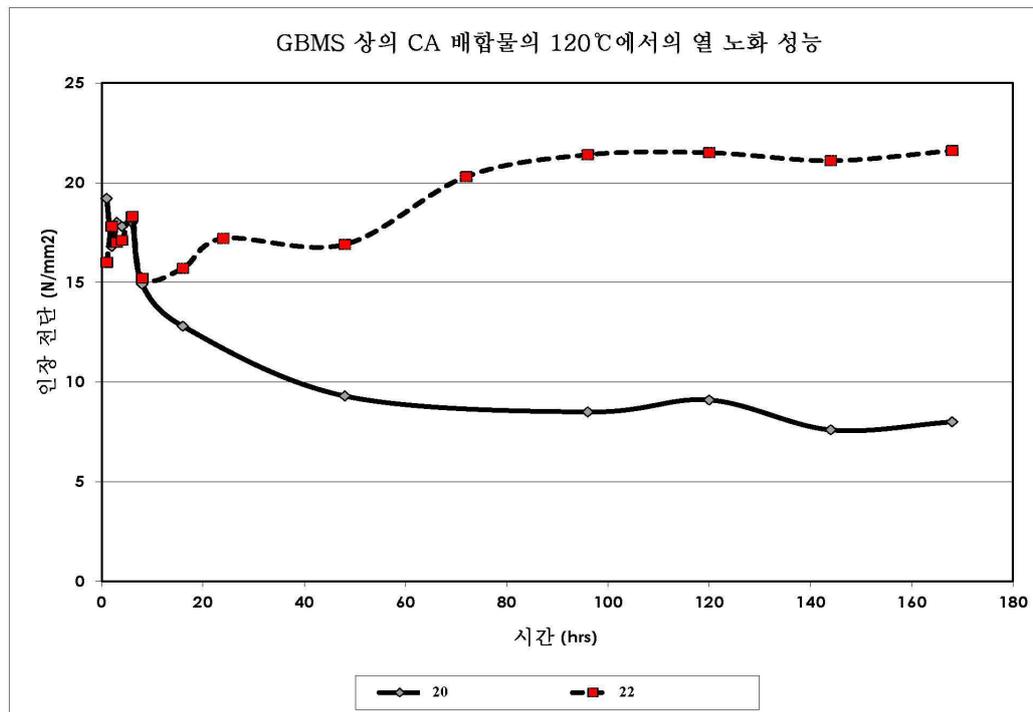
도면5



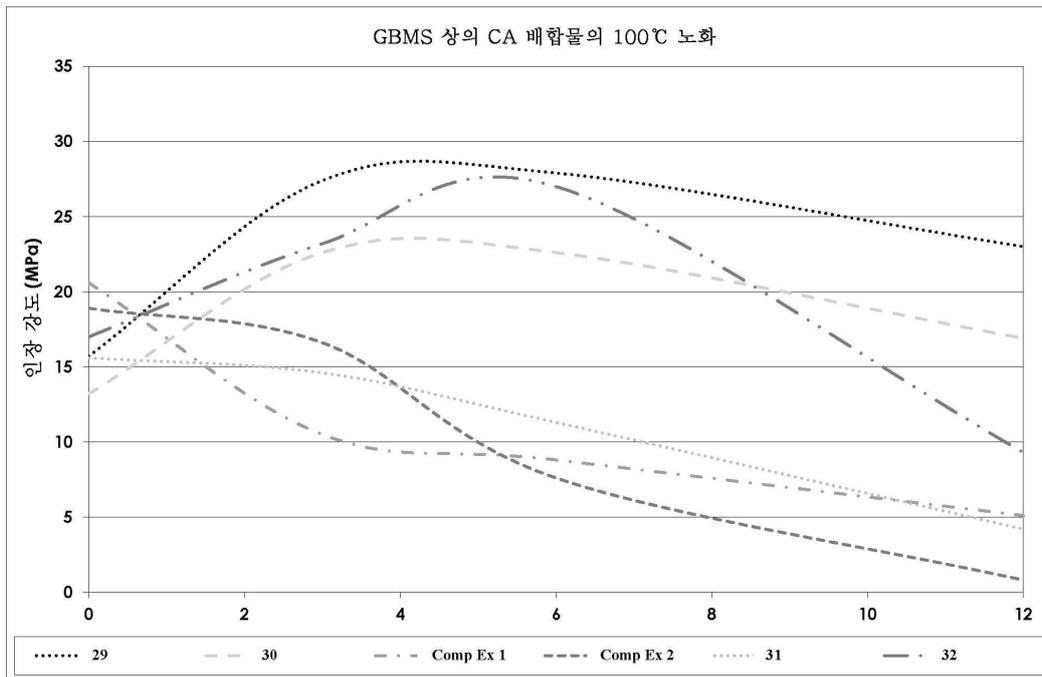
도면6



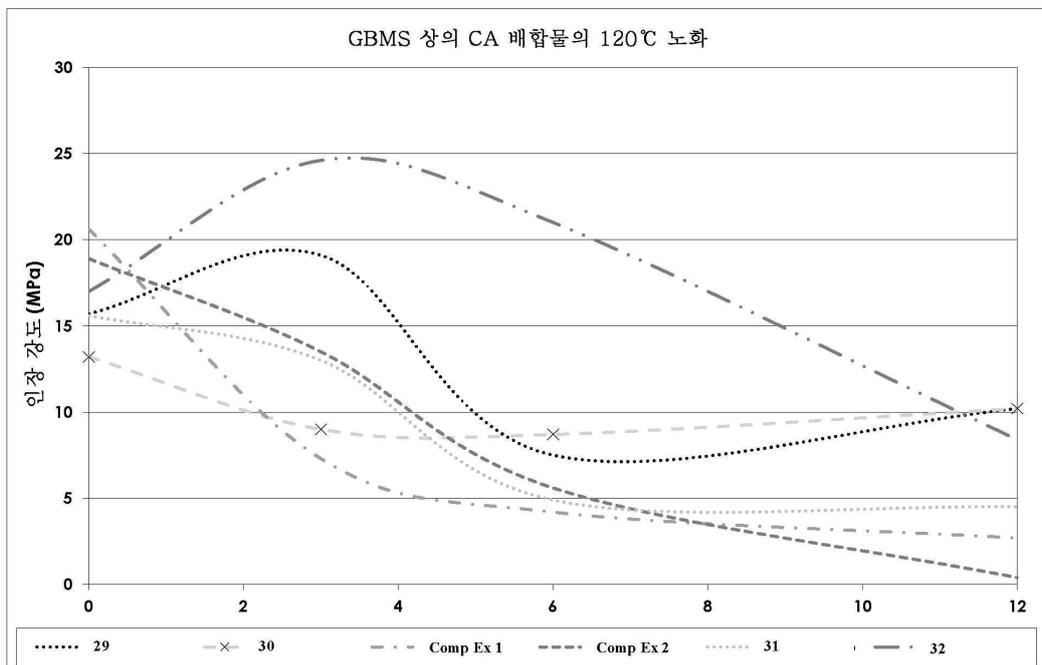
도면7



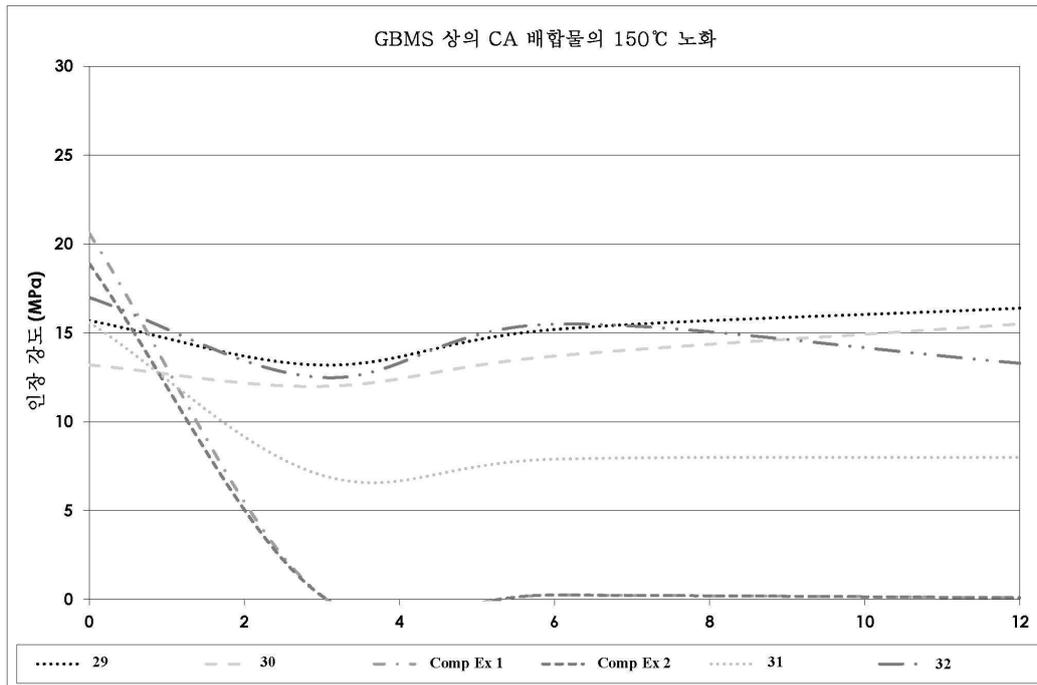
도면8



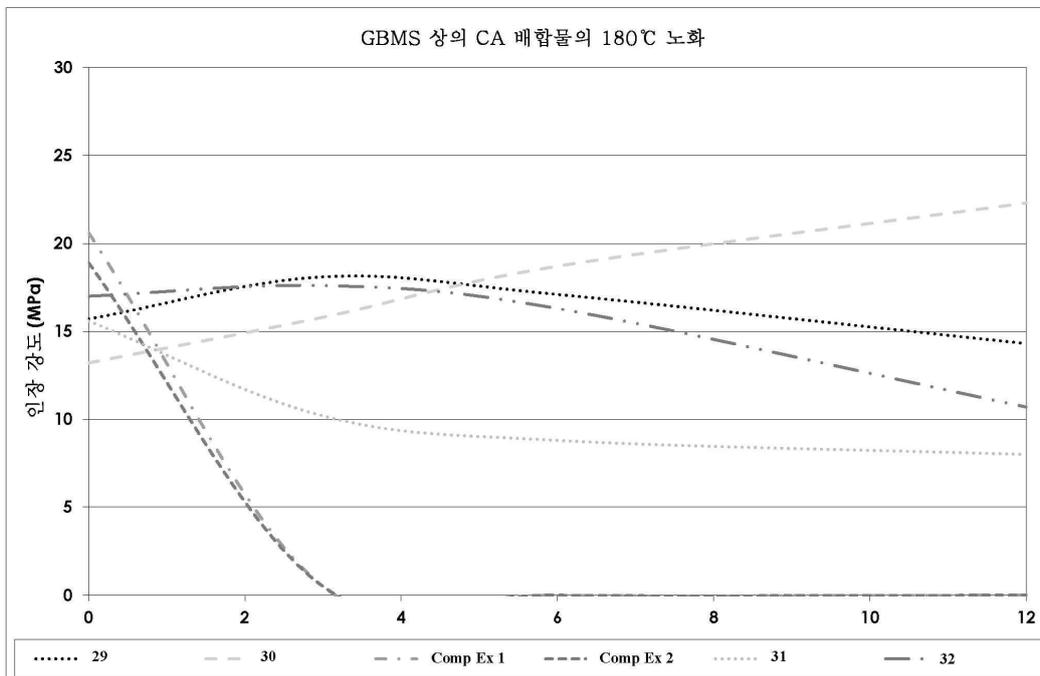
도면9



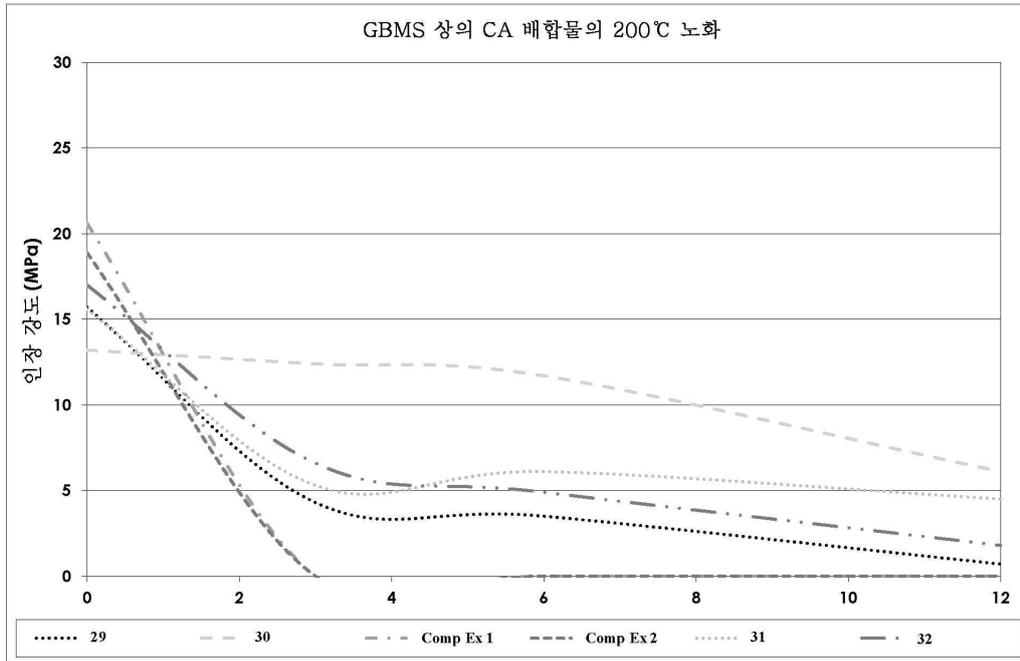
도면10



도면11



도면12



도면13

