



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월04일
(11) 등록번호 10-2830808
(24) 등록일자 2025년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) C08K 5/41 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
C08K 5/41 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7040848
(22) 출원일자(국제) 2020년11월17일
심사청구일자 2023년09월11일
(85) 번역문제출일자 2022년11월22일
(65) 공개번호 10-2023-0107475
(43) 공개일자 2023년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/042819
(87) 국제공개번호 WO 2022/107210
국제공개일자 2022년05월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180042434 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
1고
(72) 발명자
다나카, 도루
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
9반 2고 쇼와덴코머티리얼즈 가부시끼가이샤 내
가와모리, 다카시
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
9반 2고 쇼와덴코머티리얼즈 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 오현식

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **접착제 세트, 및 접착제 및 그 제조 방법**

(57) 요약

접착제 세트가 개시된다. 당해 접착제 세트는, 탈착화제를 함유하는 주제와, 유기 보레인 착체를 함유하는 개시제를 구비한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 더 함유한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 더 함유한다.

(52) CPC특허분류

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 2203/318 (2020.08)

C09J 2203/326 (2020.08)

(72) 발명자

마츠나가, 마사히로

일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
9반 2고 쇼와덴코머티리얼즈 가부시끼가이샤 내

후지야스, 요스케

일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
9반 2고 쇼와덴코머티리얼즈 가부시끼가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌

US20200339713 A1*

KR101859891 B1

CN104204007 A

KR1020160125395 A

KR1020170073708 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

탈착화제를 함유하는 주제와,
 유기 보레인 착체를 함유하는 개시제를 구비하고,
 상기 주제 및 상기 개시제 중 적어도 일방이, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 더 함유하며,
 상기 주제 및 상기 개시제 중 적어도 일방이, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 더 함유하는, 접착제 세트.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 주제가, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 함유하는, 접착제 세트.

청구항 3

제1 피착체와,
 제2 피착체와,
 상기 제1 피착체 및 상기 제2 피착체를 서로 접착하는 접착제층을 구비하고,
 상기 접착제층이, 청구항 1 또는 2에 기재된 접착제 세트에 있어서의 상기 주제 및 상기 개시제를 포함하는 접착제 조성물의 경화물을 함유하는, 접착체.

청구항 4

청구항 3에 기재된 접착체의 제조 방법으로서,
 상기 주제 및 상기 개시제를 포함하는 접착제 조성물을 개재하여, 상기 제1 피착체와 상기 제2 피착체를 접합하는 공정을 구비하는, 접착체의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는, 접착제 세트, 및 접착체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 플라스틱끼리의 접착제로서, 유기 보레인 착체를 함유하는 접착제 조성물이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 유기 보레인 착체는, 탈착화제와 혼합함으로써 탈착화되어 유기 보레인을 부여한다. 유기 보레인은, 산소와 반응함으로써 라디칼을 발생하는 개시제로서 작용한다. 여기에서 발생하는 보린산 라디칼은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 연쇄 이동 또는 정지 반응을 억제하면서 표면 그래프트화를 포함하는 성장 반응을 지속하는 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)의 도먼트중(種)으로서 작용한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공표특허공보 2005-514489호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 그런데, 유기 보레인 착체를 함유하는 접착제 조성물에서는, 할로젠화 금속염 등의 중합 제어제를 첨가함으로써 접착 강도를 향상시키는 것이 검토되고 있다. 이와 같은 중합 제어제를 첨가함으로써, 중합 제어제가 가일층의 ATRP의 도먼트종으로서 작용하여, 부족분의 도먼트종이 보충되고, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 성장 반응이 빨라져, 결과적으로, 접착 강도의 향상 효과가 발현된다고 추측된다.
- [0005] 그러나, 유기 보레인 착체를 함유하는 접착제 조성물에 적용되는 중합 제어제는, CuBr₂ 등의 할로젠화 금속염에 한정되어 있다. 그 때문에, 할로젠화 금속염에서 유래하는 금속 이온 또는 할로젠화물 이온에 의하여 신뢰성이 저하되는, 논할로젠화(할로젠 프리화)에 대응할 수 없는 등의 문제가 있다.
- [0006] 따라서, 본 개시는, 할로젠화 금속염을 이용하지 않아도 접착 강도가 우수한 접착제 조성물을 조제하는 것이 가능한 접착제 세트를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 개시의 발명자들이 상기 과제를 해결하기 위하여 검토한 결과, 할로젠화 금속염 대신에, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 이용함으로써, 충분한 접착 강도가 발현되는 것을 알아내, 본 개시의 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] 본 개시의 일 측면은, 접착제 세트에 관한 것이다. 당해 접착제 세트는, 탈착화제를 함유하는 주제(主劑)와, 유기 보레인 착체를 함유하는 개시제를 구비한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 더 함유한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 더 함유한다. 이와 같은 접착제 세트에 의하면, 주제 및 개시제를 혼합함으로써, 접착 강도가 우수한 접착제 조성물을 조제하는 것이 가능해진다. 이와 같은 효과가 발현되는 이유는, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물이 ATRP의 도먼트종으로서 효율적으로 작용하고 있기 때문이라고 추측된다. 그 때문에, 본 개시의 일 측면에 관한 접착제 세트는, 금속 이온 또는 할로젠화물 이온에 의하여 신뢰성의 저하를 회피할 수 있어, 논할로젠화(할로젠 프리화)를 실현할 수 있다.
- [0009] 주제는, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- [0010] 본 개시의 다른 일 측면은, 접착체에 관한 것이다. 당해 접착체는, 제1 피착체와, 제2 피착체와, 제1 피착체 및 제2 피착체를 서로 접착하는 접착제층을 구비한다. 접착제층은, 상기의 접착제 세트에 있어서의 주제 및 개시제를 포함하는 접착제 조성물의 경화물을 함유한다.
- [0011] 본 개시의 다른 일 측면은, 접착체의 제조 방법에 관한 것이다. 당해 접착체의 제조 방법은, 주제 및 개시제를 포함하는 접착제 조성물을 개재하여, 제1 피착체와 제2 피착체를 접합하는 공정을 구비한다.

발명의 효과

- [0012] 본 개시에 의하면, 할로젠화 금속염을 이용하지 않아도 접착 강도가 우수한 접착제 조성물을 조제하는 것이 가능한 접착제 세트가 제공된다. 또, 본 개시에 의하면, 이와 같은 접착제 세트를 이용한 접착체 및 그 제조 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 개시의 실시형태에 대하여 설명한다. 단, 본 개시는 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0014] 본 개시에 있어서의 수치 및 그 범위에 대해서도 동일하며, 본 개시를 제한하는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서 "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "-"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위로 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0015] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는, 아크릴레이트 또는 그에 대응하는 메타크릴레이트를 의미한다. (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴 공중합체 등의 다른 유사 표현에 대해서도 동일하다. 또, 이하에서 예시하는 재료는, 특별히 설명하지 않는 한, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 조성물 중

의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0016] [접착제 세트]

[0017] 일 실시형태의 접착제 세트는, 탈착화제를 함유하는 주제와, 유기 보레인 착체를 함유하는 개시제를 구비한다. 본 실시형태의 접착제 세트는, 주제 및 개시제를 혼합함으로써, 주제 및 개시제를 포함하는 접착제 조성물을 얻을 수 있다. 이와 같은 접착제 세트에 의하면, 주제 및 개시제를 혼합함으로써, 할로젠화 금속염을 이용하지 않아도 접착 강도가 우수한 접착제 조성물을 조제하는 것이 가능해진다.

[0018] 주제는, 탈착화제를 함유한다. 개시제는, 유기 보레인 착체를 함유한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 더 함유한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 더 함유한다. 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 필러, 가소제, 가교제 등 중 어느 하나를 더 함유하고 있어도 된다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.

[0019] (유기 보레인 착체)

[0020] 개시제는, 유기 보레인 착체를 함유한다. 유기 보레인 착체란, 유기 보레인에 루이스 염기를 배위시켜 착체화한, 유기 보레인-루이스 염기 착체를 의미한다. 유기 보레인-루이스 염기 착체는, 후술하는 탈착화제와 반응하여, 유기 보레인을 부여하는 화합물이다. 유기 보레인은, 산소 분위기하에서 라디칼 개열(開裂)을 일으켜, 도면트종인 보린산 라디칼 등이 발생하는 점에서, 리빙 라디칼 중합의 개시제로서 작용할 수 있다. 유기 보레인은, 예를 들면, 알킬보레인(BR₃, R: 알킬기)이어도 된다. 루이스 염기는, 예를 들면, 아민이어도 된다. 아민은, 예를 들면, 복수의 아미노기를 갖는 화합물, 또는, 아민을 구성하는 아미노기와, 당해 아미노기의 질소 원자 이외에, 붕소에 배위 가능한 원자(예를 들면, 산소 원자 등)를 포함하는 기(예를 들면, 알콕시기 등)를 적어도 갖는 화합물이어도 된다. 이들 화합물은, 유기 보레인에 대하여 다좌형(多座型) 배위자로서 작용하는 점에서, 다좌형 아민이라고 할 수 있다.

[0021] 유기 보레인 착체는, 알킬보레인-아민 착체여도 되고, 알킬보레인-다좌형 아민 착체여도 된다. 유기 보레인 착체로서는, 예를 들면, 트라이에틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체, 트라이에틸보레인-다이에틸렌트리아민 착체, 트라이-n-뷰틸보레인-3-메톡시-1-프로필아민 착체, 트라이-n-뷰틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체, 트리아이소뷰틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체, 트라이에틸보레인-1,6-다이아미노헥세인 착체, 트리아이소뷰틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체, 트리아이소뷰틸보레인-1,6-다이아미노헥세인 착체 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, 유기 보레인 착체는, 트라이에틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체 또는 트라이-n-뷰틸보레인-3-메톡시-1-프로필아민 착체여도 된다. 유기 보레인 착체는, 시판품을 이용해도 되고 합성품을 이용해도 된다.

[0022] 유기 보레인 착체의 함유량은, 접착 강도 발현의 관점에서, 개시제의 전량을 기준으로 하여, 0.1질량% 이상, 1질량% 이상, 3질량% 이상, 또는 5질량% 이상이어도 된다. 유기 보레인 착체의 함유량은, 보존 안정성의 관점에서, 개시제의 전량을 기준으로 하여, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 15질량% 이하, 또는 10질량% 이하여도 된다.

[0023] 유기 보레인 착체의 함유량은, 접착 강도 발현의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.2질량% 이상이어도 된다. 유기 보레인 착체의 함유량은, 접착제층의 인성(靱性)의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0024] 유기 보레인 착체의 함유량은, 접착 강도 발현의 관점에서, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 전량을 기준으로 하여, 0.01몰% 이상, 0.1몰% 이상, 0.3몰% 이상, 또는 0.5몰% 이상이어도 된다. 유기 보레인 착체의 함유량은, 접착제층의 인성의 관점에서, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 전량을 기준으로 하여, 10몰% 이하, 6몰% 이하, 4몰% 이하, 또는 2몰% 이하여도 된다.

[0025] (탈착화제)

[0026] 주제는, 탈착화제를 함유한다. 탈착화제란, 유기 보레인 착체(유기 보레인-루이스 염기 착체) 중의 루이스 염기를 해리시켜 유기 보레인을 발생시킬 수 있는 화합물이다. 그 때문에, 개시체에 함유되는 유기 보레인 착체와 주제에 함유되는 탈착화제를 혼합하여 반응시킴으로써, 리빙 라디칼 중합의 개시제가 될 수 있는 유기 보레인을 발생시킬 수 있다.

- [0027] 탈착화제로서는, 예를 들면, 산, 산무수물, 알데하이드, β-케톤 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 산으로서는, 예를 들면, SnCl₄, TiCl₄ 등의 루이스산, 지방족 카복실산, 방향족 카복실산 등의 브뢴스테드산 등을 들 수 있다. 산무수물로서는, 예를 들면, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산 등을 들 수 있다. 알데하이드로서는, 예를 들면, 벤즈알데하이드, o-, m-, 및 p-나이트로벤즈알데하이드 등을 들 수 있다. β-케톤 화합물로서는, 예를 들면, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 아세토아세트산 t-부틸, 아세토아세트산 2-메타크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탈착화제는, 유기 보레인 착체와의 탈착화의 반응성 및 개시제의 보존 안정성의 관점에서, 산무수물이어도 되고, 탈착화제의 배합 질량 역제의 관점에서, 무수 석신산이어도 된다.
- [0028] 탈착화제의 함유량은, 접착제층이 경화하여 접착 강도를 발현할 때까지의 경화 시간의 단축의 관점에서, 주제의 전량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 된다. 탈착화제의 함유량은, 접착제 조성물을 피착체에 도포하고부터 접합할 때까지의 작업 시간의 확보의 관점에서, 주제의 전량을 기준으로 하여, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 2질량% 이하여도 된다.
- [0029] 탈착화제의 함유량은, 접착제층이 경화하여 접착 강도를 발현할 때까지의 경화 시간의 단축의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 된다. 탈착화제의 함유량은, 접착제 조성물을 피착체에 도포하고부터 접합할 때까지의 작업 시간의 확보의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 10질량% 이하, 7질량% 이하, 5질량% 이하, 또는 3질량% 이하여도 된다.
- [0030] 유기 보레인 착체에 대한 탈착화제의 몰양비(탈착화제의 몰양/유기 보레인 착체의 몰양)는, 예를 들면, 0.9 이상, 1 이상, 1.5 이상, 또는 2 이상이어도 된다. 당해 몰양비가 1 이상이면, 보다 충분한 접착 강도가 얻어지는 경향이 있다. 유기 보레인 착체에 대한 탈착화제의 몰양비(탈착화제의 몰양/유기 보레인 착체의 몰양)는, 예를 들면, 50 이하, 30 이하, 10 이하, 7 이하, 5 이하, 또는 3 이하여도 된다. 당해 몰양비가 작아질수록, 접착제 조성물을 피착체에 도포하고부터 접합할 때까지의 작업 시간을 보다 충분히 확보할 수 있는 경향이 있다.
- [0031] (라디칼 중합성기를 갖는 화합물)
- [0032] 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 더 함유한다. 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 라디칼에 의하여 반응하는 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 예를 들면, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 알릴기, 스타이릴기, 알켄일기, 알켄일렌기, 말레이미드기 등을 들 수 있다.
- [0033] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 예를 들면, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함하고 있어도 된다. (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴로일기를 1개 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아마이드 유도체 등을 들 수 있다.
- [0034] 단관능 (메트)아크릴레이트로서는, (메트)아크릴산; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 아이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 아이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 아이소데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트(n-라우릴(메트)아크릴레이트), 아이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아이소스테아릴아크릴레이트 등의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트; 3-부틸일(메트)아크릴레이트 등의 알켄일기를 갖는 알켄일(메트)아크릴레이트; 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등의 방향족기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 메톡시테트라에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시헥사에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시옥타에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시노나에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시헵타프로필렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 에톡시테트라에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 뷰톡시에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 뷰톡시디에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트 등의 알콕시폴리아일렌글라이콜(메트)아크릴레이트; 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 아이소보닐(메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜탄일(메트)아크릴레이트 등의 지환식기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트; N,N-다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 2-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)에틸아이소사이아네이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸아이소사이아네이트 등의 아이소사이아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 테트라에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트,

옥타프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 옥타프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트; 실록세인 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0035] 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 테트라프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화 폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,3-뷰테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 2-뷰틸-2-에틸-1,3-프로페인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트, 글리세린다이(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로테케인다이메탄올(메트)아크릴레이트, 에톡시화 2-메틸-1,3-프로페인다이올다이(메트)아크릴레이트 등의 지방족 (메트)아크릴레이트; 에톡시화 비스페놀 A형 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 비스페놀 A형 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화 프로폭시화 비스페놀 A형 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 F형 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 비스페놀 F형 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화 플루오렌형 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 플루오렌형 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화 프로폭시화 플루오렌형 다이(메트)아크릴레이트 등의 방향족 (메트)아크릴레이트; 비스페놀형 에폭시(메트)아크릴레이트, 페놀 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 크레졸 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 방향족 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0036] (메트)아크릴아마이드 유도체로서는, 예를 들면, N,N-다이메틸아미노프로필(메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸(메트)아크릴아마이드, N-아이소프로필(메트)아크릴아마이드, N,N-다이에틸(메트)아크릴아마이드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아마이드, (메트)아크릴로일모폴린 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0037] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 예를 들면, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물에 더하여, 이들과 공중합 가능한 공중합 화합물을 포함하고 있어도 된다. 공중합 화합물로서는, 예를 들면, 스타이렌, 4-메틸스타이렌, 바이닐피리딘, 바이닐피롤리돈, 아세트산 바이닐, 사이클로헥실말레이미드, 페닐말레이미드, 무수 말레산 등의 (메트)아크릴로일기 이외의 라디칼 중합성기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0038] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 주제 및 개시제 중 적어도 일방에 함유되어 있으면 되고, 예를 들면, 주제가, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 함유하고 있어도 된다.

[0039] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 함유량은, 접착제층의 인성 향상 및 접착 강도의 향상의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 40질량% 이상, 50질량% 이상, 60질량% 이상, 또는 70질량% 이상이어도 된다. 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 함유량은, 도포한 접착제 조성물의 처짐 억제 및 접착제층의 인성 저하의 억제의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 99질량% 이하, 98질량% 이하, 95질량% 이하, 또는 93질량% 이하여도 된다.

[0040] (싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물)

[0041] 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 더 함유한다. 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물은, 하기 식 (1)(또는 하기 식 (2))로 나타나는 구조를 갖는 화합물이다. 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물은, 이와 같은 구조를 갖는 화합물이면 특별히 제한 없이 이용할 수 있으며, 예를 들면, RAFT 중합(Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer)의 분야에서 사용되는 연쇄 이동제(RAFT제)를 적합하게 이용할 수 있다.

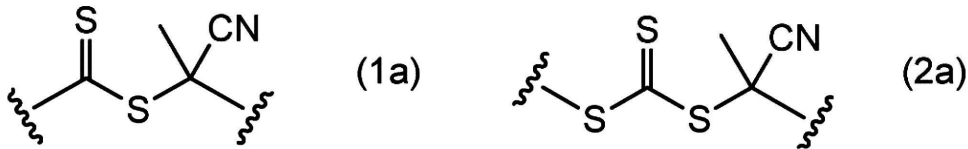
[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물은, 예를 들면, 하기 식 (1a)(또는 하기 식 (2a))로 나타나는 구조를 갖는 화합물이어도 된다.

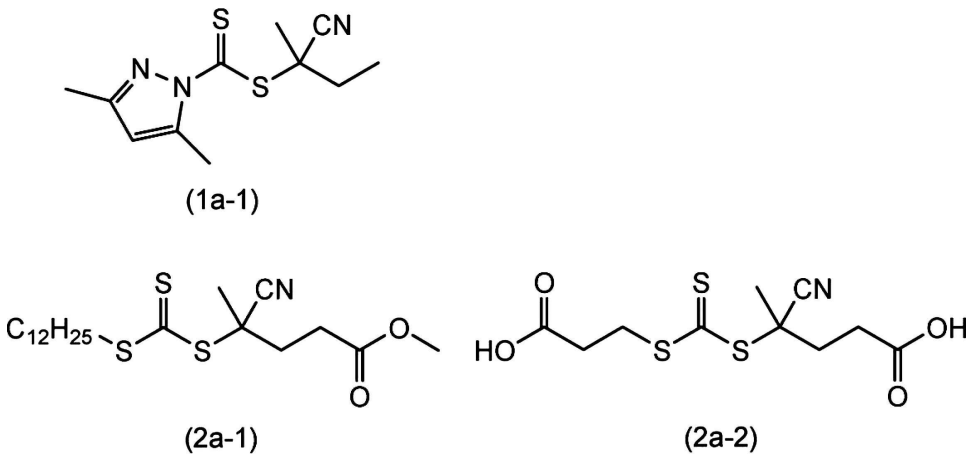
[0045] [화학식 2]



[0046]

[0047] 식 (1a)(또는 식 (2a))로 나타나는 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 이하의 화합물 (1a-1), (2a-1), (2a-2) 등을 예시할 수 있다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물은, 주제 및 개시제 중 적어도 일방에 함유되어 있으면 되고, 예를 들면, 주제가, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물을 함유하고 있어도 된다.

[0051] 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물의 함유량은, 접착제 조성물을 피착체에 도포하고부터 첩합할 때까지의 작업 시간의 확보 및 접착 강도의 향상의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.02질량% 이상, 0.03질량% 이상, 또는 0.05질량% 이상이어도 된다. 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물의 함유량은, 주제의 보존 안정성의 관점에서, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 1질량% 이하, 또는 0.5질량% 이하여도 된다.

[0052] 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물의 함유량은, 접착제 조성물을 피착체에 도포하고부터 첩합할 때까지의 작업 시간의 확보 및 접착 강도의 향상의 관점에서, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 전량을 기준으로 하여, 0.01몰% 이상, 0.03몰% 이상, 0.05몰% 이상, 또는 0.1몰% 이상이어도 된다. 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물의 함유량은, 주제의 보존 안정성의 관점에서, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물의 전량을 기준으로 하여, 5몰% 이하, 3몰% 이하, 1몰% 이하, 또는 0.7몰% 이하여도 된다.

[0053] (필러)

[0054] 필러는, 예를 들면, 무기 필러 또는 유기 필러 중 어느 하나여도 된다. 무기 필러로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 타이타니아, 지르코니아, 마그네시아, 카올린, 툴크, 탄산 칼슘, 벤토나이트, 마이카, 세리사이트, 유리 플레이크, 유리 섬유, 흑연, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 삼산화 안티모니, 황산

바륨, 봉산 아연, 윌라스토나이트, 조노틀라이트, 위스커 등의 무기 미립자 등을 들 수 있다. 유기 필러로서는, 예를 들면, 실리콘, 아크릴 실리콘, MBS(메타크릴레이트·뷰타다이엔·스타이렌), 폴리아마이드, 폴리이미드 등의 유기 미립자 등을 들 수 있다. 이들 필러(미립자)는, 균일한 구조를 갖고 있어도 되고, 코어 쉘형 구조를 갖고 있어도 된다.

- [0055] 필러의 함유량은, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 되고, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 또는 30질량% 이하여도 된다.
- [0056] (가소제)
- [0057] 가소제로서는, 예를 들면, 프탈산 에스터계 화합물, 알킬셀폰산 에스터계 화합물, 아디프산 에스터계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0058] 가소제의 함유량은, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.1질량% 이상, 1질량% 이상, 또는 3질량% 이상이어도 되고, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 또는 10질량% 이하여도 된다.
- [0059] (가교제)
- [0060] 가교제로서는, 예를 들면, 아지리딘계 가교제, 카보다이이미드계 가교제 등을 들 수 있다.
- [0061] 가교제의 함유량은, 주제 및 개시제의 합계량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.5질량% 이상이어도 되고, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 2질량% 이하여도 된다.
- [0062] 주제 및 개시제 중 적어도 일방은, 상기의 성분에 더하여, 자외선 흡수제, 탈수제, 안료, 염료, 노화 방지제, 산화 방지제, 대전 방지제, 난연제, 접착성 부여제, 분산제, 용제 등을 더 함유하고 있어도 된다.
- [0063] 본 실시형태의 접착제 세트는, 주제와 개시제를 혼합함으로써, 접착제 조성물을 조제할 수 있다. 주제와 개시제를 혼합할 때의 온도는, 예를 들면, 10~35℃여도 된다. 접착제 세트의 가사(可使) 시간은, 예를 들면, 0.1~3분간이어도 된다.
- [0064] 주제와 개시제를 혼합하는 경우, 개시제에 있어서의 유기 보레인 착체에 대한 주제에 있어서의 탈착화제의 몰양비(탈착화제의 몰양/유기 보레인 착체의 몰양)가, 0.9 이상, 1 이상, 1.5 이상, 또는 2 이상이 되도록, 혹은 50 이하, 30 이하, 10 이하, 7 이하, 5 이하, 또는 3 이하가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0065] 주제와 개시제를 혼합하는 경우, 개시제에 대한 주제의 질량비(주제의 질량/개시제의 질량)가, 예를 들면, 1 이상, 3 이상, 또는 5 이상이 되도록, 혹은 200 이하, 100 이하, 또는 50 이하가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0066] 주제와 개시제를 혼합하는 방법은, 양자(兩者)가 혼합되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 수동으로 혼합하는 방법, 통상의 코킹 건(caulking gun)을 이용하여 수작업에 의하여 혼합하는 방법, 원료의 송액용에 정량성이 있는 펌프(예를 들면, 기어 펌프, 플런저 펌프 등)와 스톱 밸브를 병용하고, 기계식 회전 믹서, 스테틱 믹서 등을 이용하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0067] 조제된 접착제 조성물은, 소정의 개소에 도포함으로써 접착제층을 형성할 수 있다. 형성된 접착제층은, 서서히 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이 고분자량화되어 경화하는 점에서, 기재(基材)끼리를 접착하는 접착제층으로서 작용한다. 소정의 개소에 도포하는 방법은, 디스펜서 등을 이용하는 방법 등의 종래 공지의 방법을 적용할 수 있다.
- [0068] 접착제 조성물을 경화시키는 조건은, 예를 들면, 경화 온도 10~35℃에서, 경화 시간 24~96시간이어도 된다.
- [0069] [접착제 및 그 제조 방법]
- [0070] 일 실시형태의 접착제는, 제1 피착체와, 제2 피착체와, 제1 피착체 및 제2 피착체를 서로 접착하는 접착제층을 구비한다. 접착제층은, 상기의 접착제 세트에 있어서의 주제 및 개시제를 포함하는 접착제 조성물의 경화물을 함유한다.
- [0071] 제1 피착체 및 제2 피착체로서는, 예를 들면, 폴리프로필렌(PP), 폴리 염화 바이닐, 아크릴로나이트릴/뷰타다이엔/스타이렌 코폴리머(ABS), 폴리카보네이트(PC), 폴리아마이드(PA), 폴리메타크릴산 메틸(PMMA), 폴리에스터, 에폭시 수지, 폴리우레테인(PUR), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌/프로필렌 코폴리머(EPM), 에틸렌/프로필렌/다이엔 폴리머(EPDM) 등의 플라스틱 기관, 알루미늄, 강(鋼), 구리, 스테인리스 등의 금속 기관 등

을 들 수 있다.

- [0072] 접착체로서는, 예를 들면, 플라스틱 적층 기판, 금속 적층 기판, 전자 부품, 반도체 부품, 디스플레이 부품 등을 들 수 있다.
- [0073] 일 실시형태의 접착체의 제조 방법은, 주제 및 개시제를 포함하는 접착제 조성물을 개재하여, 제1 피착체와 제2 피착체를 접합하는 공정을 구비한다. 접착제 세트에 있어서의 주제와 개시제를 혼합할 때의 온도, 접착제 조성물을 경화시키는 조건 등은, 상기와 동일해도 된다.
- [0074] 실시예
- [0075] 이하, 본 개시에 대하여, 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] <실시예 1~10>
- [0077] [접착제 세트의 제작]
- [0078] (원료의 준비)
- [0079] · 유기 보레인 착체
- [0080] TEB-DAP: 트라이에틸보레인-1,3-다이아미노프로페인 착체(분자량: 172.1, 기시다 가가쿠 주식회사)
- [0081] TnBB-MOPA: 트라이-n-부틸보레인-3-메톡시-1-프로필아민 착체(분자량: 271.3, 기시다 가가쿠 주식회사)
- [0082] · 탈착화제
- [0083] 무수 석신산(분자량: 100.1, 후지필름 와코 준야쿠 주식회사)
- [0084] · 라디칼 중합성기를 갖는 화합물(중합성 화합물)
- [0085] FA-513AS: 다이사이클로펜타일아크릴레이트(분자량: 206.3, 쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사)
- [0086] FA-310A: 페녹시에틸아크릴레이트(분자량: 192.2, 쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사)
- [0087] · 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물(중합 제어제)
- [0088] CTA1: 3,5-다이메틸피라졸-1-카보다이싸이오산 2'-사이아노뷰테인-2'-일(화합물 (1a-1), 분자량: 253.4, 후지필름 와코 준야쿠 주식회사)
- [0089] CTA2: 4-사이아노-4-[(도데실설펜일싸이오카보닐)설펜일]펜테인산 메틸(화합물 (2a-1), 분자량: 417.7, 후지필름 와코 준야쿠 주식회사)
- [0090] CTA3: 4-[(2-카복시에틸설펜일싸이오카보닐)설펜일]-4-사이아노펜테인산(화합물 (2a-2), 분자량: 307.4, 후지필름 와코 준야쿠 주식회사)
- [0091] · 필러
- [0092] RY200S: 흡드 실리카(실리콘 오일로 표면 처리된 소수성 흡드 실리카, 닛폰 에어로질 주식회사)
- [0093] R805: 실리카 미립자(옥틸실레인으로 표면 처리된 소수성 실리카 입자, 닛폰 에어로질 주식회사)
- [0094] M210: 아크릴 수지계 코어 셸 입자(주식회사 가네카)
- [0095] EZ-004: MBS계 코어 셸 입자(주식회사 가네카)
- [0096] B564: MBS계 코어 셸 입자(주식회사 가네카)
- [0097] · 가소제
- [0098] PN-5090: 아디프산 폴리에스터(주식회사 ADEKA)
- [0099] · 가교제
- [0100] 트라이아지리딘: 트리스[3-(1-아지리딘일)프로피온산]트라이메틸올프로페인(후지필름 와코 준야쿠 주식회사)
- [0101] (주제의 조제)

- [0102] 표 1에 나타내는 종류 및 비율(단위: 질량부)로, 탈착화제, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물, 싸이오카보닐싸이오 구조를 갖는 화합물, 및 필터를, 폴리병에 칭취(稱取)하여, 자공전 믹서(주식회사 싱키, 아와토리 렌타로)를 이용하여, 2000회전/분의 조건으로 15분간 혼합하고, 추가로 2000회전/분 조건으로 5분간 탈포하여, 실시예 1~10의 주제를 조제했다.
- [0103] (개시제의 조제)
- [0104] 표 1에 나타내는 종류 및 비율(단위: 질량부)로, 유기 보레인 착체, 가소제, 가교제, 및 필터를, 폴리병에 칭취하여, 자공전 믹서(주식회사 싱키, 아와토리 렌타로)를 이용하여, 2000회전/분 조건으로 15분간 혼합하고, 추가로 2000회전/분의 조건으로 5분간 탈포하여, 실시예 1~10의 개시제를 조제했다.
- [0105] [접착 강도의 측정]
- [0106] 폴리프로필렌 기관(피착체)(크기: 100mm×25mm, 두께: 2mm)의 2매의 사이에, 접착체층의 두께가 0.5mm가 되도록 0.5mm의 스페이서를 배치했다. 각 실시예에 있어서의 주제 및 각 실시예에 있어서의 개시제를 수동 디스펜서에 충전함으로써 주제 및 개시제를 혼합했다. 수동 디스펜서를 이용하여 폴리프로필렌 기관의 사이에 도포하고, 폴리프로필렌 기관끼리를 접합하여 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 25℃에서 24시간(또는 96시간) 방치하여 경화시켜, 평가 샘플을 제작했다. 제작한 평가 샘플에 대하여, 척 간 거리 100mm, 시험 속도 5mm/분으로 인장 시험을 행하여, 폴리프로필렌 기관에 대한 전단 강도(MPa)를 측정했다. 전단 강도가 1MPa 이상이면, 충분한 접착 강도를 갖고 있다고 할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0107]

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
탈착화제	무수 석신산	1.02	1.01	0.98	0.98	0.71	10.42	1.72	0.70	0.34
증합성 화합물	FA-513AS	46.59	45.78	44.36	44.23	40.65	196.38	40.26	40.67	40.47
	FA-310A	43.75	42.99	41.65	41.32	40.66	210.74	40.25	40.66	40.48
주제	증합 제어제	0.26	0.31	-	-	0.21	-	-	0.21	-
	CTA 1	-	-	0.42	-	-	-	-	-	-
	CTA 2	-	-	-	0.32	0.23	-	0.24	0.22	0.20
필러	RY200S	8.38	9.91	-	-	-	-	-	-	-
	R805	-	-	12.59	13.15	-	-	-	-	-
	M201	-	-	-	-	17.75	17.76	17.55	17.76	18.52
주제의 합계량	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	435.48	100.00	100.00	100.00
개시제	유기 보레인 착체	0.80	0.69	0.69	0.72	0.59	0.59	0.59	-	0.59
	TEB-DAP	-	-	-	-	-	-	-	-	0.95
	TnBB-MOPA	6.28	6.49	6.50	8.17	7.94	7.94	7.94	7.94	7.56
	PN-5090	1.23	1.11	1.10	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.12
	트라이아지리딘	1.70	-	1.70	-	-	-	-	-	-
필러	EZ-004	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B564	-	1.70	-	-	-	-	-	-	-
RY200S	-	-	-	-	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
개시제의 합계량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
탈착화제의 몰량/유기 보레인 착체의 몰량	2.2	2.5	2.4	2.3	2.1	2.0	30.2	5.0	2.0	1.0
주제의 질량/개시제의 질량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	43.5	10.0	10.0	10.0
전단 강도(24시간 후)[MPa]	4.27	3.29	2.35	2.82	3.49	3.79	3.20	3.02	3.63*	1.74

* 전단 강도(96시간 후)

[0108]

[0109]

표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~10의 접착제 세트로 조제되는 접착제 조성물은 충분한 접착 강도를 갖고 있었다. 이로부터, 본 개시의 접착제 세트가, 할로젠화 금속염을 이용하지 않아도 접착 강도가 우수한 접착제 조성물을 조제하는 것이 가능하다는 것이 확인되었다.