



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0083967
 (43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7000698
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월10일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년01월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2012/053535
 (87) 국제공개번호 WO 2013/011421
 국제공개일자 2013년01월24일
 (30) 우선권주장
 61/508,119 2011년07월15일 미국(US)

(71) 출원인
헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하
 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
 (72) 발명자
헤데르만, 패트리시아
 아일랜드 18 더블린 캐빈틸리 캐빈틸리 클로즈 20
월드, 에메르
 아일랜드 14 더블린 라쓰파른햄 그랜지 로드 로레
 토 애비 아파트먼트 83
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
심미성, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **시아노아크릴레이트 조성물**

(57) 요약

시아노아크릴레이트 성분 외에도 수소화 무수물 및 임의로는 벤조니트릴을 포함하는 시아노아크릴레이트-함유 조성물이 제공된다. 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물의 경화 생성물은 고정 시간, 안정성 또는 색상의 손상 없이 개선된 내열성을 나타낸다.

(72) 발명자

할리, 윌리엄

아일랜드 카운티 킬데얼 나아스 몬리드 크레센트
15

무어, 데보라

아일랜드 24 더블린 탈랏트 벨가드 하이즈 더 라이
즈 222

펠란, 마리아

아일랜드 카운티 티퍼래리 로스크레아 코르빌 글렌
데일

더피, 코르마크

아일랜드 카운티 로우스 던독 켄킨스타운

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 시아노아크릴레이트 성분, 및
- (b) 수소화 무수물

을 포함하는, 시아노아크릴레이트 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 벤조니트릴을 더 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 수소화 무수물이 수소화 프탈산 무수물인 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 수소화 무수물이 테트라히드로프탈산 무수물인 것인 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 벤조니트릴이 3,5-디니트로벤조니트릴; 2-클로로-3,5-디니트로벤조니트릴; 펜타플루오로벤조니트릴; *a*, *a*, *a*-2-테트라플루오로-*p*-톨루니트릴; 및 테트라클로로테레프탈로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 안정화시키는 양의 산성 안정화제 및 자유 라디칼 억제제를 더 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 시아노아크릴레이트 성분이 구조 $H_2C=C(CN)-COOR$ (여기서 R은 C_{1-15} 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴, 알릴 및 할로알킬 기로부터 선택됨)의 물질로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 시아노아크릴레이트 성분이 에틸-2-시아노아크릴레이트를 포함하는 것인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 칼릭사렌, 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 시클로텍스트린, 크라운 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 수소화 화합물 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 촉진제 성분을 더 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 칼릭사렌이 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌인 것인 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 크라운 에테르가 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 1,2-*t*-부틸-18-크라운-6, 1,2-비닐벤조-15-크라운-5, 1,2-비닐벤조-18-크라운-6, 1,2-*t*-부틸-시클로헥실-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 1,2-벤조-1,4-벤조-5-산소-20-크라운-7 및 그의 조합물로 이루어진 군의 구성원으로부터 선택되는 것인 조성물.

배경 기술

- [0002] 시아노아크릴레이트 접착제 조성물은 잘 알려져 있으며, 광범위하게 다양한 용도를 갖는 신속 경화성 순간 접착제로서 광범위하게 사용된다. 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 참조하기 바란다. 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 참조하기 바란다.
- [0003] 미국 특허 제4,440,910호 (오'코너(O'Connor))에서는 본질적으로 엘라스토머 (즉, 고무상)인 강화 첨가제로서 특정 유기 중합체를 사용하여 고무 강화된 시아노아크릴레이트 조성물을 개발하였다. 따라서 상기 제4,440,910호 특허는 (a) 시아노아크릴레이트 에스테르, 및 (b) 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 엘라스토머 중합체의 실질적으로 용매-무함유 혼합물을 포함하는 경화성 접착제에 관한 것이며 그를 청구하고 있다. 엘라스토머 중합체는 저급 알켄 단량체 및 (i) 아크릴산 에스테르 또는 (ii) 메타크릴산 에스테르 또는 (iii) 비닐 아세테이트의 엘라스토머 공중합체로부터 선택된다. 보다 구체적으로, 상기 제4,440,910호 특허에는 시아노아크릴레이트를 위한 강화 첨가제로서 아크릴 고무; 폴리에스테르 우레탄; 에틸렌-비닐 아세테이트; 플루오린화 고무; 이소프렌-아크릴로니트릴 중합체; 클로로술폰화 폴리에틸렌; 및 폴리비닐 아세테이트의 단일중합체가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다고 기재되어 있다.
- [0004] 상기 제4,440,910호 특허에는 엘라스토머 중합체가 아크릴산의 알킬 에스테르의 단일중합체; 다른 중합성 단량체, 예컨대 저급 알켄과 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체; 및 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체로 기재되어 있다. 아크릴산의 알킬 및 알콕시 에스테르와 공중합될 수 있는 기타 불포화 단량체에는 디엔, 반응성 할로젠-함유 불포화 화합물 및 기타 아크릴 단량체, 예컨대 아크릴아미드가 포함된다.
- [0005] 미국 특허 제5,288,794호 (아타르왈라(Attarwala))는 개선된 시아노아크릴레이트 단량체 접착제 제형에 관한 것으로, 여기서, 방향족 고리 상의 적어도 3개의 치환기를 특징으로 하고, 상기 치환기 중 2개 이상이 전자 흡인기인 모노, 폴리 또는 헤테로 방향족 화합물의 중합된 접착제의 내열성을 증진시키기 위한 유효량이 제공되어 있다. 방향족 화합물의 예로서 2,4-디니트로플루오로벤젠; 2,4-디니트로클로로벤젠; 2,4-디플루오로니트로벤젠; 3,5-디니트로벤조니트릴; 2-클로로-3,5-디니트로벤조니트릴; 4,4'-디플루오로-3,3'-디니트로페닐 술폰; 펜타플루오로니트로벤젠; 펜타플루오로벤조니트릴; α, α, α -2-테트라플루오로-p-톨루니트릴 및 테트라클로로테레프탈로니트릴이 제공되어 있다.
- [0006] 상기 제5,288,794호 특허에서의 발견 전에, 시아노아크릴레이트 접착제 결합의 열 안정성을 개선하려는 많은 시도가 있었다.
- [0007] 예를 들어, 미국 특허 제3,832,334호는 말레산 무수물의 첨가에 관한 것으로, 이는 신속한 경화 속도를 유지하면서 (경화시) 증가된 내열성을 갖는 시아노아크릴레이트 접착제를 생성한다고 보고되어 있다.
- [0008] 미국 특허 제4,196,271호는 트리-, 테트라- 및 고급 카르복실산 또는 그의 무수물에 관한 것으로, 이는 경화된 시아노아크릴레이트 접착제의 내열성을 개선하는데 유용하다고 보고되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제4,450,265호는 시아노아크릴레이트 접착제의 내열성을 개선시키기 위한 프탈산 무수물의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 제4,450,265호 특허는 대부분 적어도 1종의 2-시아노아크릴산의 에스테르를 포함하는 중합성 구성성분을 포함하는 접착제 조성물에 관한 것이며 그를 청구하고 있고, 상기 조성물은 수분 또는 승온에의 노출 하에 조성물로부터 형성된 접착제 결합의 강도 및/또는 내구성에 유리하게 영향을 미치는데 효과적인 특정 비율의 프탈산 무수물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다. 효과적인 양은 조성물의 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 예컨대 0.3 중량% 내지 0.7 중량%로 보고되었다. 상기 제4,450,265호 특허에는 첨가제가 사용되지 않은 조성물 및 말레산 무수물이 사용된 조성물에 비해 프탈산 무수물의 우수성 (알루미늄의 경우보다 스테인레스강 랩 전단의 경우에 덜 현저함)이 보고되었다.
- [0010] 미국 특허 제4,532,293호는 벤조페논테트라카르복실산 또는 그의 무수물의 용도에 관한 것으로, 시아노아크릴레이트 접착제에 우수한 내열성을 제공한다고 기재되어 있다.
- [0011] 미국 특허 제4,490,515호는 고온 강도 특성을 개선시키기 위한 특정 말레이미드 또는 나드이미드 화합물을 함유하는 시아노아크릴레이트 조성물에 관한 것이다.
- [0012] 시아노아크릴레이트 조성물의 내열성을 개선시키기 위한 현재까지의 노력 및 최신 기술에도 불구하고, 지금까지

오랫동안 인지하였으나 아직 충족시키지 못한 시아노아크릴레이트 조성물 자체의 고정 시간, 안정성 또는 색상의 손상 없이 상기한 시아노아크릴레이트 조성물의 경화 반응 생성물에 개선된 내열성을 제공할 필요성이 있었다.

발명의 내용

- [0013] 따라서 시아노아크릴레이트 성분 외에도 수소화 무수물 및 임의로는 벤조니트릴을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 제공된다.
- [0014] 벤조니트릴이 존재하거나 존재하지 않는 상기한 수소화 무수물의 함유물은 실시예에서 나타낸 바와 같이, (1) 수소화 프탈산 무수물 또는 (2) 벤조니트릴 중 어느 하나도 존재하지 않거나, 둘 중 하나는 존재하지만 다른 하나는 존재하지 않고 프탈산 무수물 자체는 존재하는 유사한 시아노아크릴레이트 조성물과 비교하여 고정 속도, 안정성 및/또는 색상의 손상 없이 개선된 특성, 예컨대 내열성을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 상기한 조성물을 적어도 1개의 기관에 적용한 후 기관을 함께 합치시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 결합하는 방법에 관한 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명은 본 발명의 조성물의 반응 생성물에 관한 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명은 본 발명의 조성물의 제조 방법, 및 시아노아크릴레이트 조성물의 경화 반응 생성물에 고정 시간, 안정성 또는 색상 중 적어도 하나의 손상 없이 개선된 내열성을 부여하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명은 이어지는 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용"이라는 제목의 섹션을 읽음으로써 보다 완전히 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 그릿 블라스팅된 연강 기관 상에서, 2개의 상이한 수준의 수소화 무수물을 갖는 시아노아크릴레이트 조성물에 대해 500 시간 동안 120°C의 온도에서 열 노화한 후 보유된 전단 강도를 대조물인 록타이트(LOCTITE) 401과 비교한 막대 그래프를 도시한다.
- 도 2는 그릿 블라스팅된 연강 기관 상에서, 0.1% 수준의 수소화 무수물 및 0.5% 수준의 벤조니트릴을 갖는 시아노아크릴레이트 조성물에 대해 1000 시간 동안 120°C의 온도에서 열 노화한 후 보유된 전단 강도를 대조물인 록타이트 401, 및 (a) 디메틸 말레산 무수물 또는 에틸렌 술폰을 갖는 록타이트 401 및 (b) 디메틸 말레산 무수물 및 펜타플루오로벤조니트릴을 갖는 록타이트 401 및 (c) 펜타플루오로벤조니트릴을 갖는 록타이트 401과 비교한 막대 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 상기한 바와 같이, 본 발명은 시아노아크릴레이트 성분 외에도 수소화 무수물 및 임의로는 벤조니트릴을 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물에 관한 것이다.
- [0021] 시아노아크릴레이트 성분에는 많은 치환체로 선택될 수 있는 시아노아크릴레이트 단량체, 예컨대 $H_2C=C(CN)-COOR$ (여기서 R은 C_{1-15} 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴, 알릴 및 할로알킬 기로부터 선택됨)로 나타낸 것들이 포함된다. 바람직하게는, 시아노아크릴레이트 단량체는 메틸 시아노아크릴레이트, 에틸-2-시아노아크릴레이트, 프로필 시아노아크릴레이트, 부틸 시아노아크릴레이트 (예컨대 n-부틸-2-시아노아크릴레이트), 옥틸 시아노아크릴레이트, 알릴 시아노아크릴레이트, β -메톡시에틸 시아노아크릴레이트 및 이들의 조합물로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 에틸-2-시아노아크릴레이트이다.
- [0022] 시아노아크릴레이트 성분은 총 조성물의 약 50 중량% 내지 약 99.98 중량%의 범위, 바람직하게는 약 90 중량% 내지 약 99 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 약 95 중량%의 양으로 조성물에 포함되어야 한다.
- [0023] 수소화 무수물은 통상적으로는 수소화 프탈산 무수물, 예컨대 3,4,5,6-테트라히드로 프탈산 무수물이어야 한다. 그러나, 그의 이성질체 이형물 및 프탈산 무수물의 부분 수소화 이형물을 또한 사용할 수 있다.
- [0024] 수소화 프탈산 무수물은 약 0.1 중량% 이하, 예컨대 약 0.01 중량% 내지 약 0.09 중량%의 범위, 바람직하게는 약 0.03 중량% 내지 약 0.05 중량%의 범위의 양으로 사용되어야 한다. 이러한 수준에서, 유럽의 EINECS 규제 제도에 의해 생성된 제품 라벨에는 상기 규제 부분에 따르기 위한 "피부 민감제" 경고문을 삽입할 필요가 없을 것이다.

[0025] 사용될 때, 벤조니트릴은 방향족 고리 상의 적어도 3개의 치환기를 특징으로 하고, 상기 치환기 중 2개 이상이 전자 흡인기인 모노-, 폴리- 또는 헤테로-방향족 화합물로부터 선택되어야 한다. 이러한 벤조니트릴의 구체적인 예에는 3,5-디니트로벤조니트릴; 2-클로로-3,5-디니트로벤조니트릴; 펜타플루오로벤조니트릴; α, α, α -2-테트라플루오로-p-톨루니트릴; 및 테트라클로로테레프탈로니트릴이 포함된다.

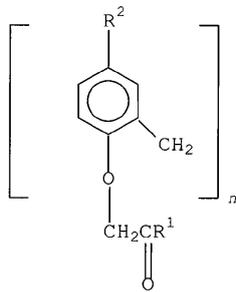
[0026] 또한, 사용될 때 벤조니트릴 화합물은 약 5 중량% 이하, 예를 들어 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 특히 바람직하게는 약 0.5 중량%의 양으로 존재해야 한다.

[0027] 바람직하게는, 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물은 약 0.1 중량% 이하, 예컨대 약 0.01 중량% 내지 약 0.1 중량%의 양으로 사용되어야 하며, 펜타플루오로벤조니트릴은 약 0.5 중량% 이하, 예컨대 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로 사용되어야 한다.

[0028] 또한 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물에는 촉진제, 예컨대 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 크라운 에테르, 시클로텍스트린, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 수소화 화합물 및 그의 조합물로부터 선택된 임의의 1종 이상이 포함될 수도 있다.

[0029] 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌 중 다수가 알려졌으며 특히 문헌에 보고되어 있다. 예를 들면 미국 특허 제 4,556,700호, 제4,622,414호, 제4,636,539호, 제4,695,615호, 제4,718,966호 및 제4,855,461호를 참조하기 바란다 (이로써 이들 각각의 개시내용은 본원에 참조 문헌으로서 명백히 인용됨).

[0030] 예를 들어, 칼릭사렌과 관련하여, 본 발명에서 하기 구조의 것들이 유용하다:

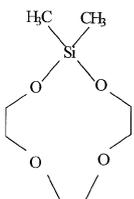


[0031] 여기서, R^1 은 알킬, 알콕시, 치환된 알킬 또는 치환된 알콕시이고; R^2 는 H 또는 알킬이고; n은 4, 6 또는 8이다.

[0033] 특히 바람직한 칼릭사렌 중 하나는 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌이다.

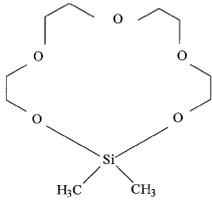
[0034] 크라운 에테르 호스트는 알려져 있다. 예를 들어, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, 비대칭-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 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-산소-20-크라운-7 중 임의의 1종 이상을 사용할 수 있다. 미국 특허 제4,837,260호 (사토(Sato))를 참조하기 바란다 (이로써 그의 개시내용은 본원에 참조 문헌으로서 명백히 인용됨). 또한 실라크라운의 다수가 알려졌으며, 문헌에 보고되어 있다.

[0035] 본 발명의 조성물에 유용한 실라크라운 화합물의 구체적인 예에는 하기가 포함된다:



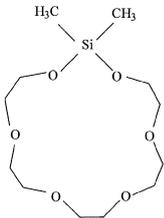
[0036]

[0037] 디메틸실라-11-크라운-4;



[0038]

[0039] 디메틸실라-14-크라운-5;



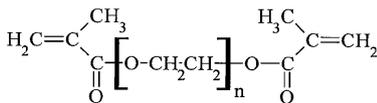
[0040]

[0041] 및 디메틸실라-17-크라운-6.

[0042] 예를 들면 미국 특허 제4,906,317호 (리우(Liu))를 참조하기 바란다 (이로써 그의 개시내용은 본원에 참조 문헌으로서 명백히 인용됨).

[0043] 본 발명과 관련해서 많은 시클로텍스트린이 사용될 수 있다. 예를 들어, 시아노아크릴레이트에 적어도 부분적으로 용해가능한 α , β 또는 γ -시클로텍스트린의 히드록실기 유도체로서 미국 특허 제5,312,864호 (웬즈(Wenz)) (이로써 그의 개시내용은 본원에 참조 문헌으로서 명백히 인용됨)에 기재 및 청구된 것들이 제1 촉진제 성분으로서 본 발명에 사용하기 위해 적절히 선택될 것이다.

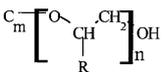
[0044] 예를 들어, 본 발명에 사용하기에 적합한 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트는 하기 구조의 것들을 포함한다:



[0045]

[0046] 여기서 n은 3 초과, 예컨대 3 내지 12의 범위이며, 특히 바람직하게는 n은 9이다. 보다 구체적인 예에는 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)가 포함되며, 여기서 숫자 (예를 들어, 400)는 g/몰로 표현되는, 분자에서 메타크릴레이트기 2개를 제외한 글리콜 부분의 평균 분자량 (즉, 400 g/mol)을 나타낸다. 특히 바람직한 PEG DMA는 PEG 400 DMA이다.

[0047] 또한 에톡실화 수산화 화합물 (또는 사용될 수 있는 에톡실화 지방 알콜) 중에서 적당한 것은 하기 구조의 것들로부터 선택될 수 있다:



[0048]

[0049] 여기서 C_m 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_{1-6} 알킬일 수 있다.

[0050] 사용될 때, 상기 구조가 포함되는 촉진제는 총 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량% 범위, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 약 0.4 중량%의 양으로 조성물에 포함되어야 한다.

[0051] 또한 통상적으로 시아노아크릴레이트 조성물에서 안정화제 패키지가 발견된다. 안정화제 패키지는 1종 이상의 자유 라디칼 안정화제 및 음이온성 안정화제를 포함할 수 있고, 각각의 정제 및 그의 양은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면 미국 특허 제5,530,037호 및 제6,607,632호를 참조하기 바란다 (이로써 각각의 개시내용은 참조 문헌으로서 본원에 인용됨).

- [0052] 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물에는 기타 첨가제, 예컨대 특정 산성 물질 (예를 들어 시트르산), 요변성제 또는 겔화제, 증점제, 염료, 열분해 내성 강화제 및 그의 조합물이 포함될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물을 적어도 1개의 기관에 적용한 후 접착제를 고정시키기에 충분한 시간 동안 기관을 함께 합치시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 결합하는 방법이 제공된다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물의 반응 생성물이 제공된다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 측면에서, 상기 기재된 조성물의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 시아노아크릴레이트 성분을 제공하고, 이를 수소화 무수물 및 임의로는 벤조니트릴 화합물과 혼합하여 배합하는 것을 포함한다.
- [0056] 본 발명은 이어지는 실시예에 의해 추가로 예시될 것이다.
- [0057] **실시예**
- [0058] 모든 샘플은 구성성분의 실질적인 균질성을 보장하기에 충분한 시간 동안 상기 언급된 구성성분을 함께 혼합하여 제조하였다. 통상적으로는, 약 30분이면 충분할 것이다 (물론 사용된 구성성분의 양에 좌우됨).
- [0059] 먼저, 에틸 시아노아크릴레이트 조성물에서 여러 가지 말레산 무수물 유도체를 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 2,3-디메틸말레산 무수물을 제외하고 모두 조성물에서 경화 속도 (또는 고정 시간)의 허용불가능한 변화 또는 색상 형성을 유발하였다.

표 1

첨가된 무수물	첨가된 수준	외형	고정 시간 (초)		열 노화 (N/mm ²) GBMS 상에서 500시간 120°C	82°C에서의 3일 동안의 가속 노화	
			연강	종이		고정 시간 (초)	
					연강	종이	연강
--	--		<10	<10	2.29	10-20	<10
말레산 무수물	0.25%	무색	>60	>60	nt	nt	nt
말레산 무수물	0.50%	무색	>120	>60	nt	nt	nt
2,3-디페닐 말레산 무수물	0.25%	황색	na	na	nt	nt	nt
2,3-디페닐 말레산 무수물	0.50%	황색	na	na	nt	nt	nt
2,3-디메틸 말레산 무수물	0.25%	무색	<10	<10	6.43	10-20	<10
2,3-디메틸 말레산 무수물	0.50%	무색	10-20	10-20	7.07	10-20	<10
디클로로말레산 무수물	0.25%	약간 황색	nt	nt	nt	nt	nt
디클로로말레산 무수물	0.50%	황색	nt	nt	nt	nt	nt
브로모말레산 무수물	0.25%	약간 황색	120-180	30-45	nt	nt	nt
브로모말레산 무수물	0.50%	황색	60-75	10-20	nt	nt	nt

nt = 테스트하지 않음

- [0060]
- [0061] 배경기술로서, 고정 속도는 3 kg의 중량을 지지하기에 충분한 2개의 기관 (각각은 폭이 약 1인치이며, 약 0.5인치 중첩되도록 정렬함)의 접합 시간이다.
- [0062] 0.5 중량%의 2,3-디메틸 말레산 무수물을 함유하는 에틸 시아노아크릴레이트 조성물 [상업적으로 입수가 가능한 제

품인 록타이트 401 (MSDS 상에 60% 내지 100%의 에틸-2-시아노아크릴레이트 및 5% 내지 10%의 전매 증점제를 갖는다고 보고됨)의 형태]의 6주의 시간 동안 55°C의 온도에서의 가속 노화는 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 황변 및 고정 시간의 지체를 유발하였다.

표 2

샘플	55°C에서 6주			
	외형	고정 시간		
		연강	종이	알루미늄
록타이트 401	무색	15-20초	10-15초	10-15초
록타이트 401 + 0.5% 2,3-디메틸 말레산 무수물 + 0.5% 에틸렌 술파이트	백간황색	>5분	> 5분	>2분
록타이트 401 + 0.5% 2,3-디메틸 말레산 무수물 + 0.5% 펜타플루오로벤조니트릴	백간황색	50-60초	10-20초	<10초

[0063]

[0064] 또한 에틸 시아노아크릴레이트 조성물에서 프탈산 무수물 및 그의 유도체를 평가하였고, 그의 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

첨가된 무수물	첨가된 수준	외형	고정 시간 (초)		열 노화 (N/mm ²)	82°C에서의 3일 동안의 가속 노화	
			연강	종이		고정 시간 (초)	
					연강	종이	연강
대조물	--		<10	<10	GBMS 상에서 500시간 120°C 2.29	10-20	<10
프탈산 무수물	0.50%	무색	20-30	45-60	nt	Nt	nt
헥사히드로-4-메틸프탈산 무수물	0.25%	무색	<10	<10	4.2	10-20	<10
헥사히드로-4-메틸프탈산 무수물	0.50%	무색	<10	<10	4.42	10-20	<10
테트라플루오로프탈산 무수물	0.25%	무색	>300	>300	nt	Nt	nt
테트라플루오로프탈산 무수물	0.50%	무색	>300	>300	nt	Nt	nt
에폭시화 1,2,3,6 테트라히드로프탈산 무수물	0.25%	무색	10-20	<10	6.61	40-50	<10
에폭시화 1,2,3,6 테트라히드로프탈산 무수물	0.50%	무색	10-20	<10	6.91	30-40	20-30
3,4,5,6-테트라히드로 프탈산 무수물	0.25%	무색	20-30	<10	7.47	10-20	<10
3,4,5,6-테트라히드로 프탈산 무수물	0.50%	무색	30-45	<10	10.12	10-20	<10

nt = 테스트하지 않음

[0065]

[0066] 상기 표 3에서 마지막 두 입력내용은 에틸 시아노아크릴레이트 조성물 중 0.25 중량% 및 0.5 중량%의 수준에서 평가된 수산화 방향족 무수물 (테트라히드로 프탈산 무수물)이다. 하기 표 4 및 도 1에 열 노화 결과 (비록 록타이트 401에서일지라도)를 기재하였다.

표 4

샘플	열 노화
	GBMS 상에서 500시간 120°C (N/mm ²)
록타이트 401	5.3
록타이트 401 + 0.25% 테트라히드로프탈산 무수물	7.47
록타이트 401 + 0.5% 테트라히드로프탈산 무수물	10.12

[0067]

[0068]

다수의 샘플을 다양한 기관 상에의 그의 고정 시간 및 가속 노화 조건 하에서의 안정성에 대해 평가하였다. 평가한 샘플을 각각 샘플 A 내지 D로 표기하였고, 그의 구성성분을 하기 표 5에 기재하였다. 대조물로서 록타이트 401을 사용하였다.

표 5

유형	성분 정제	샘플/양 (중량%)			
		A	B	C	D
CA	록타이트 401	99.0	99.0	99.0	99.0
첨가제	디메틸 말레산 무수물	0.5	0.5	--	--
	테트라히드로프탈산 무수물	--	--	--	0.5
	에틸렌 술파이트	0.5	--	--	--
	헵타플루오로벤조니트릴	--	0.5	0.5	0.5

[0069]

[0070]

하기 표 6에, 샘플 A 내지 D와 록타이트 401의 성능 데이터를 제시하였다. 록타이트 401은 첫 번째 열에 제시된 열 노화 데이터 (도 2는 이 데이터를 그래프로 표현한 것임)에서 0 (N/mm²)의 강도를 나타냈고, 두 번째 열에서는 10 초 미만의 값을 나타냈다.

표 6

물리적 특성	샘플			
	A	B	C	D
GBMS 상 120°C에서 1000시간 (N/mm ²)	1.33	3.66	1.98	4.95
고정 시간 (초), 55°C에서 6주 후	90-120	<10	<10	<10

[0071]

[0072]

다수의 제형화된 샘플을 다양한 기관 상에의 그의 고정 시간 및 가속 노화 조건 하에서의 보관 수명에 대해 평가하였다. 평가한 샘플을 각각 샘플 E 내지 H로 표기하였고, 그의 구성성분을 하기 표 7에 기재하였다. 또한 각각의 샘플은 안정화제 패키지를 함유하였다. 대조물로서 다시 록타이트 401을 사용하였다.

표 7

성분		샘플/양 (중량%)			
유형	정제	E	F	G	H
CA	톡타이트 401	나머지	나머지	나머지	나머지
첨가제	3,4,5,6 - 테트라히드로프탈산 무수물	0	0.1	0	0.1
	펜타플루오로벤조니트릴	0	0	0.5	0.5

[0073]

[0074]

하기 표 8에, 샘플 E 내지 H의 성능을 제시하였다. 대조물로서 다시 톡타이트 401을 사용하였다. 본 발명자들은 각각의 샘플을 하기 표 8에 열거한 기관에 적용하고, GBMS 상에서의 고정 시간 및 열 노화 강도를 측정하였다.

표 8

물리적 특성		샘플			
		E	F	G	H
고정 시간 (초)	MS	<10	<10	<10	<10
	나무	<10	<10	<10	<10
	PC	<10	<10	<10	<10
열 노화 (Nmm ²)	120°C에서 500시간	5.15	7.71	9.91	10.29
	120°C에서 1000시간	2.51	3.25	8.74	9.2

[0075]

[0076]

통상적인 에틸 시아노아크릴레이트 조성물은 약 80°C의 가동 온도 상한치를 갖는다. 즉, 상기한 온도를 초과하면, 경화된 시아노아크릴레이트 조성물은 종종 분해가 시작되어 결합 강도를 희생시킨다. 첨가제 화학물질 (예컨대 프탈산 무수물)은 이러한 상한치는 높일 수 있었지만, 이러한 첨가제를 갖는 시아노아크릴레이트 조성물은 고정 시간의 증가라는 결점을 가지며 이는 바람직하지 못한 현상이다.

[0077]

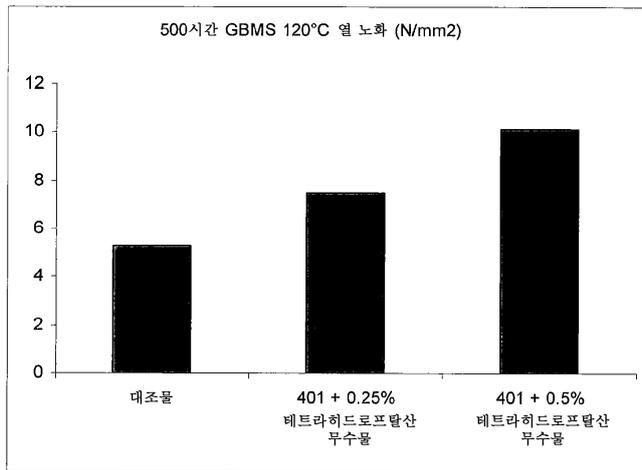
3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물은 120°C의 온도에서 고정 시간의 희생 없이 열 노화의 혜택을 누림을 나타내었다. 상기 무수물은 특정의 결합된 어셈블리, 예컨대 120°C의 온도에서 노화된 GBMS 기관 사이에 형성된 결합 상에 유익한 특성을 제공하였다.

[0078]

또한 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물을 벤조니트릴, 예컨대 펜타플루오로벤조니트릴과 함께 사용하면 실질적으로 무색인 시아노아크릴레이트 조성물 및 안정하고 신속한 고정물의 형성이 가능하다.

도면

도면1



도면2

