(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09J 163/00

(45) 공고일자 1999년06월01일
(11) 등록번호 10-0189282
(24) 등록일자 1999년01월15일

(21) 출원번호 10-1996-0028963
(22) 출원일자 1996년07월18일
(65) 공개번호 특1997-0006450
(43) 공개일자 1997년02월21일
(30) 우선권주장 504,105 1995년07월19일 미국(US)

(73) 특허권자 레이티언 캄파니 완다 케이. 덴슨-로우
미국 90080-0028 캘리포니아주 로스앤젤리스 피.오.박스 80028
(72) 발명자 랄프 디. 허만센
미국 91324 캘리포니아주 노쓰리지 캘빈 애비뉴 10027
스티븐 이. 라우
미국 90045 캘리포니아주 로스앤젤리스 레기스 웨이 8313
(74) 대리인 장수길

심사관 : 이하연

(54) 실온에서 안정한, 일성분계 가요성 에폭시 접착제

요약

(a) 화학양론적 양의 디에틸렌 트리아민 (DETA)으로 경화시 듀로메터 쇼어 D 판독치가 45를 넘지않는 경도를 갖는 가요성 폴리에폭사이드 수지 1종 이상; 및 (b) 실질적인 화학양론적 양의 잠재성 에폭시 수지 경화제 1종 이상을 포함하는, 미경화 상태로 실온에서 레올로지상 안정한 상태인 가요성 에폭시 기본 접착제 조성물이 개시되어 있다. 임의로, 본 접착제 조성물은 또한 반가요성 수지 1종 이상을 포함할 수 있다. 다른 임의 성분으로는 충전재, 틱소트로픽제, 및 가요화제가 있다. 본 발명의 접착제 조성물은 단일 성분 혼합물로서 실온에서 수주간 보관할 수 있으며, 약 100℃ 내지 125℃ 범위의 온도에서 경화가능하고, 최저 -50℃ 온도로 경화시 가요성이며, 듀로메터 쇼어 A 수치가 약 95 미만인 에폭시 기본 조성물을 제공한다는 면에서 신규하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 실온에서 안정한, 일성분계 도전성 가요성 에폭시 접착제[PD-92694] 및 실온에서 안정한, 일성분계 열전도성 가요성 에폭시 접착제[PD-93020]란 명칭으로 본원과 동일자로 출원된 출원에 관한 것이다.

본 발명은 일반적으로 접착제로서 사용되는 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 실온에서 안정하도록 고안된, 접착제로서 사용하기 위한 가요성 에폭시 조성물에 관한 것이다.

가요성 중합체 시장에서는 폴리우레탄, 폴리술파이드, 실리콘, 및 에폭시 화합물과 같은 화합물을 포함하는 광범위한 접착성 중합체가 제안되고 있다. 특히, 에폭시 화합물은 금속, 유리, 플라스틱, 목재, 및 섬유를 포함하는 여러 가지 물질에 강력하게 접착할 수 있는 것으로 증명되어 있어, 통상적으로 상이한 물질을 접착시키는데 사용되고 있다. 그러나, 에폭시 화합물과 관련된 오래된 여러 가지 단점이 자동화 접착 공정에서 접착제로서 에폭시 화합물을 사용하기 위한 산업적 열망을 좌절시켰다.

1성분계 에폭시 기본 접착제는 2가지 형태로 즉, 경질 에폭시 접착제 및 동결 프리믹스, 가요성 에폭시 접착제로 산업용으로 입수할 수 있다. 경질 에폭시 접착제로는 비스페놀-A 에폭시 접착제 및 노볼락과 같은 화합물이 있다. 이들 경질 에폭시 접착제는 수많은 물질에 대해 강력한 접착성을 나타내며 실온에서 편리하게 저장할 수 있다. 그러나, 이들 접착제는 상이한 물질을 접착시키는데 있어 통상적으로 불충분한 유연성을 갖는 깨지기 쉬운 결합을 형성한다. 예를들면, 상이한 열팽창율을 갖는 상이한 물질 간의 깨지기 쉬운 결합은 열적 미스매치(thermal mismatch)에 의해 유발된 스트레스를 견딜 수 없어, 접착 및 피착체가 모두 파괴되기 쉽다.

경질 에폭시 접착제가 훨씬 더 많이 사용되지만, 동결 프리믹스 가요성 에폭시 접착제가 또한 산업용으로 사용된다. 동결 프리믹스 가요성 에폭시 접착제에 대한 기술 내용은 본 양수인에게 양도된 미합중국 특허 제4,866,108호에 있으며, 항공기 전기용으로 개발된 동결 가요성 에폭시 접착제인 플렉시폭시 100 접착제인 조성물이 개시되어 특허청구 되어 있다. 경질 에폭시 접착제와 비교하여, 가요성 에폭시 접착제는 팽창율을 상이하게 함으로써 유발되는 상이한 물질간의 스트레스에 대해 성공적으로 적용시킬 수 있는 더욱 유연한 결합을 형성한다. 그러나, 경질 에폭시 접착제와는 대조적으로, 동결 프리믹스 가요성 에폭시 접착제는 동결 상태로 보관하여야 하며 사용전에 해동시켜야 한다. 더구나, 동결 접착제는 일단 해동된지

약 2 내지 8시간만 작용할 수 있는 제한된 작용기간(work life)을 제시하는 반면, 일반적인 자동화 접착 공정에서는 이상적으로는 적어도 1주일의 작용기간이 요구된다. 그러므로, 동결 프리믹스 가요성 에폭시 접착제는 접착제를 해동시켜야 할 필요성 뿐만 아니라 해동후 작용기간이 제한됨으로 인한 스케줄 난점으로 고용량 자동화 공정에 사용하기에는 실용적이지 못한 것으로 널리 인식되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 실온 저장성의 편리함을 제공함과 동시에 접착된 물질간의 가변적인 혹독한 팽창율을 견딜수 있는 유연한 결합을 제공하는 1성분계 에폭시 접착제에 대한 필요성이 남아 있다. 이는 특히 고용량 자동화 접착 공정에 대해 화급히 요구되는데, 이는 행동을 위한 휴지기 뿐만 아니라 신속하게 효과가 사라지는 접착제의 폐기 비용을 감수할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라서, 실온에서 안정하고, 깨지지 않는 가요성 결합을 생산하며, 강력한 접착성을 나타내고, 양호한 가공 특성을 갖는 에폭시 접착제 조성물이 제공된다. 이들 조성물은 대부분 모두는 아니지만, 선행 기술의 조성물이 갖는 장점을 갖는 동시에 상기 언급한 이들의 단점을 극복할 수 있다.

본 발명의 실온 안정성 1성분계 가요성 에폭시 기본 접착제 조성물은 (a) 화학양론적 양의 디에틸렌 트리아민(DETA)으로 경화시 듀로메터 쇼어(Durometer Shore) D 판독치 45를 초과하지 않는 경도를 갖는 폴리에폭사이드 수지 1종 이상; 및 (b) 실질적으로 화학양론적 양의 잠재성 에폭시 수지 경화제를 포함하며, 폴리에폭사이드 수지와 잠재성 경화제의 경화된 배합물의 듀로메터 쇼어 A 수치는 95 이하이다.

본 발명의 조성물의 폴리에폭사이드 수지 성분은 가요성 에폭시 수지이다. 가요성 에폭시 수지는 본 명세서에서 DETA로 경화시 듀로메터 쇼어 D 측정치가 45 이하인 에폭시 수지로 정의된다. 본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 폴리에폭사이드 수지는 이들로 제한되는 것은 아니나, 디에폭사이드 수지, 트리에폭사이드 수지, 및 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가 있다. 임의로, 상기 에폭시 수지 성분은 또한 비스페놀 A 2몰과 리놀렌산 이량체의 디글리시딜 에스테르 1몰의 부가물, 카르다놀의 삼작용성 노볼락 에폭시, 및 카르다놀 이작용성 에폭시와 같은 반가요성 수지를 포함할 수 있다. 반가요성 에폭시 수지는 DETA로 경화시 듀로메터 쇼어 D 수치가 약 45 내지 75인 에폭시 수지로 정의된다. 비교시, 경질 에폭시 수지는 DETA로 경화시 쇼어 D 수치가 약 75를 초과하는 에폭시 수지로 정의된다.

에폭시 수지를 경화시키는데 사용되는 에폭시 수지 경화제는 잠재성 경화제이다.

상기한 바와 같이, 실온에서 경화제와 에폭시 수지 성분간의 반응은 없다. 오히려, 에폭시 수지 성분은 승온에 노출시 경화제의 존재하에서 경화된다. 에폭시 수지와 잠재성 에폭시 수지 경화제의 본 배합물은 미경화 상태로 수개월 또는 심지어는 수년 동안 실온에서 레올로지상 안정한 상태로 남아있게 되어, 자동화 접착 공정에 도움이 되는 장기간의 보존기간을 제공한다.

에폭시 수지와 잠재성 경화제 성분외에, 본 발명의 접착제 조성물에 임의로 첨가될 수 있는 다른 성분으로는 충전재, 틱소트로픽제, 및 가요화제가 있다.

본 발명의 접착제 조성물은 먼저 다음 성분을 철저히 혼합하여 습화 매스를 형성시켜 제조한다: (1) 가요성 폴리에폭사이드 성분, 및 임의로, 가요화제 및 반가요성 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 성분 중 1종 이상을 포함하는 액체 성분; 및 (2) 잠재성 에폭시 수지 경화제 1종 이상, 및 임의로, 충전재 및 틱소트로픽제로 이루어진 군으로부터 선택된 성분 1종 이상. 상기 조성물은 약 100℃ 내지 125℃의 비교적 저온에서 약 2시간 미만으로 경화시킬 수 있도록 디자인되어 있지만, 상기 철저하게 습화된 매스를 약 100℃ 내지 175℃의 온도에서 반응시켜 경화된 가요성 에폭시 접착제를 형성시킨다.

요컨대, 본 발명의 접착제는 단일 성분 혼합물로서 실온에서 수주간 보관할 수 있으며, 상대적으로 저온에서 2시간 미만으로 경화시킬 수 있으며, 최저 -50℃로 경화시 가요성인 에폭시 기본 접착제 조성물을 제공한다는 점에서 신규하다. 따라서, 본 발명의 접착제는 선행 기술의 접착제의 최상의 양태를 제공한다. 동결된 프리믹스 가요성 에폭시 접착제와 같이, 본 발명의 접착제는 열적 미스매치의 스트레스를 견디는 유연한 결합을 형성한다. 경질 에폭시 접착제와 같이, 본 발명의 조성물은 실온에서 편리하게 보관할 수 있으며 용이하게 가공할 수 있다. 생산 스케쥴상에 나쁜 영향을 주지 않으면서 강력한 가요성 결합을 제공할 수 있는 본 발명의 접착제의 능력은 자동화 접착 공정에 에폭시 기본 접착제를 사용할 수 있도록 효과적으로 촉진시킨다. 간략해서, 이들 접착제는 자동화의 이점을 희생하지 않으면서 에폭시 화합물과 관계된 탁월한 접착 품질로 이들이 산업적으로 유용될 수 있도록 한다.

본 발명의 조성물이 용매 성분을 사용하지 않으면서 이들 장점을 제공하여, 환경을 보전할 수 있다는 것이 중요하다.

본 발명의 접착제 조성물은 에폭시 기본 접착제의 실온 저장성을 제공할 뿐만 아니라 양호한 접착 품질, 가요성, 및 가공 용이성을 제공하기 위하여 개발되었다.

본 발명의 조성물은 미경화 상태로 실온에서 보관할 수 있는 가요성 제품을 제공하는 선택된 에폭시 수지와 경화제의 배합물 사용을 기본으로 한다. 특정 에폭시 수지와 경화제의 선택은 최종 접착제 생성물에서 목적하는 가요성을 수득하는데 있어서 중요하다.

본 발명의 조성물은 소위 가요성 에폭시 수지 부류내에 속하는 폴리에폭사이드 수지 1종 이상을 사용한다. 가요성 에폭시 수지는 디에틸렌 트라아민(DETA)으로 경화시 듀로메터 쇼어 D 판독치가 45를 초과하지 않는 에폭시 수지를 포함한다.

본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 가요성 폴리에폭사이드 수지로는 이들로 제한되는 것은 아니지만, 디에폭사이드 수지, 트리에폭사이드 수지, 및 폴리(옥시프로필렌) 에폭사이드 수지가 있다. 가요성 폴리에폭사이드 수지에 의해 나타나는 내부적 가요성은 인접한 탄소-탄소 단일결합의 회전을 향상시킴으로써 가요성을 증가시키는, 중합체 쇄중의 장쇄 지방족, 에테르 및 에스테르 결합, 및 탄소-탄소 이중결합과

같은 특징으로부터 유래한다.

본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 폴리에폭사이드 수지의 예로는 텍사스주 휴스톤 소재의 쉘 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수할 수 있는 다음 3가지 화합물과 같은 디에폭사이드 수지가 있다: (1) 에폭시 당량이 약 130이고 상표명 Heloxy 67로서 시판되는 1, 4-부탄디올의 디글리시딜 에테르, (2) 에폭시 당량이 약 135이고 상표명 Heloxy 68로서 시판되는 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르, 및 (3) 에폭시 당량이 약 160이고 상표명 Heloxy 107로서 시판되는 시클로헥산 디메탄올의 디글리시딜 에테르. 본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 폴리(옥시프로필렌) 에폭사이드 수지의 예로는 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 캄파니로부터 상표명 DER 732 및 DER 736으로 시판되며, 에폭시 당량이 각각 약 320 및 190인 폴리옥시프로필렌 글리콜의 디글리시딜 에테르가 있다. 다른 적합한 폴리(옥시프로필렌) 에폭사이드는 쉘 케미칼 캄파니로부터 상표명 Heloxy 502로 시판되며, 에폭시 당량이 약 290 내지 325 범위인 폴리옥시프로필렌 디올의 디에폭사이드이다. 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지 및 트리에폭사이드 수지로 분류되는 적합하게 사용되는 폴리에폭사이드 수지의 예는 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르로, 이의 에폭시 당량은 약 650이고 쉘 케미칼 캄파니로부터 상표명 Heloxy 84로 시판된다.

소위 가요성 폴리에폭사이드 수지가 모두 본 발명의 실시에 적합하지는 않다는 것이 중요하다. 예를들면, 특정의 가요성 에폭시 수지는 입수가능한 잠재성 에폭시 수지 경화제를 사용하여 타당한 시간내에 경화시킬 수 없다. 일예는 아주까리 오일의 폴리글리시딜 에테르로, 이의 에폭시 당량은 약 600이고 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼 캄파니로부터 상표명 Heloxy 505로 시판되고 있다.

본 발명의 조성물은 임의로 소위 반가요성 에폭시 수지를 제2 수지로서 사용할 수 있다. 반가요성 에폭시 수지는 DETA로 경화시 듀로메터 쇼어 D 판독치가 약 45 내지 75인 에폭시 수지를 포함한다. 반가요성 수지는 본 발명의 실시에 있어서 제1 수지로 제공하기에는 너무 경질인 반면, 이들 수지를 사용하여 랩 전단 강도(lap shear stength)와 같은, 접착 조성물의 특정 특성을 향상시킬 수 있다. 이들 제2 수지는 개질제로서 유용한 반면, 제1 수지로 제공되는데 있어서 필수적인 가요성 또는 신장율이 결여되어 있다. 더욱 상세하게, 본 발명의 접착제 조성물에 반가요성 에폭시 수지를 가하면 조성물의 유리 전이 온도 Tg가 상승되는데, 이는 중합체에 의해 유리상에서 고무상 행동으로 전이되는데 있어서 중간점 온도를 나타낸다. 본 발명의 접착제 조성물의 유리 전이 온도 Tg가 이들의 공급 기간 (외부에서의 0 이하 (sub-zero) 조건 포함)중 본 발명의 접착제 조성물이 노출될 수 있는 온도 이하인 것이 중요하기 때문에, 본 조성물중 반가요성 수지의 농도는 제한되어야 한다. 반가요성 수지의 최대 허용 농도는 접착제의 조성 뿐만 아니라 접착제에 대한 최저 기대 공급 온도에 따라서 변화된다. 그러나, 일반적으로, 접착제 조성물에 존재하는 반가요성 에폭시 수지의 양은 에폭시 수지 성분의 40 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 반가요성 수지의 예로 다음과 같은 화합물이 있다: (1) 에폭시 당량이 약 700이고 텍사스주 휴스톤 소재의 쉘 케미칼 캄파니에 의해 상표명 EPON 872로 시판되는 비스페놀 A 2몰과 리놀렌산 이량체 1몰의 부가물; (2) 에폭시 당량이 약 600이고 뉴져지주 뉴워크 소재의 카르돌라이트 코포레이션에 의해 상표명 NC-547로 시판되는, 카르다놀의 삼작용성 노볼락 에폭시; 및 (3) 에폭시 당량이 약 350이고, 카르돌라이트 코포레이션에 의해 상표명 NC-514로 시판되는 카르도날의 이작용성 에폭시.

본 조성물에서 사용되는 경화제는 선택된 에폭시 수지로부터 가요성 생성물을 제공하도록 선택한다. 본 경화제는 경화 온도에서 선택된 수지와 상용될 수 있도록 하는 이들의 구조식중 장쇄 지방족 잔기로 특징된다. 본 경화제는 또한 잠재성 경화제로 특징된다. 잠재성 경화제는 대상으로하는 에폭시 수지와 접촉된 상태에서 경화 공정의 승온에서 용융될 때 까지 에폭시 수지를 경화시키는 작용을 하지 않는 것이다.

가요성 에폭시 접착제 (선택된 부류의 에폭시 수지, 약 100℃ 내지 125℃ 범위의 선택된 경화 온도, 및 2시간 미만의 선택된 경화 시간)를 수득하기 위하여 본 발명을 실시하는데 있어서 적합하게 사용될 수 있는 경화제의 예로는 경화제의 선택이 제한되지는 않지만, 디히드라지드 경화제가 있다. 본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 경화제 디히드라지드로는 뉴져지주 티넥크 소재의 아지노모토 캄파니로부터 입수할 수 있는 하기 화합물이 있다.

(1) 활성 수소 당량이 134이고, 상표명 애지규어(Ajicure) AH-122 및 AH-123으로 시판되는 디우론 촉진제 (3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸 우레아)와의 지방족 디히드라지드;

(2) 활성 수소 당량이 49이고, 상표명 애지규어(Ajicure) AH-127로 시판되는 디우론 촉진제 (3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸 우레아)와의 아디프산 디히드라지드; (3) 활성 수소 당량이 92.5이고 상표명 LDH로 입수가능한, 아지노모토 물질 안전성 데이타 쉬트(MSDS)에 따르는 헥사데칸디오산 디히드라지드로 시판되는 화합물 약 10%와의 이코산디오산 디히드라지드($C_{20}H_{42}N_4O_2$);

(4) 활성 수소 당량이 91.5이고 상표명 UDH로 입수가능한, 7,11-옥타데카디엔-1,18-디카르복실산 디히드라지드 ($C_{20}H_{38}N_4O_2$); 및

(5) 활성 수소 당량이 78.5이고 상표명 VDH로 입수가능한 발린 디히드라지드. 바람직하게는, AH-122, AH-123, 및 AH-127이 본 발명의 실시에 사용된다.

특정 경화제의 경우 본 발명의 목적중 하나 이상을 만족시키는데 실패한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 펜실바니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠로부터 상표명 안카민 2014로 입수가능한 에폭시 수지의 폴리아민 부가물은 가요성 에폭시 수지와의 상용성이 불량하여 허용되지 않을 정도로 장시간의 경화 시간을 초래한다. 마찬가지로, 아지노모토 캄파니 인코포레이티드로부터 상표명 애지큐어 PN-23 및 애지큐어 MY-24로 시판된는 바와 같은 에폭시-아민 부가물도 가요성 에폭시 수지와의 상용성이 불량하다.

잠재성 경화제의 양은 사용되는 에폭시 수지에 대해 화학양론적으로 비례하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 경화제의 양은 최종 생성물에 대해 나쁜 영향이 거의 없는 화학양론으로부터 약 ±15% 변화될 수 있다. 경화제의 정확한 화학양론적 양보다 더 많이 또는 더 적게 사용하는데서 유래되는 나쁜 영향의 심각성은 사용되는 성분의 작용성 (예를들면 이작용성 에폭시 수지 보다 삼작용성 에폭시 수지가 더 양호) 및 사용되는 경화 온도 (예를들면 더 저온에서 경화시킨 것 보다 고온에서 경화시킨 수지가 더 양호)에 따른

다.

본 발명의 신규한 특성중 하나는 에폭시 수지와 잠재성 경화제의 미경화 배합물이 실온에서 안정한 것이다. 더욱 상세하게, 상기 미경화 배합물은 실온에서 레올로지상 안정하여 실온에서 경화되지 않으며 점도면에서 안정하다. 따라서, 동결 프리믹스 가요성 에폭시 화합물과는 상이하게, 본 조성물은 요구되는 기준에 따라서 상대적으로 신속하게 (2시간 미만으로) 경화시킬 수 있다. 경화시, 본 조성물은 듀로메터 쇼어 A 수치가 95 미만으로 가요성이고 재작업가능한 상태로 남아 있다. 본 조성물의 다른 신규한 특성은 유리 전이 온도 Tg에 의해 측정되는 바와 같이, 최저 -50℃까지 가요성이 연장되는 것이다. 이는 경질 에폭시 접착제의 경우 +100℃를 초과하는 전형적인 유리 전이 온도에 필적한다.

임의로, 본 발명의 조성물은 반응성 또는 비반응성 가요화제를 바람직하게는 접착제(이는 에폭시 수지 및 가요화제를 포함함)중 전체 액체의 50 중량%를 초과하지 않게 포함할 수 있다. 반응성 및 비반응성 가요화제를 둘다 제공하여 상이한 메카니즘에도 불구하고 최종 접착제 조성물의 가요성과 재작업성을 향상시킨다. 반응성 가요화제는 전형적으로 주중합체 네트워크에 달린 지방족 장쇄를 형성하는 내부 가소제로서 작용한다. 반응성 가요화제에는 적합한 반응성기를 갖는 고무상 중합체가 있다. 그러한 가요화제의 예로는 폴리술파이드 (예, Thiokol LP3, 일리노이주 시카고 소재의 모르톤 케미칼로부터 입수가능한 액체 폴리술파이드 반응물), 폴리아미드, 및 카르복실-종결 부타디엔 고무가 있다.

한편, 비반응성 가요화제는 중합체 네트워크에는 화학적으로 부착되지 않지만 반데르 바알스 인력 및(또는) 수소 결합으로 인하여 네트워크 중에 보유되는 외부 가소제 로서 작용한다. 결과적으로, 이들은 방출되지 않도록 하기 위하여 에폭시/경화제 구조와 화합성인 화학 구조를 가져야 한다. 가소제와 에폭시/경화제 구조간에 매달린 쇄가 증가되면 가소제의 이탈이 감소되므로, 고분자량의 가소제가 바람직하다. 중합체 및 제안된 가소제를 제조하여 화합성의 존재 여부를 관찰하는 것과 같은 화합성 가소제를 측정하기 위한 단순한 실험을 수행할 수 있다. 상기와 같은 실험은 당해 기술 분야의 숙련가의 능력내에 있으며 과중한 것으로 인식되지 않는 통상적인 단계로 인식된다. 분자량이 1,000 이상인 폴리올과 분자량 범위가 1,500 내지 6,000인 트리올이 비반응성 가소제로서 통상적으로 사용된다. 본 발명의 실시에 적합하게 사용되는 고분자량 트리올의 예로 고분자량 폴리(옥시프로필렌)트리올 (코넥티커트주 댄버리 소재의 유니온 카바이드로부터 상표명 LHT-28로 시판) 및 히드록실 종결 폴리부타디엔 (아토켐으로부터 상표명 폴리 BD R45HT로 시판)이 있다. 적합한 비반응성 가요화제의 다른 예로는 프탈레이트 에스테르, 아디페이트 에스테르, 및 메틸 리놀레에이트가 있다.

접착제 조성물은 또한 임의로 틱소트로픽제를 포함할 수 있다. 틱소트로픽제를 사용하여 분말형이며 경화중 액체 에폭시 수지로부터 분리되는 것으로 밝혀진 경화제의 침강을 방지한다. 더욱 상세하게, 틱소트로픽제는 액체의 낮은 전단 점도를 증가시킴으로써 경화제가 침강하는 것을 방지한다. 상기 틱소트로픽제는 점토, 활석 및 바람직하게는 훈증 실리카와 같은, 상기 목적용으로 숙지되어 있는 미분 충전재를 포함할 수 있다. 틱소트로픽제의 양은 최종 생성물의 목적하는 틱소트로픽 특성을 생성시키는데 효과적인 양으로, 이들 자체의 중량하에서 페이스트 또는 필름이 분말화 되는 것을 방지하는 양이다. 접착제 조성물중 틱소트로픽제의 적합한 양은 단순한 실험으로 용이하게 결정한다. 틱소트로픽제의 적정한 농도를 측정하는데 필요한 실험의 범주는 당해 분야의 숙련가에게 이해될 수 있으며 과중하지 않은 것으로 인식되어야 한다. 일반적으로, 본 발명의 실시에 있어서 접착제 조성물중 틱소트로픽제를 전체 액체의 5중량%로 제한하는 것이 바람직하고, 전체 액체의 약 1 내지 5중량%의 농도 범위가 더욱 바람직하다. 접착제 조성물중 전체 액체를 구성하는 성분으로는 에폭시 수지 및 가요화제가 있다. 본 발명의 실시에 있어서 틱소트로픽제의 경우 바람직한 입자 크기는 약 0.01 내지 0.1㎛이다.

가요성 에폭시 접착제 조성물에 대한 다른 임의의 첨가제로는 충전재, UV 안정화제, 산화방지제, 및 가공 보조제가 있다. 사용되는 경우, 충전재의 양은 액체 접착제에 부드러운 페이스트상 점탄성을 부여하도록 조정하여야 하고, 충전재가 에폭시 수지와 가요화제를 포함하는 접착제중 전체 액체의 60용적%를 초과하지 않는 것이 바람직함을 명심해야 한다. 충전재가 접착제 중 전체 액체 용적의 50%를 초과하지 않는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 충전재와 경화제 입자 물질이 접착제 조성물내 공간에 대해 유사하게 경쟁하기 때문에 충전재의 입자 크기가 접착제 조성물을 제형화하는 데 있어서 고려되어야 한다. 이러한 전위적 과밀도 문제는 작은 입자가 더 큰 입자 사이의 틈에 맞추어 지도록 경화제 및 충전재에 대한 상이한 입자 크기를 선택함으로써 극복될 수 있다. 여하튼간에, 충전재가 미세하고 표준 325-메쉬의 체 크기에 맞도록, 직경 44㎛ 미만으로 측정될 때 최상의 접착제 조성물이 제공된다.

본 발명의 실시에 사용될 수 있는 가공 보조제로는 습윤제, 포밍방지제, 및 분산제가 있는데, 이들 모두는 공지되어 있으며 당해 분야에서 통상적으로 사용된다. 가공 보조제는 전체 접착제 조성물의 5 중량% 이하의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 접착제는 액체 성분(즉, 에폭시 수지와 가요화제)과 무수 성분(즉, 경화제, 틱소트로픽제, 및 충전재)을 무수 성분이 완전히 습화될 때까지 이들의 적합한 농도로 혼합하여 제형화한다. 바람직하게는, 무수 액체 성분을 성분중으로 예를들면, 3-롤밀을 사용하여 마쇄시킨다. 마쇄시킴으로써 수지와 경화제를 양호하게 블렌딩시켜 생성된 접착제의 조성이 균질하여 전체적으로 품질이 높은 접착제를 수득한다. 일단 무수 성분을 완전히 습화시킨 다음, 진공하에서 더 혼합하여 접착제 혼합물로부터 공기를 제거한다. 생성된 미경화 조성물을 수주간 실온에서 보관할 수 있다. 또한 35℃를 넘지 않는 온도에서 더 장기간 동안 보관할 수 있다.

본 조성물을 포함하는 혼합물을 접착제로 사용하고자 할 경우, 혼합물을 경화시켜야 한다. 먼저, 혼합물을 접착에 바람직한 방식으로 접착시키고자 하는 물질과 접하여 놓는다. 이후, 접착시키고자 하는 물질과 삽입된 혼합물을 둘다 승온 경화 온도로 가열함으로써 상기 혼합물을 경화시킨다. 최고 175℃의 경화 온도를 입자 전기 인가에 따라 사용할 수 있는데, 본 발명의 접착제 조성물은 약 100 내지 125℃ 범위의 온도에서 약 2시간내에 경화시킬 수 있도록 고안되어 있다. 최저 경화 온도는 제형시킴에 따라 변화되지만, 70℃이하에서는 상기 혼합물이 적정하게 경화되지 않는다. 경화제의 융점 및 분자량에 따라 경화 시간이 변화되는데, 본 발명의 접착제에 대한 경화 시간은 약 2시간을 초과하지 않는다. 대부분의 경우 경화 시간은 대략 30분 정도인 것으로 생각된다. 경화시, 본 발명의 접착제 조성물은 물질간에 강력하고, 가요성인 결합을 형성하여, 최저 -50℃의 유리 전이 온도, Tg로 강하되어도 가요성인 상태로 유지되며, 정확한

최저 Tg는 접착제의 조성에 따른다.

[실시예]

본 발명에 따르는 조성물을 하기 실시예 1 내지 5에 기술된 바와 같이 제조한다.

비교용으로, 실시예 6 내지 8은 본 발명의 범주외의 조성물의 예를 포함한다. 기준 Indentation Hardness of Rubber and Plastics by Means of a Murometer(ASTM D2240)으로 American Society for Test and Materials(ASTM)에 의해 명시된 바와 같이 존속가능한 접착제 조성물에 대해 쇼어-A 듀로메터 시험을 수행한다. 듀로메터 쇼어 A 판독치가 95 미만인 것은 상기 물질이 가요성임을 나타낸다. 최종 장력 신장율 및 랩 전단 강도에 대한 시험은 각각 ASTM D412 및 ASTM D1002에 명시된 바와 같이 수행한다.

실시예 1 내지 5의 표본은 먼저 에폭시 수지와 경화제를 혼합하고, 주조한 다음, 상기 혼합물을 120℃에서 30 내지 120분간 경화시켜 제조한다. 이들 결과를 하기 표 I에 요약하였으며, 이는 시험된 각각의 제형에 관한 3가지 기본 측정치, 즉 접착제 결합의 듀로메터 판독치, 최종 장력 신장율, 및 랩 전단 강도를 나타낸다. 제형 1 내지 5가 각각 실시예 1 내지 5에 기술되어 있으며, 각 제형에 사용되는 에폭시 수지의 양은 보고량의 ±5%로 변화시킨다. 이들 제형은 모두 양호한 가공 특성을 갖는다.

실시예 6 내지 8의 표본은 에폭시 수지와 경화제를 혼합하고, 주조한 다음 상기 혼합물을 경화시켜 제조하는데, 경화 결과가 하기 표 II에 보고되어 있다. 제형 6 내지 8이 각각 실시예 6 내지 8에 기술되어 있다. 이들 제형은 각각 이후 상세히 기술하는 바와 같이, 본 발명의 요구조건중 하나 이상을 만족시키지 못한다.

[표 1]

본 발명의 범주내의 시험 결과

제형[1]	듀로메터 쇼어 A	최종 장력 신장율,%	랩 전단 강도 (Alum/Alum), psi(kg/cm^2)
1	88	110	870(61.5)
2	45	90	120(8.43)
3	42	105	385(27.1)
4	36	110	190(13.4)
5	15	250	40(2.81)

[1]제형 1 내지 5의 조성의 경우, 각각 실시예 1 내지 5 참조.

[표 2]

본 발명의 범주외의 시험 결과

제형[2]	조성	경화 공정 결과
6	EPON 828 AH-122	100℃에서 경화 경질 접착제 (80D)
7	EPON 871 AH-122	120℃에서 경화 천천히 경화
8	Heloxy 67 안카민 2014FG	경화제 분리

[2]제형 6 내지 8의 조성의 경우, 각각 실시예 6 내지 8 참조.

본 발명의 실시에 유용한 조성물의 예는 다음과 같다:

[실시예 1]

본 발명에 따르며 표 Ⅰ의 제형 1에 대응하는 바람직한 조성물은 다음과 같이 조제한다:

물질	중량부
Heloxy 67 (에폭시)	100
Ajicure AH-122(경화제)	100

헬록시 67은 에폭시 당량이 약 130인 저분자량 디에폭사이드 수지이다. 헬록시 67의 가요성은 이의 테트라메틸렌 잔기 및 에테르기로부터 유래한다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 경화시, 상기 제형은 듀로메터 쇼어 A 판독치가 88로 듀로메터 쇼어 A 판독치 90 미만의 요구조건을 만족시키는 가요성 에폭시 접착제를 제공한다.

[실시예 2]

본 발명에 따르며 표 Ⅰ의 제형 2에 대응하는 바람직한 조성물은 다음과 같이 조제한다:

물질	중량부
Heloxy 67 (에폭시)	50
Heloxy 84 (에폭시)	50
Ajicure AH-122(경화제)	60

헬록시 67은 에폭시 당량이 약 130인 저분자량 디에폭사이드 수지이다. 헬록시 84는 에폭시 당량이 650인 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지이다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 상기 제형은 저분자량 디에폭사이드 수지와 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가 가요성 에폭시 화합물의 제형으로 혼합될 수 있음을 설명한다. 본 제형에 대한 듀로메터 쇼어 A 판독치는 45로, 이는 제형중에 헬록시 84를 첨가함으로써 실시예 1에서와 같이 헬록시 67만으로 이루어진 것에 대한 것보다 가요성이 증가되었음을 나타낸다. 그러나, 상기 제형의 랩 전단 강도 및 신장율은 실시예 1로부터 감소된다. 신장율이 감소되면 헬록시 84가 고도로 가교결합된 구조로 될 수 있도록 하며, 이는 그러한 트리에폭사이드의 전형적인 특징이다. 요컨대, 실시예 1과 2의 비교로 본 발명의 제형이 특이적 물성을 제공하도록 조정될 수 있는 것으로 입증된다.

[실시예 3]

본 발명에 따르면 표Ⅰ의 제형 3에 대응하는 바람직한 조성물은 다음과 같이 조제한다:

물질	중량부
Heloxy 67 (에폭시)	50
DER 736 (에폭시)	50

Ajicure AH-122(경화제) 85

헬록시 67은 에폭시 당량이 약 130인 저분자량 디에폭사이드 수지이다. DER 736은 에폭시 당량이 약 320인 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지이다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 실시예 2와 마찬가지로, 상기 제형은 저분자량 디에폭사이드 수지와 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가 가요성 에폭시 화합물의 제형으로 혼합될 수 있음을 설명한다. 본 제형에 대한 듀로메터 쇼어 A 판독치는 42로, 이는 제형중에 DER 736을 첨가함으로써 실시예 1에서와 같이 헬록시 67만으로 이루어진 것에 대한 것보다 가요성이 증가되었음을 나타낸다. 또한, 실시예 2 중의 헬록시 84 보다 DER 736을 첨가함으로써 선행 실시예에서의 헬록시 84와 비교하여 DER 736의 가교 결합 정도가 더 낮을 것으로 생각되는, 실시예에서 관측되는 신장율 및 랩 전단 강도에서 떨어진다. 또한, 본 실시예는 본 발명의 여러가지 양태를 사용하여 수행할 수 있는 조정을 입증한다.

[실시예 4]

본 발명에 따르면 표 I 의 제형 4에 대응하는 바람직한 조성물은 다음과 같이 조제한다:

물질	중량부
DER 736 (에폭시)	100
Ajicure AH-122(경화제)	71

DER 736은 에폭시 당량이 약 320인 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지이다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 상기 제형은 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가 본 발명의 실시에 단독으로 성공적으로 사용될 수 있음을 설명한다. 상기 제형에 대한 듀로메터 쇼어 A 판독치는 36이다.

[실시예 5]

본 발명에 따르면 표 I 의 제형 5에 대응하는 바람직한 조성물은 다음과 같이 조제한다:

물질	중량부
DER 732 (에폭시)	100
Ajicure AH-122(경화제)	42

DER 732는 에폭시 당량이 약 190인 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지이다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 제형 4와 유사하게, 상기 제형은 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가 본 발명의 실시에 단독으로 성공적으로 사용될 수 있음을 설명한다.

상기 제형에 대한 듀로메터 쇼어 A 판독치는 15이고, 랩 전단 강도는 실시예 4와 비교하여 40 psi로 떨어진다. 따라서, 에폭시 당량이 실시예 4로부터의 DER 736의 60%에 불과한, DER 732만을 사용할 경우, 최소의 랩 전단 강도를 갖는 고도로 가요성인 접착제가 생성된다. 재작업가능한 접착제의 경우 랩 전단 강도가 낮은 것이 바람직하다: 예를들면, 재작업가능한 접착제로 접착되는 전자 성분은 성분 또는 PWB를 손상시키지 않고 제거할 수 있다.

본 발명의 범주외의 실시예는 다음과 같다:

[실시예 6]

표 II의 제형 6에 대응하는 다음 조성물은 경질 에폭시 수지를 사용함으로써 본 발명의 범주외에 있다:

물질	중량부
EPON 828 (에폭시)	100
Ajicure AH-122(경화제)	71

Epon 828은 에폭시 당량이 약 185 내지 192이고, 텍사스주 휴스톤 소재의 쉘 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수할 수 있다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다. 제형 6은 듀로메터 쇼어 D 판독치가 80인데, 이는 매우 경질인 플라스틱의 대표적인 경우이다. 또한, 쇼어 D 45는 쇼어 A 스케일에 있어서 약 90이므로, 쇼어 D 80은 듀로메터 쇼어 A로 95 보다 훨씬 더 큰 수치이다. 따라서, 상기 제형은 에폭시 경화제 애지큐어 AH-122로 경화시킬 수 있지만, 실온 안정성 가요성 에폭시 접착제를 생산하는데 있어서 주요 수지 성분으로서 경지 수지 Epon 828이 제공될 수 없음을 설명한다.

[실시예 7]

표 II의 제형 7에 대응하는 다음 조성물은 본 발명의 범주외에 있다:

물질	중량부
EPON 871 (에폭시)	100
Ajicure AH-122(경화제)	31

Epon 871은 에폭시 당량이 약 430이고, 쉘 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수할 수 있는 지방족 폴리에폭사이드 (특히, 리놀렌산 이량체의 디글리시딜 에스테르)이다. 애지큐어 AH-122는 활성 수소 당량이 134인 디히드라지드 에폭시 경화제이다.

제형 7은 전체적으로 2시간 이상 동안 허용되지 않는 느린 속도로 경화된다. 또한, 상기 수지 및 경화제는 경화 온도에서 용이하게 용해되지 않는다. 따라서, 상기 제형은 Epon 871이 본 발명의 요구 조건을 만

족시키지 못함을 설명한다.

[실시예 8]

표 II의 제형 8에 대응하는 다음 조성물은 에폭시 수지와 비상용성인 잠재성 경화제를 사용함으로써 본 발명의 범주외에 있다:

물질	중량부
Heloxy 67 (에폭시)	100
Ancamine 2014FG(경화제)	38.5

헬록시 67은 에폭시 당량이 약 130인 저분자량 디에폭사이드 수지이다. 안카민 2014FG는 수소 당량이 52인 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 입수가능한 개질된 폴라아민 경화제이다. 상기 제형은 적절하게 경화시킬 수 없으며, 따라서 응집이 일어나 경화제가 조성물로부터 분리된다. 따라서, 상기 제형은 비-디히드라지드 경화제인 안카민 2014FG가 본 발명의 실시에 있어서 헬록시 67에 대한 경화제로서 적합하게 사용될 수 없음을 설명한다. 더욱 일반적으로, 상기 제형은 가요성 에폭시 접착제를 생산하는데 있어서 가요성 에폭시 수지와 합할 잠재성 경화제의 선택이 성분의 비상용성 및 분리에 대한 문제점을 피하는데 있어서 중요함을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 경화된 접착제는 광범위한 온도에서 가요성이며 열적 미스매치를 경험하게 되는 상이한 물질을 효과적으로 접착시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 미경화 접착제는 3개월 이상 측정되는 기간 동안 실온에서 레올로지상 안정하다. 이들 품질에 의하여, 본 발명의 접착제는 자동차, 이동주택차, 항공기, 선박 및 조립식 주택과 같은 제품의 제조를 포함한, 상이한 물질을 자동 접착시키는데 요구되는 수많은 산업 용도에 성공적으로 사용할 수 있다.

따라서, 미경화 상태로 실온에서 보관가능한 가요성 에폭시 접착제를 제조하기 위한 조성물 및 방법이 개시되어 있다. 명확한 특성을 다양하게 변화 및 변형시킬 수 있으며, 그러한 모든 변화 및 변형이 첨부되는 특허 청구의 범위에 의해 정의되는 바와 같은, 본 발명의 범주내에 속하는 것으로 인식됨이 당해 분야의 숙련가에게는 용이하게 인지될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 화학양론적 양의 디에틸렌 트리아민으로 경화시 듀로메터 쇼어 D의 판독치가 45를 초과하지 않는 경도를 갖는 폴리에폭사이드 수지 1종 이상; 및 (b) 실질적인 화학양론적 양의 잠재성 에폭시 수지 경화제 1종 이상으로 이루어진 배합물을 포함하며, 상기 배합물은 실온에서 레올로지상 안정하고 약 100℃ 내지 125℃ 범위의 온도에서 2시간 이내에 경화되며 경화시 듀로메터 쇼어 A 수치가 95 미만임을 특징으로 하는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에폭사이드 수지 1종 이상이 디에폭사이드 수지, 트리에폭사이드 수지, 및 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 디에폭사이드 수지가 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르, 및 시클로헥산 디메탄올의 디글리시딜 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 수지가가 폴리옥시프로필렌 디올의 디에폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 잠재성 에폭시 수지 경화제가 지방족 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 이코산디오산 디히드라지드, 7,11-옥타데카디엔-1,18-디카르복실산 디히드라지드, 및 발린 디히드라지드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 지방족 디히드라지드 및 상기 아디프산 디히드라지드가 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸 우레아를 갖는 촉진제를 추가로 포함하는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 5

제1항에 있어서, 비스페놀 A 2몰과 리놀렌산 이량체 1몰과의 부가물, 카르다놀의 삼작용성 노볼락 에폭시 및 카르다놀의 이작용성 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 반가요성 에폭시 수지 1종 이상을 추가로 포함하는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 6

제1항에 있어서, (a) 반응성 가요화제 및 비반응성 가요화제로 이루어진 군으로부터 선택되며, 가요성 에폭시 접착제가 폴리에폭사이드 수지 1종 이상 및 상기 가요화제를 포함하는 액체 성분을 가지며, 상기 액체 성분의 약 50 중량% 이하로 존재하는 가요화제; (b) 상기 액체 성분의 약 60 용량% 이하의 양을 존재하는 충전재; 및 (c) 상기 액체 성분의 약 5 중량% 이하의 양으로 존재하는 틱소트로픽제로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분 1종 이상을 추가로 포함하는 가요성 에폭시 접착제.

청구항 7

제1항에 있어서, (a) 폴리옥시프로필렌 글리콜의 디글리시딜 에테르, 지방족 폴리올의 폴리글리시딜에테르, 폴리옥시프로필렌 디올의 디에폭사이드, 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 디글리시딜 에테르, 및 시클로헥산 디메탄올의 디글리시딜 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 가요성 에폭시 수지 1종 이상을 약 60 내지 100 중량%, 및 비스페놀 A 2몰과 리놀렌산 이량체의 디글리시딜 에스테르 1몰과의 부가물, 카르다놀의 삼작용성 노볼락 에폭시, 및 카르다놀의 이작용성 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 반가요성 에폭시 수지 1종 이상을 약 40 중량% 이하를 포함하는 에폭시 수지; (b) 상기 에폭시 수지와 결합하여 전체 액체 성분을 형성하는, 전체 액체 성분의 0 내지 약 50 중량% 범위인 비반응성 가요화제 1종 이상; (c) 실질적인 화학양론적 양의 지방족 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 이코산 디오산 디히드라지드, 7,11-옥타데카디엔-1,18-디카르복실산 디히드라지드, 및 발린 디히드라지드로 이루어진 군으로부터 선택되며 상기 아디프산 디히드라지드는 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸 우레아를 갖는 촉진제를 추가로 포함하는 잠재성 에폭시 수지 경화제 1종 이상; (d) 상기 전체 성분의 약 1 내지 5 중량% 범위의 틱소트로픽제 1종 이상; (e) 상기 전체 액체 성분의 0 내지 약 50 용적% 범위의 충전재; 및 (f) 상기 가요성 에폭시 접착제의 0 내지 약 5중량% 범위의 가공 보조제로 이루어진 배합물을 포함하며, 상기 배합물은 실온에서 레올로지상 안정하고 약 100℃ 내지 125℃ 범위의 온도에서 2시간 이내로 경화되어 가요성 에폭시 접착제를 형성할 수 있으며, 가요성 에폭시 접착제의 듀로메터 쇼어 A 수치는 95 미만인, 가요성 에폭시 접착제.

청구항 8

(a)(1) 화학양론적 양의 디에틸렌 트리아민으로 경화시 듀로메터 쇼어 D의 판독치가 45를 초과하지 않는 경도를 갖는 가요성 폴리에폭사이드 수지 1종 이상, 및 임의로, 가요화제, 및 비스페놀 A 2몰과 리놀렌산 이량체 1몰과의 부가물, 카르다놀의 삼작용성 노볼락 에폭시, 및 카르다놀의 이작용성 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택되는 반가요성 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분 1종 이상을 포함하는 액체 성분; 및 (2) 실질적인 화학양론적 양의 잠재성 에폭시 수지 경화제 1종 이상, 및 임의로, 충전재 및 틱소트로픽제로 이루어진 군으로부터 선택된 성분 1종 이상을 포함하는 고체 성분을 혼합하여 실온에서 레올로지상 안정한, 완전히 습화된 매스를 형성시키는 단계, 및 (b) 상기 완전히 습화된 매스를 약 100℃ 내지 175℃ 범위의 온도에서 2시간 이하 동안 반응시켜 듀로메터 쇼어 A가 95 미만인 경화된 가요성 에폭시 접착제를 형성시키는 단계를 포함하는, 제1항의 가요성 에폭시 접착제를 제조하는 방법.