

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08G 18/10  
B32B 27/36

(45) 공고일자 1992년01월 17일  
(11) 공고번호 92-000621

(21) 출원번호	특 1988-0010555	(65) 공개번호	특 1989-0003914
(22) 출원일자	1988년08월 19일	(43) 공개일자	1989년04월 18일
(30) 우선권주장	87194 1987년08월20일 미국(US)		
(71) 출원인	엡슈랜드 오일, 인코포레이티드 브이. 에프. 벤 미합중국 41169 켄터키주 러셀 엡슈랜드 드라이브 1000		
(72) 발명자	다니엘 에이. 총 미합중국 43017 오하이오주 더블린 서리우드 드라이브 2112 로렌스 지. 다만 미합중국 43081 오하이오주 웨스터빌 키틀러 드라이브 65		
(74) 대리인	장수길		

심사관 : 김능균 (특자공보 제2626호)

(54) 경화된 접착제를 가지는 기질의 라미네이트 복합체 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

경화된 접착제를 가지는 기질의 라미네이트 복합체 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전형적으로 차체 및 선체 제조에 사용되는 폴리우레탄 접착제로 접합된 유리 섬유 보강 폴리에스테르 기질의 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

폴리우레탄 구조 접착제는 유리 섬유 보강 폴리에스테르(FRP)재료로 조립된 부재를 접착시키기 위해 공업적으로 수년동안 사용되어 왔다. 이러한 재료들은 또한 통상적으로 박판 성형 화합물(SMC)이라고도 한다.

접착제 접합은 강해야 하며, 고온에서 뿐만 아니라 습한 환경에 노출될 경우에도 그들의 강도를 유지해야 한다. 지난 수년동안 이러한 폴리우레탄 구조 접착제의 강도를 개선하기 위해 실질적인 연구 노력을 해왔다. 현재 시판되고 있는 대표적인 폴리우레탄 구조 접착제에 관해서 기재하고 있는 2건의 특허가 있다. 미합중국 특허 제3,935,051호, "폴리우레탄 조성물 및 이를 사용하여 제조한 라미네이트(Polyurethane Composition and Laminater Made Therewith)"에서는 프리폴리머(Prepolymer) 성분과 경화제를 혼합하여 FRP패널용 접착제를 제조하였다. 프리폴리머 성분은 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트의 반응 생성물이다. 경화제는 폴리프로필렌 에테르 글리콜 및 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌 디아민을 포함한다. 접합 강도는 약 4.2kg/cm<sup>2</sup> (60Lb/in<sup>2</sup>) 이상인 것으로 보고되었다.

미합중국 특허 제4,552,934호, "본질적으로 1 : 1비율의 내이도성(耐弛度性) 2성분 접착제(Two-Component Adhesive Sag Resistant At Essentially 1 : 1 Ratio)"에서도 역시 프리폴리머 성분 및 경화제 성분을 함유하는 또 다른 2성분 폴리우레탄 접착제를 기재하고 있다. 이 프리폴리머는 방향족 이소시아네이트와 반응시킨 폴리프로필렌 에테르 글리콜로서, 3 내지 15중량%의 유리 이소시아네이트기를 갖는다. 경화제는 폴리아민을 첨가하기 전에 약간의 폴리알릴메탄 폴리이소시아네이트와 부분적으로 반응시킨 폴리프로필렌 에테르 글리콜 및 폴리프로필렌 에테르 트리올이다.

접착제 성분 자체의 조제에 있어서의 개선 이외에, 폴리우레탄 접착제를 도포하기 위한 기질을 보다 양호하게 제조하기 위해 FRP기질상에 사용되는 프라이머 개발에 많은 노력을 투자해왔다. 프라이머는 일반적으로 라미네이트를 강하게 접합시키는 절대적으로 필요한 요소인 것으로 가정된다.

접합 강도는 실온 및 고온, 즉 82°C에서 모두 측정한다. 82°C에서 고접합 강도를 갖는 접착제만이 자동차 산업에서 허용될 수 있을 것으로 생각된다. 프라이머 없이 사용된 접착제는 실온 강도 시험을 통과할 수는 있지만, 현재 프라이머를 사용함으로써 만이 82°C에서 충분한 접합 강도를 제공한다.

예를들면, 새로운 자동차용 플라스틱 기질에 관한 제너럴 모터스 코포레이티드 시방서(示方書)는 이

들 피시형 기질에 접착제를 도포하기 전에 시험 기질상에 세척 프라이머의 사용을 요구하고 있다.

보다 나은 프라이머를 개발함으로써 접합 강도를 개선하기 위한 노력을 예시하는 다수의 대표적인 특허가 있다. 미합중국 특허 제3,647,513호, “폴리에스테르 조성물의 접착성 개선 방법(Method for Improving the Adhesion of Polyester Compostion)”는 접착제와 유리 섬유 보강 폴리에스테르 기질 사이의 접합 강도를 증강시키기 위한 표면처리제의 필요성을 기재하고 있다. 천거된 표면 처리제 또는 프라이머는 저비점 불활성 유기 액상 용매중의 3급 아민이다.

미합중국 특허 제3,945,875호, “폴리에스테르 라미네이트 제조방법(Method For Obtaining Polyester Laminates)”는 폴리에스테르 접착제를 사용하기 전에 FRP 기질상에서의 표면처리제의 사용에 관해서 기재하고 있다. 천거된 표면 처리제는 에틸렌계 불포화기를 함유하는 유기 이소시아네이트이다. 이소시아네이트는 톨루엔 또는 메틸에틸 케톤 용액으로 사용된다.

미합중국 특허 제4,004,050호, “FRP접합용 2부분 프라이머계(Two-Part Primer System for FRP Bonding)”에는, 폴리우레탄 접착제와 폴리에스테르 표면 사이의 접착은 유기 폴리이소시아네이트 및 3급 아민을 각각 별도로 용제중의 용액으로 폴리에스테르 표면에 도포하여 표면을 처리함으로써 개선될 수 있는 것으로 기재되어 있다. 표면 처리제용으로서 천거된 용제로서는 메틸에틸 케톤 및 할로겐화 탄화수소, 즉 염소화 나프타가 있다. 이 발명은 3단계로 실시된다. 즉, 2회의 표면 처리단계 및, 이어서 접착제의 도포단계로 구성된다.

미합중국 특허 제4,500,606호, “폴리에스테르 시일러 및 라미네이트를 얻기 위한 사용방법(Sealer of Polyester and Method of Use to Obtain Laminates)”는 폴리우레탄 접착제를 사용하기 전에 시일러에 의한 FRP기질의 표면 처리의 필요성에 관해 기재하고 있다. 천거된 시일러는 페놀-포름알데히드 수지, 폴리비닐 아세탈 피막 형성제 및 에폭시 수지의 혼합물이다. 이 발명은 시일러(또는 프라이머)의 도포에 이어서 접착제를 도포시키는 것으로 되는 전형적인 2단계 공정이다.

시판되고 있는 프라이머는 종종 작업장에서의 위험물로서 환경 보호국에 의해 연구 대상이 되어 온 화학물인 염화메틸렌과 같은 염소화 탄화수소를 함유한다. 제조업자들은 작업 환경으로부터 이 염화메틸렌 및 기타 유해 용제를 최소화시키거나 또는 제거하기 위한 방법을 열심히 연구하고 있다.

프라이머를 도포하는 제1단계 및 이어서 접착제를 도포하는 귀찮은 2단계 공정을 프라이머 도포 단계를 완전히 배제하고, 접착제를 FRP기질상에 직접 도포하는 1단계 공정으로 능률화할 수 있다면, 현 기술에 있어서 큰 개선이 될 것이다. 프라이머 도포 공정의 제거는 시간 절약 뿐만 아니라, 용제에의 노출 기회를 배제함으로써 작업자들을 위한 작업 환경 개선면에서도 중요한 진전이 될 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 FRP기질상에서 프라이머의 사용을 배제하는 것이다. 본 발명의 목적은 또한 고온에서 고접합 강도를 보유하는 무프라이머(primerless) 접착제를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 고온에서 시판되는 프라이머 필수 접착제보다 더 강한 무프라이머 접착제를 제공하는 것이다.

본 발명은 프리폴리머 성분과 지방족 이소시아네이트의 혼합물인 제1부분 및 경화제인 제2부분으로 되는 유리 섬유 보강폴리에스테르(FRP), 박판 성형 화합물(SMC) 및 기타 보강 플라스틱 기질용 무프라이머 폴리우레탄 구조 접착제에 관한 것이다. 프리폴리머는 폴리올과 방향족 이소시아네이트의 반응 생성물로서, 3 내지 15%의 유리 이소시아네이트기를 갖는다. 경화제 부분은 다작용성 폴리에테르 폴리올 및 임의의 촉매로 된다.

본 발명의 일 실시예는 프리폴리머와 지방족 이소시아네이트의 혼합물인 제1부분과 경화제인 제2부분으로 되는 접착제를 프라이머를 도포하지 않은 제1기질에 도포하고, 프라이머를 도포하지 않은 제2기질을 상기 제1접착제 피복 기질에 라미네이팅하는 것으로 되는 FRP, SMC 및 플라스틱 기질들을 라미네이팅하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 다른 실시예는, 폴리올과 방향족 이소시아네이트의 반응 생성물로서 3 내지 15%의 유리 이소시아네이트기를 갖는 프리폴리머와 지방족 이소시아네이트의 혼합물로 되는 제1부분 및 다작용성 폴리에테르 폴리올 및 임의의 촉매로 되는 제2경화제 부분으로 되는 접착제의 경화 잔류물인 경화 접착제 조성물에 의해 하기 제1기질에 접착 접합된 프라이머를 도포하지 않은 제2FRP, SMC 또는 플라스틱 기질을 갖는 프라이머를 도포하지 않은 제1FRP, SMC 또는 플라스틱 기질로 되는 라미네이트 기질 조성물에 관한 것이다. 경화제 중의 임의의 추가 성분으로서는 충전제, 디아민 이도(弛度) 조절제 및 안료 등이 있다.

본 발명의 잇점중의 하나는 FRP기질에 폴리우레탄 접착제를 도포하기 전에 프라이머의 사용을 배제했다는 점이다. 본 발명의 다른 잇점은 작업장에서 프라이머 용제를 제거했다는 점이다. 본 발명의 또 다른 잇점은 종래의 프라이머 필수 접착제를 사용하여 제조한 것보다 더 우수한 접합 강도를 갖는 라미네이트를 제공한다는 점이다. 본 발명의 추가적인 잇점은, 신규 방법에 의해 82°C의 시험 온도에서 프라이머 필수 접착제를 사용하여 만든 접합 강도보다 더 강한 라미네이트가 제공된다는 점이며, 이것은 하기 실시예에서 명백해질 것이다. 본 발명에 의한 무프라이머 접착제의 상기 잇점 및 기타 잇점들은 본 명세서에 포함된 기재내용을 근거로 해서 당업계의 숙련자들에게 용이하게 명백해질 것이다.

본 발명은 무프라이머 접착제, 무프라이머 접착제를 사용하여 라미네이팅하는 방법 및(또는)무프라이머 접착제를 사용하여 제조한 라미네이트 복합체 및 그의 제조방법 등 여러가지 실시예를 갖는다.

본 발명의 일 실시예에 있어서 무프라이머 접착제는 지방족 이소시아네이트와 혼합된 프리폴리머 및 경화제로 이루어진다. 프리폴리머는 폴리올과 방향족 이소시아네이트의 반응 생성물이다. 경화제는 다작용성 폴리에테르 폴리올 및 임의의 촉매로 된다.

본 발명의 접착제는 유리 섬유 보강 폴리에스테르 기질상에 사용하기에 특히 적합하다. 이러한 기질들은 전형적으로 디프로필렌 글리콜, 말레산 무수물, 고분자량 폴리비닐 아세테이트, 스티렌, 과산

화물 중합 개시제의 반응 혼합물 및 충전제로부터 제조된다.

본 발명은 금속, 폴리카르보네이트, 기타 반응 사출 성형(RIM)폴리우레탄, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)테르폴리머, 스티렌-아크릴로니트릴(SAN)공중합체, 열가소성 폴리올레핀(TPO) 및 열가소성 합금(예, 폴리카르보네이트-폴리에스테르 혼합물 및 폴리카르보네이트-ABS 혼합물)과 같은 플라스틱을 포함하는 여러가지 다른 기질상에 사용하기에 적합하다. 기질 보강용으로 사용하기에 유용한 섬유는 유리 섬유, 흑연 섬유 및 케블라(Kevlar)폴리아미드 섬유이다.

본 발명을 실시하기에 유용한 유리 섬유 보강 폴리에스테르 기질은 미합중국 인디애나주 마리온 소재의 다이버시테크 제너럴(Diversitech General)(GT-7113, GT-8002 및 GT-7101 기질), 미합중국 일리노이주 샌트럴리아 소재의 로크웰 인터내셔널 코포레이션(Rockwell International Corporation)(RW 9468 기질) 및 미합중국 미시간주 매디슨 하이츠 소재의 버드 캄파니(Budd Company)(DSM 950기질)에 의해 제공되는 것들이다.

본 발명의 프리폴리머의 바람직한 폴리올 성분은, 700 내지 4500, 바람직하기로는 약 1000 내지 3500의 분자량을 갖는 활성 수소 함유 물질 약 100부를 방향족 유리 폴리이소시아네이트의 혼합물로써 유리 폴리이소시아네이트 30 내지 120부와 반응시킨 것으로서, 미합중국 특허 제4,552,934호에 기재되어 있다. 통상, 고온에서의 반응 시간은 1시간 내지 수시간내에 프리폴리머를 제공하도록 선택된다. 이러한 프리폴리머들은 통상적으로 3 내지 15%, 바람직하기로는 7 내지 10%의 유리 이소시아네이트기를 갖는다.

접착제의 프리폴리머 성분중의 활성 수소 함유물질은 700 내지 4000의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 옥사이드 에테르 디올, 폴리에틸렌 옥사이드 폴리프로필렌 옥사이드 에테르 디올, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리엡실론 카프로락톤 디올, 폴리카르보네이트 디올, 폴리부타디엔 디올 또는 이 디올들의 혼합물이 될 수 있다. 바람직한 활성 수소 함유 물질은 2000의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 옥사이드 에테르 디올이다.

본 발명의 접착제의 프리폴리머 성분의 제2성분은 방향족 폴리이소시아네이트이다. 유용한 방향족 폴리이소시아네이트로서는 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4-2,6(80/20) 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트, 또는 이 이소시아네이트들의 혼합물을 들 수 있다. 하나의 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는 미합중국 텍사스주 라 포트 소재의 업존 폴리머 케미칼스(Upjohn Polymer Chemicals)에서 Isonate 143L 이소시아네이트로 시판하고 있는 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트이다. 이 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트는 높은 비율의 순수한 디페닐메탄 디이소시아네이트와 보다 소량의 폴리카르보디이미드 부가물(adduct)를 함유한다.

미합중국 펜실바니아주 피츠버그 소재의 모베이 케미칼 코포레이션(Mobay Chemical Corporation)이 Mondur MRS 이소시아네이트로 시판하고 있는 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트가 또한 바람직하다.

가장 바람직한 본 발명의 무프라이머 접착제의 프리폴리머 중의 방향족 폴리이소시아네이트는 Isonate 143L 이소시아네이트와 Mondur MRS 이소시아네이트의 혼합물이다.

본 발명의 접착제의 프리폴리머 성분은 임의의 성분으로서 충전제를 포함한다. 불활성 분말 충전제의 대표적인 예로서는 규산알루미늄, 카arbon 블랙, 활석(규산 마그네슘), 탄산칼슘, 규산칼슘, 황산바륨, 흑연, 또는 이 충전제들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 충전제 성분은 활석이다.

프리폴리머 성분중의 임의의 추가적인 성분으로서는 스테아르산아연과 같은 촉매 및 미합중국 뉴욕주 아드슬레이 소재의 시바 가이키 코포레이션(Ciba Geigy Corporation)이 시판하고 있는 Irganox 1010산화 방지제와 같은 산화방지제를 들 수 있다.

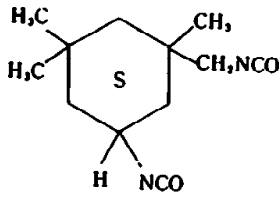
본 명세서에서는 본 발명의 무프라이머 접착제의 지방족 이소시아네이트 성분은 이소시아네이트기에 인접하는 지방족 탄소 원자를 갖는 임의의 다작용성 이소시아네이트로서 정의한다. 따라서, 이러한 지방족 탄소원자들은 이소시아네이트기의 알파 위치에 있다. 유리 이소시아네이트 화합물중에는 그 밖에 방향족성 작용기도 있을 수 있지만, 본 명세서에서는 이러한 화합물들을 이소시아네이트기에 대해 알파 위치에 있는 탄소 원자의 지방족 성질 때문에 지방족 이소시아네이트라고 한다. 이 알파 탄소원자들은 제1급, 제2급 또는 제3급 탄소 원자가 될 수 있다. 즉, 이들은 각각 2개, 1개 또는 0개의 수소 원자를 가질 수 있으며, 선형이거나 또는 고리 사슬의 일부가 될 수 있다. 본 발명에 사용된 지방족 이소시아네이트는 방향족성 작용기 이외에 지방족 이소시아네이트와 양립할 수 있는 다른 작용기, 예를들면 불포화, 에테르, 메르캅토, 카르보닐, 카르복실, 에스테르, 할로겐 등을 함유해도 좋다.

바람직한 지방족 다작용성 이소시아네이트로서는 다음과 같은 것들이 있다. 즉, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 비스(4-이소시아네이트토시클로헥실)메탄(Dcsmodur W), m-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산(1,3-BIC), m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트(m-TMXDI), 디메틸-p-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트(p-TMI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CHDI), 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHD1), 2-이소시아네이트메틸-2,6-디이소시아네이트도헥사노에이트(T-100), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 폴리우레아 유도체(Desmodur N 3200), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 트리머 유도체(Desmodur N-3300), 저점성 지방족 이소시아네이트(Desmodur KL5-2550).

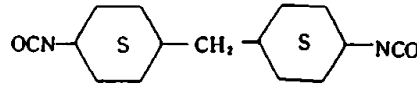
본 발명의 무프라이머 접착제에 사용하기에 더욱 바람직한 지방족 이소시아네이트는 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHD1), 36개의 탄소원자를 함유하는 긴 사슬의 다이머 지방산 골격에 기초한 지방족 디이소시아네이트, 예를들면 미합중국 일리노이주 라 그레인지 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation)사 제품(DDI 1410 디이소시아네이트), Desmodur N 3200 디이소시아네이트, 이

소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및 m-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI)이다. 본 발명을 실시하는데 가장 바람직한 지방족 이소시아네이트는 m-크실릴렌디이소시아네이트(MXDI)이다. 물론, 산업적인 실용성 및 이용 가능성과 같은 장래의 결과도 무프라이머 접착제에 사용하기에 가장 적합한 지방족 이소시아네이트를 선택하는데 영향을 미칠 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서는 0.5 내지 60중량부의 이소시아네이트 또는 이소시아네이트 혼합물이 100부의 혼합된 프리폴리머 및 경화제와 함께 사용된다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시예에서는 1 내지 4중량부의 지방족 이소시아네이트가 100중량부의 혼합된 프리폴리머 및 경화제와 함께 사용된다.

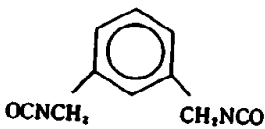
하기 구조식의 화합물들은 여러가지 지방족 이소시아네이트를 예시한다.



IPDI



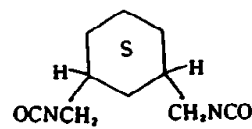
Desmodur W



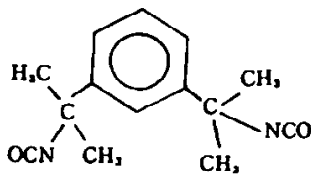
MXDI



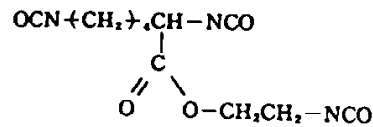
HDI



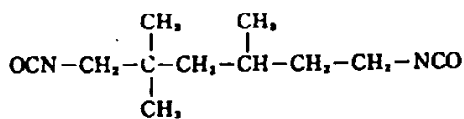
1,3-BIC



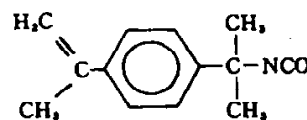
m-TMXDI



Toray T-100



TMHDI



p-TMI

본 발명의 무프라이머 접착제의 경화제 성분은 상이한 분자량의 활성 수소를 함유하는 물질, 디아민, 임의의 우레탄 촉매 및 임의의 농후화제로 되는 혼합물이다.

경화제의 제1성분은 1.8 내지 6.0의 작용성과 100 내지 1200의 히드록실 수를 갖는 폴리에테르 폴리올이다. 200 내지 700의 히드록실 수 범위 및 3 내지 5의 작용성 범위가 바람직하다. 적당한 활성 수소 함유 물질로서는 1가, 2가 및(또는)3가 알코올기를 갖는 디올, 트리올 및 테트롤류를 들 수 있다. 바람직한 폴리에테르 폴리올로서는 4개의 2가 히드록실기 및 450의 히드록실 수를 갖고, 미합중국 뉴저지주 파르시페니 소재의 바스프 와이안도트 코퍼레이션(BASF Wyandotte Corp.)사가 시판하고 있는, 펜타에리스톨의 프로폭실화 유도체인 Pluracol Pep 550 폴리올, 히드록실기의 약 80%가 1가이고, 450의 히드록실 수를 가지며, 상기 바스프 와이안도트 코퍼레이션사가 시판하고 있는 에틸렌디아민의 에톡실화/프로폭실화 유도체인 Pluracol P-355 폴리올, 미합중국 텍사스주 벨라이어 소재의 텍사코 케미칼 캄파니(Texaco Chemical Co.)사가 시판하고 있는 약 4의 작용성과 500의 히드록실 수를 갖는 디에탄올 아민의 프로폭실화 유도체인 Thanol R470X 폴리올, 상기 텍사코 케미칼 캄파니사가 시판하고 있고, 약 3의 작용성과 600의 히드록실수를 갖는 트리에탄올아민의 프로폭실화 유도체인 Thanol SF-265 폴리올 및 미합중국 일리노이주 시카고 소재의 아크조 케미 아메리카(Akzo Chemie America)사가 시판하고 있고, 2의 작용성과 280의 히드록실수를 갖는 비스페놀-A의 에톡실화 유도체

인 Dianol 2210폴리올 등이 있다.

경화제 성분의 제2성분은 디아민이다. 적당한 디아민으로는 m-페닐렌 디아민, p-페닐렌 디아민, 4,-4'-메틸렌 디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐 솔폰, 피페라진, 2,6-디아미노-피리딘, p,p'-메틸렌 비스(오르토클로로 아닐린), 아미노에틸 피페라진, 이소포론디아민, 디에틸톨루엔 디아민, 에틸렌 디아민, 1,3-디아미노프로판 및 이 유기 디아민들의 혼합물 등을 들 수 있다. 바람직한 디아민은 피페라진, 디에틸톨루엔 디아민(DETDA) 및 미합중국 텍사스주 휴스턴 소재의 텍사코 케미칼 캠페니 (Texaco Chemical Co.)가 시판하고 있는 폴리옥시프로필렌 디아민인 Jeffamine D400디아민이다. 디아민은 경화제 100부중에 0.5 내지 10부 사용된다.

경화제 성분의 제3성분은 활성 수소 함유 화합물과 이소시아네이트 사이의 반응을 촉진시키기 위한 임의의 촉매이다. 적당한 촉매로서는 3급 아민 및 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 디부틸 주석 디알킬산, 옥토산주석, 디부틸주석 디이소옥틸 메르캅토 아세테이트를 포함하는 금속 촉매 및 이 촉매들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 유기 금속 촉매는 미합중국 펜실바니아주 알렌타운 소재의 에어 프러덕츠(Air Products)사에서 시판하고 있는 Dabco 125촉매로 알려진 디부틸주석 디알킬산 촉매이다. 바람직한 3급 아민 촉매는 상기 에어 프러덕츠사에서 시판하고 있는 Dabco 트리에틸렌 디아민 촉매라고 알려진 1,4-디아자비시클로옥탄이다. 유기 주석 촉매 및 3급 아민 촉매의 통상적인 촉매량은 경화제 성분중에서 임의로 사용된다. 접착제 100부 중에 약 0.1-3중량부의 유기주석 촉매 및 약 0.3-0.6중량부의 아민 촉매가 임의로 사용된다.

바람직한 임의의 농후화제로서는 미합중국 뉴욕주 뉴욕 소재의 데구사 인코포레이티드(Degussa Inc.)에서 Aerosil 200발연 실리카로서 시판하고 있는 발연 실리카 및 미합중국 뉴저지주 유니온 소재의 조오지아 카올린 캠페니(Georgia Kaolin Company)사의 제품으로서, 표면 개질 카올리나이트인 Kaofile 2농후화제를 들 수 있다.

경화제에는 또한 다른 임의의 재료를 소량 첨가할 수 있다. 그 예로서는, 예를들면 미합중국 오하이오주 애크론 소재의 하르위크 케미칼 캠페니(Harwick Chemical Company)의 제품으로서, 폴리옥시프로필렌 폴리올중에 안료 17.8부 대 폴리올 82.2부의 비율로 분산된 C.I.Pigment Green #7 및 C.I. Pigment Black #7의 혼합물인 Stantone HCC 6783녹색 착색제를 들 수 있다. 경화제는 또한 툴루엔 디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트 1.5 내지 3.0부를 임의로 포함할 수 있다. 프리폴리머와 경화제는 일반적으로 프리폴리머 4중량부 대 경화제 1중량부의 비율로 사용된다. 따라서, 본 발명의 무프라이머 접착제의 바람직한 실시예는 70 내지 85중량부의 프리폴리머, 0.5 내지 6.0중량부의 지방족 이소시아네이트 및 그 잔여부가 경화제로 된다.

본 발명의 방법을 실시함에 있어서, 먼저 과량의 방향족 폴리이소시아네이트를 폴리올과 반응시킴으로써 프리폴리머를 제조한다. 다음에, 지방족 이소시아네이트를 프리폴리머와 혼합한다. 이 프리폴리머 혼합물은 2중 팩 시스템(two pack system)의 일부분으로서 고객에게 제공된다. 경화제 성분은 2중 팩 시스템의 잔여 부분으로서 제공된다. 고객은 프리폴리머 혼합물 팩과 경화제 팩을 바람직한 비율로, 통상 프리폴리머 4중량부를 경화제 1중량부와 혼합한다. 정적 믹서(static mixer)를 사용해도 좋다. 접착제를 통상적인 방법에 의해 제1기질에 도포한다. 이어서 제2기질을 접착제가 피복된 제1기질상에 라미네이팅시킨다. 접착제를 실온에서 또한 135°C로 30분 동안 가열함으로써 경화시킨다.

본 발명의 본질 및 잇점은 대표적인 하기 실시예에 의해 더욱 용이하게 이해 및 평가될 수 있으며, 실시예 중의 모든 부 및 백분율은 달리 지정되지 않는 한 중량부 및 중량%이다. 또한 본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌들은 명백히 참고용으로서 본 명세서에 기재한 것이다.

#### [실시예 1]

본 실시예 1은 본 발명의 무프라이머 접착제의 대표적인 프리폴리머 성분의 제조에 관한 것이다. 프리폴리머는 질소로 퍼징(purging)시키면서 분자량 2000의 폴리프로필렌 옥사이드 에테르 디올[Olin Poly-G 20-56 폴리올, 미합중국 코네티컷주 스태포드 소재의 올린 케미칼스(Olin Chemicals)사 제품] 100부를 첨가하고, 이어서 교반시키면서 건조 Mistron RCS 활석[미합중국 캘리포니아주 로스엔젤레스 소재의 시프러스 인더스트리얼 미네랄스 캠페니(Cyprus Industrial Minerals Company)제품] 155.4부를 첨가하고, 100 내지 110°C로 가열함으로써 제조하였다. 습윤 혼합물을 고속으로 30분 동안 전단하였다. 온도를 60°C로 안정화시키고, 이어서 66.04cmHg로 1시간 동안 진공 가열(생산 게이지 상에서의 완전 진공은 76.2cmHg임)하였다. 이어서, Mondur MRS 이소시아네이트 30.9부 및 Isonate 143L 이소시아네이트 54.2부의 혼합물을 첨가하였다. 80 내지 90°C의 진공하에서 이소시아네이트 함량이 8.6%의 이론치에 도달할때까지 각 성분들을 반응시켰다. 이어서, 최종 성분으로서 스테아르산아연 0.43부를 첨가하였다. 약 10분 동안 혼합한 후 프리폴리머를 배출하였다. 최종 생성물을 버킷(bucket)으로 옮기고, 질소 분위기하에 밀봉시켰다. 점도는 25°C에서 27,000±5,000센티포이스였다.

#### [실시예 2]

본 실시예 2는 본 발명의 무프라이머 접착제에 유용한 경화제 성분의 제조에 관한 것이다. 경화제는 분자량 500의 Pluracol PeP 550 폴리에테르 테트롤(미합중국 뉴저지주 파르시페니 소재의 바스프 와이안도트 코포레이션사 제품), 34.9부 및 분자량 500의 Pluracol 355폴리에테르 테트롤(바스프 와이안도트 코포레이션) 18.8부를 뚜껑, 교반기 및 가스 탈출구가 설비된 반응기중에 채움으로써 제조하였다.

폴리올을 교반시키면서 100 내지 110°C로 가열하였다. 툴루엔 디이소시아네이트 1.3부, Aerosil 발연 실리카 농후화제(미합중국 뉴욕주 뉴욕 소재의 데구사 인코포레이티드사 제품) 3.5부 및 Stantone HCC 6783 녹색 착색제 0.27부를 계속해서 첨가하고, 각 물질이 균일하게 분산될때까지 혼합하였다. 혼합물을 3mmHg로 2시간 동안 탈가스시켰다. 우수 피페라진(미합중국 텍사스주 휴스턴 소

재의 텍사코 케미칼 캄파니사 제품)1.0부 및 트리에틸렌 디아민 촉매 0.27부를 추가하였다. 온도를 80℃로 조절하고, 생성물을 추가로 12분 동안 더 탈가스시켰다. 본 발명의 무프라이머 접착제 중의 경화제 성분의 25℃에서의 점도는 10,000±1,500센티포이스였다.

### [실시예 3]

하기 비교예 3은 프라이머의 사용없이 FRP 기질상에 시판되는 접착제를 사용한 예를 나타낸다.

7.62cm×2.54cm(3인치×1인치)의 다이버시테크 제너럴사의 GT-7113 FRP기질 소편들을 물중의 10%의 이소프로판올 용액으로 적신 페이퍼 티슈로 닦아 세척하였다. 2.54cm×2.54cm×0.076cm(1"×1"×0.030")의 접합 면적을 갖는 랩(lap)전단 샘플들을 실시예 1의 프리폴리머와 실시예 2의 경화제를 4.0:1.0의 프리폴리머:경화제 중량비(경화제 당량/프리폴리머 당량=0.91)로 혼합함으로써 제조하였다. 샘플들을 135℃로 1시간 동안 후경화(postcure)시켰다. 샘플들을 Instron 머시인 상에서 1.27cm/분(0.5"/분)의 크로스헤드속도(ASTM법 D1002)로 시험하기 전에 82℃의 오븐 중에서 15분 동안 조절하였다. 결과를 하기 표 1에 나타냈다. 샘플이 FRP기질의 인열이나 디라미네이션(delamination)없이 접착제 층과 기질 사이가 깨끗하게 떨어진 경우, "불량(no good)" 또는 "NG"로 기록하였다. 샘플 소편이 접착제 모서리에 수직으로 파단된 경우 "기질 파괴(substrate failure, SF)"로 기록하였다.

### [표 1]

#### 프라이머를 도포하지 않은 FRP에 대한 시판 접착제의 정착성

[실시예 1의 프리폴리머 및 실시예 2의 경화제]

82℃에서의 뱀 건단, psi(%DL)

<b>C4644-4-25</b>	<b>150(NG)</b>
	<b>140(NG)</b>
	<b>40(NG)</b>
	<b>70(NG)</b>
<b>C4557-194-13</b>	<b>100(NG)</b>
	<b>10(NG)</b>
	<b>60(NG)</b>
	<b>평균 82(NG)</b>

상기 결과는 하기 실시예 4에 기재한 바와 같이, 시판 FRP 접착제를 시판 프라이머와 함께 사용했을 때 얻어진 결과와 비교할만하다.

### [실시예 4]

본 실시예 4에서는 실시예 1의 프리폴리머를 실시예 2의 경화제와 혼합하고, 시판 프라이머로 미리 처리한 기질에 도포하였다. 실시예 3과 과정에 따라 상이한 등급의 기질, 즉 GT 7113, GT 7101, RW 9468 및 GT 8002의 소편들을 시판되는 PL10GRIP 6036프라이머(미합중국 오하이오주 콜럼버스 소재의 앳슈랜드 오일 캄파니 제품)로 처리하였다. 실시예 1의 프리폴리머 및 실시예 2의 경화제를 4.0:1.0의 프리폴리머:경화제 중량비로 혼합하고, 실시예 3에 기재된 바와 같이 도포하였다. 이것은

경화제:프리폴리머=0.9:1.0의 당량비를 갖는 등가물이다. 샘플들을 135℃에서 1시간 동안 후경화시키고, 실시예 3에 기재된 바와 같이 시험하기 전에 15분 동안 82℃로 조절하였다. 인열 FRP 기질인 2.54cm±2.54cm(1"×1") 표면의 파단 면적 부분을 % 디라미네이션(% DL)으로 기록하였다. 즉, 표면의 "25%가 인열 기질이고, 파단 표면의 75%가 접착제인 경우, 그 결과는 "25% 디라미네이션(DL)" 이고, 파단 표면의 75%가 인열 기질이고, 표면의 25%가 접착제인 경우, 그 결과는 "75% 디라미네이션" 이다. 결과 중 고 % 디라미네이션과 함께 고접합 강도인 것이 바람직하다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[표 2]

**시판프라이머를 사용하는 표준 시판 접착제에 대한 4개 기질의 접착성**

**82℃에서 측정된 램 전단, psi(%DL)**

<u>7113</u>	<u>7101</u>	<u>9468</u>	<u>8002</u>
380(80%)	570(90%)	440(30%)	430(70%)
380(45%)	470(80%)	290(98%)	360(95%)
350(100%)	490(95%)	330(75%)	390(95%)
530(100%)			
450(95%)			
410(95%)			
460(99%)			
450(100%)			
480(75%)			
<u>432(86%)</u>	<u>510(88%)</u>	<u>353(68%)</u>	<u>393(87%)</u>
평균	평균	평균	평균

표 1 및 표 2의 결과를 비교함으로써 프라이머 없이 사용된 시판 접착제는 프라이머를 사용하여 얻은 접합 강도보다 아주 작은 강도를 제공함을 알 수 있다. 프라이머 부재하에서는 전혀 기질 디라미네이션이 일어나지 않았다. 프라이머와 함께 시판 접착제를 사용하면 상당한 접합 강도 및 66-68%의 디라미네이션이 얻어진다.

## [실시예 5]

본 실시예 5는 본 발명의 무프라이머 접착제를 제공하기 위한 여러가지 지방족 이소시아네이트의 사용을 예시한다.

다수의 지방족 이소시아네이트를 실시예 1의 프라이머 24.0g에 이소시아네이트 1.25g을 첨가함으로써 접착제 중의 4.0%의 농도에서 평가하였다. 실시예 2의 경화제 6.0g을 첨가하고, 1분 동안 혼합하였다. 샘플들을 실시예 3에 기재된 바와같이 제조하고, 135℃에서 1시간 동안 후경화시켰다. 하기 지방족 이소시아네이트들을 사용하였다.

이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄(Desmodur W), 메타-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산(1,3-BIC), m-테트라메틸 크실렌디이소시아네이트(m-TMXDI), 디메틸-p-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트(p-TMI), 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHD1), 2-이소시아네이토에틸-2,6-디이소시아네이토헥사노에이트(T-100, 일본국 토쿄도 소재의 도레이 인더스트리즈 인코포레이티드사 제품), 저점도 지방족 폴리이소시아네이트(모베이 케미칼 코포레이션사 제품, Desmodur KL5-2550), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 경화제/프리폴리머의 당량비의 0.91이었다. 경화제/프리폴리머+지방족 이소시아네이트의 당량비는 표 3에 나타났다.

[표 3]

	120-3	120-8	120-9	120-10	120-11	120-12	120-13	120-14	120-15	129-14
지방족 NCO	IFDI	Des%	MXDI	1,3-BIC	m-TMXDI	p-T'HI	TMHDI	T-100	KL5-2550	HDI
Eq 경화제/프리폴리머+지방족 NCO	0.74	0.76	0.72	0.72	0.75	0.81	0.73	0.71	0.80	0.70
82°C에서 렘 전단, psi(%dl)	400 (20%)	450 (NG)	380 (100%)	350 (NG)	290 (NG)	210 (SF)	310 (NG)	430 (100%)	490 (100%)	330 (100%)
	(390) (NG)	430 (NG)	380 (100%)	440 (90%)	300 (NG)	340 (NG)	360 (NG)	360 (100%)	425 (100%)	270 (NG)
	500 (90%)	410 (NG)	400 (85%)	440 (90%)	340 (NG)	290 (NG)	450 (NG)	450 (98%)	410 (97%)	330 (NG)
	420 (65%)	350 (NG)	370 (75%)	510 (85%)	370 (NG)	320 (NG)	490 (95%)	480 (98%)	370 (97%)	320 (NG)

상기 표 3으로부터, 모든 지방족 이소시아네이트를 사용해서 얻은 접합 강도는 프라머없이 시판 접착제를 사용한 경우인 표 1의 강도보다 우수함을 알 수 있다. 또한, 몇몇 지방족 이소시아네이트는 파단시 큰 기질 디라미네이션을 나타내는 접합을 제공하였다.

## [실시예 6]

본 실시예 6은 경화제의 당량 대 프리폴리머의 당량비를 0.91에서 0.80 또는 0.70(경화제 농도)로 저하시킨 변화에 따른 효과를 예시한다.

상기한 농도의 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 실시예 5에 기재한 바와같이 실시예 1의 프리폴리머 및 실시예 2의 경화제를 사용하여 제조하였다. 결과를 하기 표 4에 나타냈다.

[표 4]

	125-1	125-2	125-3	125-4	125-5	125-6
프리폴리머(g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
IPDI(g)	0.30	0.60	0.90	0.30	0.60	0.90
경화제(g)	4.60	4.60	4.60	5.26	5.26	5.26
Eq. 경화제/프리폴리머	0.70	0.70	0.70	0.80	0.80	0.80
Eq. 경화제/프리폴리머 + IPDI	0.66	0.63	0.60	0.76	0.72	0.68
Wt. %IPDI	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
82°C에서 렘 전단, psi(%DL)	440(95%) 470(70%)	440(100%) 400(90%)	460(100%) 390(100%)	430(90%) 470(97%)	500(80%) 490(100%)	425(98%) 440(100%)
	430(95%) 470(95%)	420(100%) 440(90%)	450(100%) 500(100%)	380(95%) 475(95%)	430(100%) 460(90%)	420(100%) 420(90%)

## [실시예 7]

본 실시예 7은 여러가지 경화제 농도 및 이소시아네이트 농도에서의 추가적인 지방족 이소시아네이트의 연구에 관한 것이다.

하기 지방족 이소시아네이트와 실시예 1의 프리폴리머를 혼합하고, 이어서 실시예 2의 경화제를 첨가함으로써 얻은 결과를 하기 표 5,6,7,8에 나타냈다. 메타크실릴렌디이소시아네이트, MXDI; 표 5 2-이소시아네이트에탈-2,6-디이소시아네이트도헥사노에이트, 도레이사의 T-100; 표 6 Desmodur KL5-2550; 표 7 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hex산, 1,3-BIC; 표 8



[표 5]

	125-21	125-22	125-23	125-24	125-25	125-26	125-27	125-28
폴리올리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
MXDI(g)	0.30	0.60	0.90	1.25	0.30	0.60	0.90	1.20
경화제(g)	6.0	6.0	6.0	6.0	4.60	4.60	4.60	4.60
Eq. 경화제/ Eq. 프리올리머+	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	0.70	0.70
Eq. 경화제/ Eq. 프리올리머+	0.86	0.81	0.76	0.72	0.66	0.62	0.58	0.55
Wt. % MXDI	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0	4.0
82°C에서의 점도								
psi(%dl)	430 (95%)	470 (100%)	330 (60%)*	470 (98%)	500 (100%)	450 (80%)	440 (100%)	560 (100%)
	410 (60%)	440 (97%)	295 (25%)**	400 (100%)	460 (100%)	350 (100%)	350 (100%)	510 (95%)
	430 (80%)	460 (90%)	370 (10%)**	460 (100%)	450 (100%)	420 (100%)	380 (100%)	430 (100%)
	420 (75%)	500 (65%)	470 (80%)	560 (98%)	340 (100%)	360 (100%)	420 (100%)	460 (100%)

\* 40% 기질과과(SF)

\*\* 70% SF

\*\*\* 90% SF

[표 6]

	125-31	125-32	125-33	125-34	125-35	125-36	125-37	125-38
폴리올리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
도레이 T- 100(g)	0.30	0.60	0.90	1.25	0.30	0.60	0.90	1.25
경화제(g)	6.0	6.0	6.0	6.0	4.60	4.60	4.60	4.60
Eq. 경화제/ 프리올리머	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	0.70	0.70
Eq. 경화제/ 폴리올리머+T-100	0.86	0.80	0.76	0.71	0.65	0.61	0.58	0.55
Wt. % T- 100	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0	4.0
82°C에서의 점도								
psi(%dl)	470 (90%)	400 (100%)	530 (100%)	500 (100%)	430 (100%)	490 (100%)	480 (100%)	470 (100%)
	430 (97%)	470 (100%)	520 (100%)	450 (100%)	440 (100%)	440 (100%)	540 (100%)	440 (195%)
	460 (90%)	480 (100%)	440 (100%)	470 (98%)	520 (100%)	410 (100%)	520 (100%)	380 (100%)
	510 (90%)	510 (100%)	510 (90%)	310 (100%)	510 (100%)	450 (100%)	550 (100%)	500 (100%)

[표 7]

	128-5	128-6	128-7	128-8	128-9	128-10	128-11	128-12
폴리플리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
KL-5-2550 (g)	0.30	0.60	0.90	1.25	0.30	0.60	0.90	1.25
경화제 (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	4.60	4.60	4.60	4.60
Eq 경화제/프리플리머	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	7.0	0.70
Eq 경화제/프리플리머 + KL52550	0.88	0.86	0.83	0.80	0.68	0.66	0.64	0.62
Wt. % KL5-2550	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0	4.0
82°C에서의 램 전단,								
psi (%dl)	400 (NG)	430 (5%)	410 (NG)	460 (98%)	510 (100%)	520 (95%)	450 (100%)	470 (95%)
	390 (90%)	390 (98%)	520 (50%)	420 (100%)	580 (100%)	490 (100%)	430 (90%)	410 (90%)
	430 (90%)	410 (98%)	500 (95%)	470 (98%)	470 (97%)	460 (100%)	490 (90%)	400 (90%)
	400 (90%)	420 (98%)	540 (100%)	400 (100%)	470 (100%)	430 (SF)	330 (SF)	400 (95%)

[표 8]

	129-1	129-2	129-3	129-4	129-5	129-6	129-7	129-8
프리플리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
1,3-BIC (g)	0.30	0.60	0.90	1.25	0.30	0.60	0.90	1.20
경화제 (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	4.60	4.60	4.60	4.60
Eq 경화제/프리플리머	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	0.70	0.70
Eq 경화제/프리플리머 + 1,3-BIC	0.86	0.81	0.77	0.72	0.66	0.62	0.59	0.56
Wt. % 1,3-BIC	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0	4.0
82°C에서의 램 전단,								
psi (%dl)	320 (40%)	470 (98%)	460 (98%)	440 (100%)	510 (100%)	230 (NG)	390 (80%)	110 (NG)
	430 (90%)	470 (98%)	430 (75%)	520 (98%)	440 (60%)	450 (100%)	460 (80%)	210 (NG)
	450 (50%)	460 (95%)	450 (98%)	560 (98%)	400 (100%)	460 (90%)	420 (95%)	20 (NG)
	430 (20%)	470 (100%)	420 (100%)	560 (98%)	420 (100%)	500 (90%)	130 (NG)	120 (NG)

[실시에 8]

본 실시예 8은 앞에서 사용한 실시예 1 및 실시예 2의 것과는 상이한 프리플리머 및 경화제를 사용하는 본 발명의 무프라이머 접착제 중의 지방족 이소시아네이트의 사용을 예시한다.

실시에 1의 과정에 따라 듀폰사 제품으로서 분자량 2000의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜인 Terathane 2000 폴리올 100.0g, Mistron RCS 활석 46.6g, 시바 가이키 코포레이션 제품인 Irganox 1010 산화 방지제 1.0g 및 Isonate 143L 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트 85.1g을 사용하여 상이

한 프리폴리머를 제조하였다. 이 프리폴리머의 이소시아네이트 함량은 8.7%였다. 지방족 이소시아네이트, 즉 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 메타-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI), 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트토크사노에이트(T-100) 및 Desmodur KL 5-2550 지방족 이소시아네이트 등을 각각 별도로 상기 프리폴리머에 Thanol SF-265 폴리올 95.9g, Dianol 2210 폴리올 101.5g, 디에틸톨루엔 디아민 22.3g 및 Kaofile-2농후화제 54.9g을 사용하여 실시예 2의 과정에 따라 제조한 새로운 경화제를 첨가하기 전에 상기 프리폴리머에 첨가하여 혼합하였다.

지방족 이소시아네이트를 프리폴리머 25.0g에 나타낸 양으로 첨가하고, 이 혼합물을 경화제 6.10g을 첨가하였다. 경화제/프리폴리머 당량비는 0.75이었다. 샘플들을 135°C에서 1시간 동안 후경화시켰다. 82°C에서의 랩 전단 접착 시험 결과를 표 9에 요약하였다.

[표 9]

	126-1	126-2	126-3	126-4	126-5	126-6	126-7
IPDI (g)	0.31	0.64					
MXDI (g)			0.31	0.64			
T-100 (g)					0.31	0.64	
KL 5-2550 (g)							0.31
Eq. 경화제/프리폴리머 지방족 NCO	0.71	0.67	0.70	0.66	0.70	0.66	0.73
Wt. 지방족 이소시아네이트	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0
82°C에서의 랩 전단,							
psi (%DI)	390(98%)	430(95%)	420(100%)	370(65%)	450(50%)	470(95%)	470(100%)
	460(100%)	480(95%)	490(98%)	420(100%)	410(NG)	480(98%)	460(100%)
	440(98%)	410(100%)	440(100%)	360(100%)	450(85%)	450(100%)	440(100%)
	410(100%)	540(90%)	390(100%)	460(100%)	440(97%)	420(95%)	390(97%)

[실시예 9]

본 실시예 9에서는 실시예 8의 프리폴리머 및 다음의 지방족 이소시아네이트들을 각각 상이한 경화제와 사용하였다. 즉, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 메타-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI) 및 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트토크사노에이트(T-100)을 평가하였다.

다른 경화제를 실시예 2의 과정에 따라 Thanol R 470X 폴리올 90.9g, Pluracol P-355 폴리올 91.5g, 디에틸톨루엔 디아민(DETDA)22.3g 및 Aerosil 200발연 실리카 농후화제 5.2g을 혼합함으로써 제조하였다. 실시예 8의 프리폴리머 25.0g에 하기 표 10에 나타낸 바와같이 상이한 양의 지방족 이소시아네이트를 첨가하고, 이어서 본 실시예 9의 경화제 4.62g을 첨가하였다. 경화제/프리폴리머의 당량비는 0.75이었다. 기질은 다이버스테크 제너럴사의 GT-7113 FRP를 사용하였다. 후경화는 135°C에서 1시간 동안 행하였다. 랩 전단 접착 시험 결과를 하기 표 10에 요약하였다.

[표 10]

	126-9	126-11	126-13	126-14
IPOI (g)	0.30			
II XDI (g)		0.30		
T-100 (g)			0.30	0.60
Eq. 경화제/프리폴리머 + 지방족 NCO	0.71	0.70	0.70	0.66
Wt. 지방족 이소시아네이트	1.0	1.0	1.0	1.0
82°C에서 랩 전단,				
psi (%DL)	440(98%)	470(98%)	450(100%)	500(100%)
	450(100%)	440(100%)	460(100%)	490(100%)
	440(98%)	460(95%)	450(100%)	520(70%)
	440(100%)	510(100%)	410(100%)	450(100%)

[실시예 10]

본 실시예 10은 본 발명의 무프라이머 접착제 중에 가장 바람직한 지방족 이소시아네이트의 사용을 예시하는 것으로서, 경화제는 다른 것을 사용하였다. 실시예 1의 프리폴리머를 m-크실릴렌 디이소시아네이트(MXDI)와 혼합하고, 이어서 실시예 10의 새로운 경화제와 혼합하였다.

실시에 2의 과정에 따라 Pluracol PeP 550 폴리메테르 테트를 34.89g, Pluracol P-355 폴리올 18.79g, Jeffamine D400 중합성 지방족 디아민 4.60g, 트리에틸렌 디아민 촉매 0.27g, Kaofile 2 층전제 8.68g 및 Stanton 6783 녹색 착색제 0.27g을 혼합하였다. 이 경화제의 이론적인 히드록실 수는 376.5이었다. 실시에 3의 과정에 따라 여러가지 비율의 프리폴리머/경화제를 평가하였다. 기질은 GT-7113 FRP를 사용하였다. 결과는 하기 표 11에 나타났다.

[표 11]

	142-2	142-3	142-4	142-5	142-6
24.0/0.90에서 프리폴리머/MXDI (g)	24.90	24.90	24.90	24.90	24.90
경화제 (g)	7.85	6.75	6.23	5.64	5.09
Eq. 경화제/프리폴리머	1.06	0.91	0.84	0.76	0.69
Eq. 경화제/프리폴리머	0.89	0.77	0.71	0.64	0.58
Wt.%MXDI	2.7	2.8	2.9	2.9	3.0
82°C에서의 램 건 단 psi (%DL)	120(NC) 70(NC)	500(80%) 480(98%) 510(98%) 430(100%)	410(100%) 320(98%) 380(95%) 390(80%)	440(80%) 330(98%) 430(100%) 440(98%)	320(SF) 440(100%) 370(98%) 90(NC)

[실시에 11]

본 실시에 11은 본 발명의 무프라이머 접착제 중에 여러가지 추가적인 지방족 이소시아네이트를 사용했을때 얻어진 결과를 예시한다.

실시에 3의 과정에 따라 하기 지방족 이소시아네이트를 실시에 1의 프리폴리머에 첨가하고, 실시에 2의 경화제와 혼합하였다. 기질은 GT-7113 FRP를 사용하였다. 결과는 지정된 표에 각각 나타났다.

트리에틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, TMHDI-표 12, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, HDI-표 13, 36의 탄소 원자수를 갖는 긴 사슬의 다이머 지방산 골격에 기초한 디이소시아네이트, DDI 1410-표 14, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 폴리우레아 유도체, Desmodur N-3200-표 15

[표 12]

	146-6	146-7	146-8	146-9	146-10
24.00/1.23에서 프리폴리머/TMHEI (g)	25.23	25.23	25.23	25.23	25.23
경화제 (g)	6.58	5.99	5.39	5.00	4.61
Eq. 경화제/프리폴리머	1.00	0.91	0.82	0.76	0.70
Eq. 경화제/프리폴리머	0.81	0.73	0.66	0.61	0.57
Wt.%MXDI	3.9	3.9	4.0	4.1	4.1
82°C에서의 램 건 단 psi (%DL)	440(98%) 450(95%) 430(90%) 450(95%)	410(98%) 440(90%) 400(90%) 440(86%)	470(100%) 430(SF) 200(NC) 440(100%)	510(95%) 430(98%) 340(90%) 310(90%)	410(SF) 410(100%) 500(98%) 400(100%)

[표 13]

	129-11	129-12	129-13	129-14	129-15	129-16	129-17	129-18
프리폴리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
HOI.	0.30	0.60	0.30	1.25	0.30	0.60	0.90	1.20
경화제 (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	4.60	4.60	4.60	4.60
Eq. 경화제/프리폴리머	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	0.70	0.70
Eq. 경화제/프리폴리머	0.85	0.80	0.75	0.70	0.65	0.61	0.57	0.54
Wt. % MXDI	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0	4.0
82°C에서의 램 전단								
psi (%DL)	390(NC) 420(NC)	410(85%) 390(NC) 430(90%) 430(80%)	400(65%) 360(NC) 470(100%) 460(90%)	330(98%) 270(NC) 330(NC) 320(NC)	350(65%) 510(85%) 540(98%) 420(100%)	450(95%) 110(NC) 150(NC) 530(85%)	120(NC) 10(NC)	230(NC) 350(NC) 490(70%) 450(100%)

[표 14]

	153-1	153-2	153-3	153-4	153-5	153-6
프리폴리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
DDI 1410(g)	0.30	0.60	0.90	0.30	0.60	0.90
경화제 (g)	6.00	6.00	6.00	4.60	4.60	4.60
Eq. 경화제/프리폴리머	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70	0.70
Eq. 경화제/프리폴리머	0.89	0.88	0.86	0.68	0.67	0.66
Wt. % MXDI	1.0	2.0	3.0	1.0	2.1	3.0
82°C에서의 램 전단						
psi (%DL)	440(10%) 500(85%) 440(85%) 430(90%)	390(50%) 400(98%) 400(90%) 360(70%)	440(15%) 380(85%) 410(90%) 360(NC)	570(98%) 440(70%) 460(95%) 500(100%)	440(100%) 520(90%) 460(100%) 520(100%)	430(100%) 460(100%) 560(100%) 510(100%)

[표 15]

	148-1	148-2	148-3	148-4	148-5	148-6
프리폴리머 (g)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
N-3200(g)	0.30	0.60	0.90	1.25	0.30	0.60
경화제 (g)	6.00	6.00	6.00	6.00	4.60	4.60
Eq. 경화제/프리폴리머	0.91	0.91	0.91	0.91	0.70	0.70
Eq. 경화제/프리폴리머	0.88	0.85	0.83	0.80	0.68	0.65
Wt. % MXDI	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0
82°C에서의 램 전단						
psi (%DL)	400(90%) 420(55%) 430(85%) 440(85%)	510(100%) 400(100%) 420(100%) 470(90%)	450(95%) 400(100%) 400(95%) 390(10%)	430(100%) 440(100%) 530(98%) 520(95%)	470(100%) 460(100%) 390(100%) 410(100%)	380(100%) 390(100%) 480(100%) 490(100%)

(57) 청구의 범위

**청구항 1**

프라이머를 도포하지 않는 섬유 보강 폴리에스테르 제1기질, 및 폴리올과 방향족 이소시아네이트의 반응 생성물로 되고, 3 내지 15%의 유리 이소시아네이트기를 갖는 프리폴리머 성분, 지방족 폴리이소시아네이트 및 다작용성 폴리올로 되는 경화제 성분의 블렌드로 되는 무프라이머 접착제의 경화 잔류물에 의해 상기 제1기질에 접착·접합된 제2기질로 이루어짐을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 지방족 폴리이소시아네이트가 상기 이소시아네이트기에 대해 알파 위치에 있는 지방족 탄소를 가지며, 여기서 상기 알파 탄소는  $-CH_2R$ ,  $-CHRR'$  또는  $-CRR'R''$  이고,  $R, R', R''$  는 독립적으로 6 내지 40의 탄소 원자수를 갖는 치환 또는 비치환 방향족기 또는 비치환 지방족기인 것을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 지방족 이소시아네이트가 120 내지 700의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 지방족 이소시아네이트가 이소포론 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, m-크실릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, m-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 디메틸-p-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 되는 군 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 무프라이머 접착제가 혼합된 프리폴리머 및 경화제 100중량부와 지방족 이소시아네이트 0.5 내지 6.0 중량부로 되는 것임을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 무프라이머 접착제가 프리폴리머 50 내지 85중량부, 지방족 이소시아네이트 0.5 내지 6.0 중량부 및 그 잔여부를 경화제로 하여 100중량부로 만든 것임을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 무프라이머 접착제가 프리폴리머 80중량부, 경화제 20중량부 및 M-크실릴렌 디이소시아네이트 0.5 내지 4.0중량부로 되는 것임을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 무프라이머 접착제가 추가로 우레탄 촉매를 포함하는 것임을 특징으로 하는 라미네이트 복합체.

**청구항 9**

(A) 폴리올과 방향족 이소시아네이트의 반응 생성물로 되고, 3 내지 15%의 유리 이소시아네이트기를 갖는 프리폴리머, 지방족 이소시아네이트 및 다작용성 폴리에테르 폴리올로 되는 경화제의 블렌드로 되는 무프라이머 접착제를 프라이머를 도포하지 않는 섬유 보강 폴리에스테르 제1기질에 도포하고, (B) 제2기질을 상기 접착제를 피복하고 프라이머를 도포하지 않는 섬유 보강 폴리에스테르 제1기질에 라미네이팅하는 것으로 이루어짐을 특징으로 하는 라미네이트 복합체 형성 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 라미네이트 복합체를 가열하는 (C)단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 지방족 폴리이소시아네이트가 상기 이소시아네이트기에 대해 알파 위치에 있는 지방족 탄소를 가지며, 여기서 상기 알파 탄소는  $-CH_2R$ ,  $-CHRR'$  또는  $-CRR'R''$  이고,  $R, R', R''$  는 독립적으로 6 내지 40의 탄소 원자수를 갖는 치환 또는 비치환 방향족기 또는 비치환 지방족기인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 지방족 이소시아네이트가 120 내지 700의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 가열 단계가 상기 라미네이트 기질을 135℃로 30분 동안 가열하는 것으로 됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 지방족 이소시아네이트가 이소포론 디이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄, m-크실릴렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, m-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 디메틸-p-이소프로페닐벤질 이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-이소시아네이토에틸-2,6-디이소시아네이토헥사노에이트 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 되는 군 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 무프라이머 접착제가 프리폴리머, 지방족 이소시아네이트, 경화제, 충전제, 산화 방지제 및 착색제로 되는 것임을 특징으로 하는 방법.