

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0076680
(43) 공개일자 2020년06월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/32 (2006.01) C08F 255/02 (2006.01)
C08F 291/02 (2006.01) C09J 135/04 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 222/32 (2013.01)
C08F 222/327 (2020.02)
- (21) 출원번호 10-2020-7010799
(22) 출원일자(국제) 2018년10월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년04월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/079498
(87) 국제공개번호 WO 2019/081762
국제공개일자 2019년05월02일
- (30) 우선권주장
1717708.0 2017년10월27일 영국(GB)
- (71) 출원인
헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자
반즈, 로리 비.
아일랜드 코. 더블린 비치파크 루킨 87
헤르시, 레이철
아일랜드 코. 더블린 래프터스 로드 드럼너 106
번스, 배리 엔.
아일랜드 코. 더블린 처치뷰 로드 킬리니 138
- (74) 대리인
양영준, 윤중복

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 시아노아크릴레이트 조성물**(57) 요약**

본 발명은 (a) 베타-알콕시 시아노아크릴레이트 성분, (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분; (c) 고무 강인화 성분; (d) 표면 개질된 성분; 및 (e) 접착 촉진제를 포함하는 시아노아크릴레이트-함유 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물의 경화 생성물은 시아노아크릴레이트-함유 조성물에서 전형적으로 나타나는 악취 없이 개선된 강인성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08F 255/02 (2013.01)

C08F 291/02 (2013.01)

C09J 135/04 (2013.01)

C09J 4/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분;
 - (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분;
 - (c) 고무 강인화 성분;
 - (d) 표면 개질된 성분; 및
 - (e) 접착 촉진제
- 를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a) 및 시아노아크릴레이트 성분 (b)가 약 55 내지 약 85:약 5 내지 약 30의 중량비로 조성물 중에 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a) 및 시아노아크릴레이트 성분 (b)가 약 70:30의 중량비로 존재하고, 표면 개질된 성분 (d)가, 그 표면이 그의 최외 표면의 산화를 통해 개질된, 500 μ m 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자 형태의 폴리올레핀이고, 접착 촉진제 (e)가 인산 또는 이타콘산 무수물 중 적어도 하나인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분이 β -메톡시 에틸 시아노아크릴레이트, β -에톡시 에틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 강인화 성분이 (a) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 자리를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물, (b) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원중합체, (c) 비닐리텐 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체, (d) 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, (e) 폴리에틸렌 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 강인화 성분이 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 자리를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물이고, 여기서 반응 생성물이 이형제, 향산화제, 스테아르산 및 폴리에틸렌 글리콜 에테르 왁스를 갖지 않는 것인 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 텍스토르프, 겔화제, 증점제, 가속화제 및 내충격성 부여제 중 하나 이상을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 가속화제가 칼릭사렌, 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 시클로텍스트린, 크라운 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 수소함유 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 9

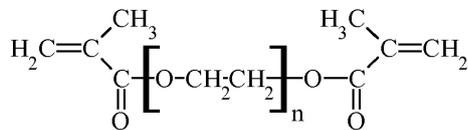
제8항에 있어서, 칼릭사렌이 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌인 조성물.

청구항 10

제8항에 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, asym-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, asym-디벤조-22-크라운-6, 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-산소-20-크라운-7 및 이들의 조합으로 이루어진 군 내의 구성원으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트가 하기 구조 내에 있는 것인 조성물:



여기서, n은 3 초과이다.

청구항 12

제7항에 있어서, 내충격성 부여제가 시트르산인 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a) 및 시아노아크릴레이트 성분 (b)가 약 55 내지 약 75: 약 20 내지 약 35 범위의 중량비로 조성물 중에 존재하는 것인 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a)가 약 55 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 존재하고, 시아노아크릴레이트 성분이 약 7 중량% 내지 약 27 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a) 및 시아노아크릴레이트 성분 (b)가 약 70:30 범위의 중량비로 조성물 중에 존재하는 것인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 안정화 양의 산성 안정화제 및 자유 라디칼 억제제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 반응 생성물.

청구항 18

기관들 중 적어도 하나에, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물을 적용하는 단계, 및

조성물이 고착되는 것을 가능하게 하기에 충분한 시간 동안 기관들을 함께 정합시키는 단계

를 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법.

청구항 19

부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분 중에 용해된 고무 강인화 성분을 제공하는 단계, 및

이를 β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분, 표면 개질된 성분; 및 접착 촉진제의 혼합과 조합하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 시아노아크릴레이트 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (a) 메타-알콕시 시아노아크릴레이트 성분, (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분; (c) 고무 강인화 성분; (d) 표면 개질된 성분; 및 (e) 접착 촉진제를 포함하는 시아노아크릴레이트-함유 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물의 경화 생성물은 시아노아크릴레이트-함유 조성물에서 전형적으로 나타나는 악취 없이 개선된 강인성을 나타낸다.

배경 기술

[0002] 시아노아크릴레이트 접착제 조성물은 널리 공지되어 있고, 폭넓게 다양한 용도를 가지며 빠르게 경화되는 순간 접착제로서 폭넓게 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)] 참조. 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)] 참조.

[0003] 미국 특허 번호 4,440,910 (O'Connor)은, 성질이 엘라스토머, 즉, 고무질인 강인화 첨가제로서의 특정 유기 중합체의 사용을 통해 고무 강인화된 시아노아크릴레이트 조성물을 개척하였다. 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 이를 청구한다. 엘라스토머 중합체는 저급 알켄 단량체 및 (i) 아크릴산 에스테르, (ii) 메타크릴산 에스테르 또는 (iii) 비닐 아세테이트의 엘라스토머 공중합체로부터 선택된다. 보다 구체적으로, '910 특허는, 시아노아크릴레이트에 대한 강인화 첨가제로서, 아크릴 고무; 폴리에스테르 우레탄; 에틸렌-비닐 아세테이트; 플루오린화된 고무; 이소프렌-아크릴로니트릴 중합체; 클로로술폰화된 폴리에틸렌; 및 폴리비닐 아세테이트의 단독중합체가 특히 유용한 것으로 나타났음을 언급한다.

[0004] 엘라스토머 중합체는 '910 특허에서 아크릴산의 알킬 에스테르의 단독중합체; 또 다른 중합가능 단량체, 예컨대 저급 알켄과, 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체; 및 아크릴산의 알킬 또는 알콕시 에스테르의 공중합체로서 기재되어 있다. 아크릴의 알킬 및 알콕시 에스테르와 공중합될 수 있는 다른 불포화 단량체는 디엔, 반응성 할로젠-함유 불포화 화합물 및 다른 아크릴 단량체, 예컨대 아크릴아미드를 포함한다.

[0005] 종래의 상업적인 에틸 시아노아크릴레이트 조성물은, 일부 최종 사용자를 불쾌하게 하는 악취를 갖는다. β -메톡시 에틸 시아노아크릴레이트는 이러한 악취를 갖지 않는 것으로 공지되어 있다. 에틸 시아노아크릴레이트 조성물은 또한 경화시 백화(blooming)를 나타내는 것으로 공지되어 있고, 이는 β -메톡시 에틸 시아노아크릴레이트에서는 존재하지 않는 경향이 있다.

[0006] 오늘날, 시장에서 상업적으로 입수가능한 강인화된 저악취/저백화 시아노아크릴레이트 생성물은 존재하지 않는다. 상업적으로 입수가능한 강인화된 시아노아크릴레이트 생성물은 지배적으로 에틸 시아노아크릴레이트 단량체를 기재로 하고 (1) 일부 최종 사용자를 불쾌하게 하는 악취 및/또는 (2) 경화시 때때로 백화를 나타낸다.

[0007] 상업적으로 입수가능한 시아노아크릴레이트 생성물은 종종 에틸렌:메틸 메타크릴레이트 삼원공중합체로 강인화된다. 이 중합체는 β -메톡시 에틸 시아노아크릴레이트를 함유하는 시아노아크릴레이트 조성물에 강인성을 거의 제공하지 않고, 이에 대한 한가지 이유는 중합체가 β -메톡시 에틸 시아노아크릴레이트에서 부족한 용해도를 나타낸다는 것일 수 있다.

[0008] β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 조성물의 강인성을 향상시키기 위한 최신 기술 및 현재까지의 노력에도 불구하고

하고, 이러한 시아노아크릴레이트 조성물의 경화된 반응 생성물에 강인성을 제공하고, 그러면서 종종 시아노아크릴레이트 조성물과 관련되는 악취 및/또는 백화를 최소화하는 것에 대한, 오랫동안 느껴진, 아직 충족되지 않은 필요성이 남아있다. 현재까지.

발명의 내용

요약

따라서, (a) β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분, (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분; (c) 고무 강인화 성분; (d) 표면 개질된 성분; 및 (e) 접착 촉진제를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물이 제공된다.

β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분의 포함은, 시아노아크릴레이트 조성물에서 통상적으로 나타나는 악취를 방출하지 않는 조성물에 대한 시아노아크릴레이트 베이스를 제공한다. 상기에 언급된 시아노아크릴레이트 성분은, β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분에 고무 강인화 성분을 도입시키는 비히클을 제공한다. 고무 강인화 성분은, 실시예에 나타난 바와 같이, 개선된 강인성을 제공한다. 고무 강인화 성분은 때때로 시아노아크릴레이트 조성물, 특히 베타-알콕시알킬 시아노아크릴레이트를 함유하는 시아노아크릴레이트 조성물에서 부족한 용해도를 나타내는 것으로 공지되어 있다. 그 결과, 이전 시도에서 나타난 강인성은 기껏해야 제한적이었다. 상기에 언급된 시아노아크릴레이트 성분은 이와 관련하여 도움이 된다.

본 발명은 또한, 기관들 중 적어도 하나에 상기에 기재된 바와 같은 조성물을 적용하고, 그 후 기관들을 함께 정합(mating)시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은 본 발명의 조성물의 반응 생성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은, 본 발명의 조성물의 제조 방법, 및 종종 시아노아크릴레이트 조성물과 관련되는 악취 뿐만 아니라 때때로 그의 경화 생성물에서 나타나는 백화를 최소화하면서, 시아노아크릴레이트 조성물의 경화된 반응 생성물에 개선된 강인성을 부여하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 하기 "상세한 설명"이라는 제목의 섹션을 읽음으로써 보다 충분히 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

상기에 언급된 바와 같이, 본 발명은 (a) β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분, (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분; (c) 고무 강인화 성분; (d) 표면 개질된 성분; 및 (e) 접착 촉진제를 포함하는 시아노아크릴레이트 조성물에 관한 것이다.

β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a)는 β-메톡시메틸 시아노아크릴레이트, β-메톡시에틸 시아노아크릴레이트, β-에톡시메틸 시아노아크릴레이트, β-에톡시에틸 시아노아크릴레이트 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 이들 β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 중 특히 바람직한 것은 β-메톡시에틸 시아노아크릴레이트이다.

β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a)는 약 40 중량% 내지 약 90 중량%, 예컨대 약 55 중량% 내지 약 85 중량% 범위 내의 양으로 조성물 중에 포함되어야 하고, 예를 들어 약 55 중량% 내지 약 80 중량%가 바람직하고, 약 55 중량% 내지 약 75 중량% 범위가 특히 바람직하고, 총 조성물의 약 60 중량%가 특히 적합하다.

시아노아크릴레이트 성분 (b)는 부틸 시아노아크릴레이트 (예컨대 n-부틸 시아노아크릴레이트), 옥틸 시아노아크릴레이트 (예컨대 n-옥틸 시아노아크릴레이트), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

시아노아크릴레이트 성분 (b)는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 적합하게는 약 7 중량% 내지 약 27 중량% 범위 내의 양으로 조성물 중에 포함되어야 한다. 약 10 중량% 내지 약 30 중량%가 사용될 수 있고, 약 20 중량% 내지 약 35 중량% 범위가 바람직하고, 총 조성물의 약 30 중량%가 특히 바람직하다.

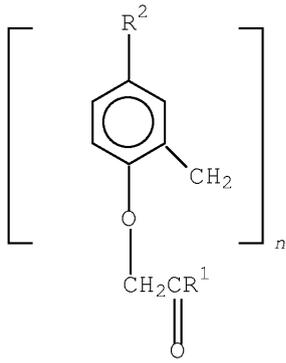
적합하게는, β-알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a) 및 시아노아크릴레이트 성분 (b)는 약 55 내지 약 85:약 5 내지 약 30의 중량비로 조성물 중에 존재한다.

고무 강인화 성분 (c)는 (i) 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 자리를 갖는 단량체의 조합의 반응

생성물, (ii) 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 이원중합체, (iii) 비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체, (iv) 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체, (v) 폴리에틸렌 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

- [0024] 바람직하게는, 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 카르복실산 경화 자리를 갖는 단량체의 조합의 반응 생성물 (c)(i)에서, 반응 생성물이 이형제, 향산화제, 스테아르산 및 폴리에틸렌 글리콜 에테르 왁스를 실질적으로 갖지 않는 경우, β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트가 사용을 위해 선택된다. 듀폰(DuPont)은 이러한 반응 생성물을 상표명 VAMAC VCS 5500으로 공급한다.
- [0025] 고무 강인화 성분 (c)는 약 3 중량% 내지 약 20 중량% 범위 내의 양으로 조성물 중에 포함되어야 하고, 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 범위가 바람직하고, 총 조성물의 약 8 중량%가 특히 바람직하다.
- [0026] 특히 중요한 첨가제는 많은 형태를 가질 수 있는 표면 개질된 성분이다. 예를 들어, 미국 특허 번호 8,609,780 (Misiak) 참조. 예를 들어, 인헨스/플루오로-시일, 리미티드(Inhance/Fluoro-Seal, Ltd.)의 표면-개질 기술은, 반응성 기체 분위기가 입자/섬유/플라스틱/필름 또는 직물의 최외 분자 층을 개질시키는 제어된 산화 방법이다. 처리는 분자 백본 및/또는 측쇄가 반응하게 하여, 히드록실 및 카르복실레이트와 같은, 표면 상의 극성 관능기의 형성을 제공한다.
- [0027] 인헨스의 웹사이트에 따르면, 이들 산소-함유 화학 관능기는 처리된 입자가 높은 표면 에너지를 갖게 한다. 이는 또한, 처리된 입자가 극성 중합체, 예컨대 폴리올 중에서 용이하게 습윤화되고 분산됨을 의미한다. 표면 개질은 또한 입자 (또는 섬유)와 매트릭스 수지 사이의 보다 강한 접합을 제공한다. 향상된 접착은 표면 관능기 및 수소와의 화학 접합의 결과이다. www.inhanceproducts.com/technology.html, Aug. 10, 2006 참조.
- [0028] 인헨스로부터의 상업적으로 입수가 가능한 표면 개질된 폴리올레핀은 인헨스® UH-1000 및 HD-1000 시리즈 입자로서 기재된 패밀리 of 것들을 포함한다. 이 패밀리의 구체적 대표물은 UH-1045 (300 μm 의 평균 크기를 가짐), UH-1080 (125 μm 의 평균 크기를 가짐), UH-1200 (63 μm 의 평균 크기를 가짐), UH-1250 (53 μm 의 평균 크기를 가짐), UH-1500 (45 μm 의 평균 크기를 가짐), UH-1700 (38 μm 의 평균 크기를 가짐) 및 HD-1800 (18 μm 의 평균 크기를 가짐)로서 표기되는 것들을 포함한다.
- [0029] 인헨스® UH-1000 시리즈 입자는, 버진(virgin) UHMWPE 수지로부터 유래되고 하기 일반적 특성을 갖는 자유 유동 백색 입자 또는 분말이다:
- [0030] 표면 에너지: 55+ dynes/cm (수 습윤성)
- [0031] 비중: 0.93-0.94
- [0032] 벌크 밀도: 20-31 lb./ft³ (0.32-0.50 g/cc)
- [0033] 분자량: 3,000,000-5,000,000
- [0034] 인헨스® UH-1000 시리즈 입자는 우수한 내마모성, 감소된 마찰 계수, 향상된 파쇄 일(work of fracture) 및 개선된 습기 배리어를 갖는 복합체를 제공하는 것으로 보고되어 있다.
- [0035] 또 다른 특히 중요한 첨가제는 접착 촉진제, 예컨대 인산 및 수화물, 예컨대 이타콘산 무수물이다.
- [0036] 적합하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분 (a)는 약 55 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 존재하고, 시아노아크릴레이트 성분은 약 7 중량% 내지 약 27 중량%의 양으로 존재한다.
- [0037] 시아노아크릴레이트 성분 (b)는 β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 (a)와 약 30:70의 중량비로 존재할 수 있다.
- [0038] 가속화제, 예컨대 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌, 실라크라운, 크라운 에테르, 시클로텍스트린, 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 수소함유 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택된 임의의 하나 이상이 또한 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물 중에 포함될 수 있다.
- [0039] 칼릭사렌 및 옥사칼릭사렌 중, 많은 것들이 공지되어 있고, 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 참조하고, 이들 각각의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0040] 예를 들어, 칼릭사렌에 대하여, 하기 구조 내의 것들이 본원에서 유용하다:



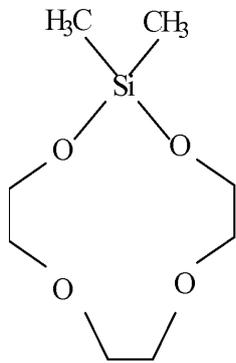
[0041]

[0042] 여기서, R¹은 알킬, 알콕시, 치환된 알킬 또는 치환된 알콕시이고; R²는 H 또는 알킬이고; n은 4, 6 또는 8이다.

[0043] 하나의 특히 바람직한 칼릭사렌은 테트라부틸 테트라[2-에톡시-2-옥소에톡시]칼릭스-4-아렌이다.

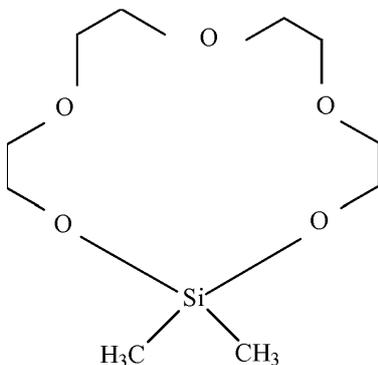
[0044] 크라운 에테르의 호스트는 공지되어 있다. 예를 들어, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6, 벤조-15-크라운-5-디벤조-24-크라운-8, 디벤조-30-크라운-10, 트리벤조-18-크라운-6, asym-디벤조-22-크라운-6, 디벤조-14-크라운-4, 디시클로헥실-18-크라운-6, 디시클로헥실-24-크라운-8, 시클로헥실-12-크라운-4, 1,2-데칼릴-15-크라운-5, 1,2-나프토-15-크라운-5, 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, 1,2-메틸-벤조-18-크라운-6, 1,2-메틸벤조-5, 6-메틸벤조-18-크라운-6, 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, asym-디벤조-22-크라운-6 및 1,2-벤조-1,4-벤조-5-산소-20-크라운-7 중 임의의 하나 이상이 사용될 수 있다. 미국 특허 번호 4,837,260 (Sato)을 참조하고, 이것의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다. 실라크라운 중, 또한 많은 것들이 공지되어 있고, 문헌에 보고되어 있다.

[0045] 본 발명의 조성물에서 유용한 실라크라운 화합물의 구체적 예는 하기 화합물을 포함한다:



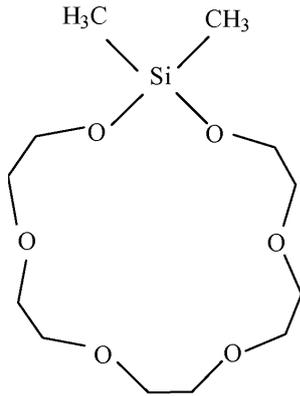
[0046]

[0047] 디메틸실라-11-크라운-4;



[0048]

[0049] 디메틸실라-14-크라운-5;



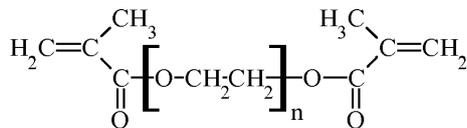
[0050]

[0051] 및 디메틸실라-17-크라운-6.

[0052] 예를 들어 미국 특허 번호 4,906,317 (Liu)을 참조하고, 이것의 개시내용은 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0053] 많은 시클로덱스트린이 본 발명과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 시아노아크릴레이트에서 적어도 부분적으로 가용성인 α , β 또는 γ -시클로덱스트린의 히드록실 기 유도체로서, 그의 개시내용이 명백히 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 번호 5,312,864 (Wenz)에서 기재되고 청구된 것들이 제1 가속화제 성분으로서 본원에서 사용될 수 있는 적절한 선택일 것이다.

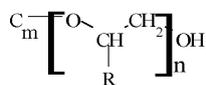
[0054] 예를 들어, 본원에서 사용에 적합한 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트는 하기 구조 내의 것들을 포함한다:



[0055]

[0056] 여기서, n은 3 초과, 예컨대 3 내지 12의 범위 내이고, n이 9인 것이 특히 바람직하다. 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 포함하고, 여기서 숫자 (예를 들어, 400)는, 그램/몰 (즉, 400 g/mol)로서 나타내어지는, 2개의 메타크릴레이트기를 제외한, 분자의 글리콜 부분의 평균 분자량을 나타낸다. 특히 바람직한 PEG DMA는 PEG 400 DMA이다.

[0057] 또한, 에톡실화된 수소함유 화합물 (또는 사용될 수 있는 에톡실화된 지방 알콜) 중, 적절한 것들은 하기 구조 내의 것들로부터 선택될 수 있다:



[0058]

[0059] 여기서, C_m은 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐 사슬일 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 C₁₋₆ 알킬일 수 있다.

[0060] 사용시, 가속화제는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량% 범위 내의 양으로 조성물 중에 포함되어야 하고, 약 0.1 내지 약 0.5 중량% 범위가 바람직하고, 총 조성물의 약 0.4 중량%가 특히 바람직하다.

[0061] 안정화제 패키지 또한 통상적으로 시아노아크릴레이트 조성물에서 나타난다. 안정화제 패키지는 하나 이상의 자유 라디칼 안정화제 및 음이온성 안정화제를 포함할 수 있고, 이들의 각각의 정체 및 양은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 5,530,037 및 6,607,632를 참고하고, 이들 각각의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0062] 다른 첨가제, 예컨대 특정 산성 물질 (예컨대 시트르산), 틱소트로피(thixotropy) 또는 겔화제, 증점제, 염료,

및 이들의 조합이 본 발명의 시아노아크릴레이트 조성물 중에 포함될 수 있다.

[0063] 가속화제 및 이들 첨가제 중, 하기 표에 열거된 것들이, 특히 언급된 양에서, 바람직한 예이다.

구성성분	광범위한 범위	바람직한 범위
크라운 에테르	0.1-0.5 %	0.1-0.2 %
시트르산	50-100 ppm	100 ppm
실리카	0-10 %	5-6 %

[0064]

[0065] 추가로, 시아노아크릴레이트 성분은, $H_2C=C(CN)-COOR$ (여기서 R은 C_{1-15} 알킬, 알콕시알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아르알킬, 아릴, 알릴 및 할로알킬 기로부터 선택됨)로 표시되는 것들과 같은, 많은 치환체와 함께 선택될 수 있는 추가의 시아노아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 시아노아크릴레이트 단량체는 메틸 시아노아크릴레이트, 에틸-2-시아노아크릴레이트, 프로필 시아노아크릴레이트, 알릴 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0066] 본 발명의 또 다른 측면에서는, 기관들 중 적어도 하나에 상기에 기재된 조성물을 적용하고, 그 후 접착제가 고착되는 것을 가능하게 하기에 충분한 시간 동안 기관들을 함께 정합시키는 것을 포함하는, 2개의 기관을 함께 접합시키는 방법이 제공된다.

[0067] 본 발명의 또한 또 다른 측면에서는, 상기에 기재된 조성물의 반응 생성물이 제공된다.

[0068] 본 발명의 또한 또 다른 측면에서는, 상기에 기재된 조성물의 제조 방법이 제공된다. 방법은 (a) β -알콕시알킬 시아노아크릴레이트 성분을 제공하고, 이를 (b) 부틸 시아노아크릴레이트, 옥틸 시아노아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 시아노아크릴레이트 성분; (c) 고무 강인화 성분 (여기서, 바람직하게는 고무 강인화 성분은 최대 약 20 중량%의 양으로 시아노아크릴레이트 성분 중에 용해됨); (d) 표면 개질된 성분; 및 (e) 접착 촉진제의 혼합과 조합하는 것을 포함한다.

[0069] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 설명할 것이다.

[0070] **실시예**

[0071] 하기 표 A에 기재된 바와 같은 중량 백분율의 구성성분으로부터 샘플 A를 제조하였다. 샘플 A는 n-부틸 시아노아크릴레이트를 함유하였다.

[0072] **표 A**

β -메톡시에틸 시아노아크릴레이트	59.36
n-부틸 시아노아크릴레이트	25.44
이타콘산 무수물	1.25
인산	0.25
MMBP	0.05
이산화황	0.70
메탄 술폰산	1.20
크라운 에테르	0.25
VAMAC MR	10.00
실리카	1.00
인헨스® 마이크로입자 UH-1045	0.50

[0073]

[0074] 동일한 방식으로 샘플 B-D를 제조하였고, 이는 하기 표 B에 기재되어 있다. 샘플 B-D는 옥틸 시아노아크릴레이트를 함유하였다.

[0075] 표 B

	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
β-메톡시에틸 시아노아크릴레이트	76.32	67.84	59.36
n-부틸 시아노아크릴레이트	8.48	16.96	25.44
이타콘산 무수물	1.25	1.25	1.25
인산	0.25	0.25	0.25
MMBP	0.05	0.05	0.05
이산화황	0.70	0.70	0.70
메탄 술폰산	1.20	1.20	1.20
클라운 에테르	0.25	0.25	0.25
VAMAC MR	10.00	10.00	10.00
실리카	1.00	1.00	1.00
인헨스® 마이크로입자 UH-1250	0.50	0.50	0.50

[0076]

[0077] 샘플 A-D 각각에 MMBP를 자유 라디칼 안정화제로서 0.05 중량 퍼센트의 양으로 첨가하였다. MMBP는 2,2-메틸렌 비스-(4-메틸-6-tert-부틸페놀)이다.

[0078] 이어서, 샘플을, T 박리 강도 성능 (N/mm 단위로 측정됨)에 대하여 일 단위로 기재된 기간에 걸쳐 실온 및/또는 80°C의 온도에서 연강(mild steel) 기판 및 알루미늄 기판 상에서 평가하였다. 결과를 하기 표 C 및 D에 기재 하였다.

[0079] 표 C

시간 (일)	실온		80°C (RT에서 견인됨)	
	연강	알루미늄	연강	알루미늄
1	4.93	2.44	6.97	4.59
2	4.80	2.13	6.80	4.69
5	5.45	1.76	7.38	4.62
10	4.96	1.83	7.22	4.97
15	4.59	2.11	7.45	4.34
20	5.04	1.58	8.28	4.92
25	4.73	1.08	8.13	4.72
32	4.82	0.88	8.42	4.64

[0080]

[0081] 표 D

샘플	실온 (3 일)	
	연강	알루미늄
A	5.2	2.54
B	5.23	2.22
C	5.04	2.59

[0082]

[0083] 이들 결과는, 연강 기판 상에서의 실온 에이징(ageing)에 대한 데이터는 변화를 거의 또는 실질적으로 나타내지 않음을 나타내는 것으로 보인다. 다시 말해서 연강 기판 상에서 샘플은 연강 기판 상에서의 T 박리 성능의 유지를 나타낸다. 그러나, 알루미늄 기판 상에서의 실온 에이징에 대한 데이터는 성능 감소를 나타낸다. 부틸 시아노아크릴레이트를 갖는 샘플과 옥틸 시아노아크릴레이트를 갖는 것들 사이에는 실질적인 성능 차이가 보이지 않는다.

[0084] 시간에 따라 승온 조건에서, 샘플 A는 연강 기판 상에서는 시간에 따른 성능 증가를, 알루미늄 기판 상에서는 시간에 따른 성능 유지를 나타낸다.