(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09J 4/02

(11) 공개번호 특2002-0083149
(43) 공개일자 2002년11월01일

(21) 출원번호 10-2002-7009022
(22) 출원일자 2002년07월12일
번역문 제출일자 2002년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/34681
(86) 국제출원출원일자 2000년12월21일
(87) 국제공개번호 WO 2001/51577
(87) 국제공개일자 2001년07월19일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 인도네시아, 인도, 그레나다, 감비아, 크로아티아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 가나, 벨리즈, 모잠비크,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/482,820 2000년01월13일 미국(US)

(71) 출원인 헨켈 록타이트 코오포레이션
미국 코네티컷 06067 록키 힐 트로우트 브룩 크로싱 1001

(72) 발명자 만디,에릭
미국06067코네티컷주록키힐펀스트릿40

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 있음

(54) 최적화된 혐기성 접착제 조성물 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 목적하는 물성을 제공하기 위해 실험 디자인 기술을 이용하여 최적화된 혐기성 접착제 조성물에 관한 것이다. 개선된 고정 및 경화 시간을 제공하는 단순화된 경화 시스템을 개시한다.

색인어

혐기성 접착제, 혐기경화형, DOE, 최적화

명세서

기술분야

본 발명은 목적하는 물성을 얻기 위해 최적화된 혐기성 접착제 조성물에 관한 것이다. 실험적 디자인 기술을 이용하여 최적화된 조성물을 생산하는 방법도 개시한다.

배경기술

혐기성 접착제 조성물은 산소의 존재하에 액상의 중합되지 않은 상태를 유지하는 능력 및 산소에의 노출시 고체 상태로 경화되는 능력으로 잘 알려져 있다. 혐기성 접착제 조성물에 대한 초기의 연구는 상기 접착제 조성물의 속도 및(또는) 결합 강도를 개선시키는 경화 시스템을 개발하는데 집중되었다. 혐기성 접착제 조성물을 위한 다양한 경화 시스템이 일차적으로 혐기성 화학의 기초인 산화환원 반응을 능률적으로 수행하는데 집중하여 개발되어 왔다. 히드로퍼옥시드(hydroperoxide)가 자유 라디칼의 발생을 위한 촉매로서 작용하는 것이 발견되었다. 예를 들어, 미국특허 제 2,895,950호(Kriebel)는 더 빠른 경화시간을 이루기 위해 혐기성 접착제 조성물 중의 0.1 내지 10 중량%의 양으로 히드로퍼옥시드를 포함하는 것을 개시하고 있다. 약 10 중량% 이하의 양으로 사용된 아민도 상기 과산화물의 자유 라디칼을 발생시키기 위한 촉진제로서 상기 미국특허에 개시되어 있다.

3급 아민, 이미드, 폴리아민, 시클릭아민 및 아릴아민과 같은 다양한 촉진제 화합물이 혐기성 접착제 조성물에 성공적으로 도입되어 경화 속도 및 경화 완료를 더 증가시켜왔다. 미국특허 제3,041,322호(3급 아민), 미국특허 제3,046,282호(이미드), 미국특허 제3,203,941호(폴리아민), 및 미국특허 제3,218,305호(시클릭 및 아릴아민)[모두 Kriebel의 특허임]를 참고하라. 이러한 촉진제들은 혐기성 접착제 조성물에 존재하는 과산화물의 양 및 아민의 유형에 따라 좌우되며, 일반적으로 약 0.05 내지 약 20%의 양으로 사용되었다. 크리벨(Kriebel)에 따르면, 존재하는 촉진제의 양은 일반적으로 과산화물보다 훨씬 적었다. 또한, 상기 특허들에는 환원제에 대한 과산화물의 특정한 상대량을 사용하는 것에 대하여 어떠한 교시 또는 제시도 하고 있지 못하다.

당업계의 통상적인 숙련자들은 과산화물들이 중합가능한 혐기성 접착제 단량체 조성물의 자유 라디칼 경화를 개시하는 자유 라디칼 생성원으로서 작용한다는 것을 인정한다. 자유 라디칼이 발생하는 속도를 증가시키기 위해, 촉진제들을 과산화물들과 배합하여 사용하여 과산화물 자유 라디칼이 발생하는 속도를 향상시킨다. 그렇게 함에 있어서, 혐기성 접착제 조성물의 경화 속도가 증가한다.

혐기성 접착제 조성물이 발전됨에 따라, 과산화물과 촉진제의 다양한 배합물이 사용되어 왔다. 최근에, 그러한 조성물들이 과산화물에 대한 환원제로서 작용하는 촉진제로서 다수의 화합물들을 이용하여 경화 속도를 증가시켰다. 개별 성분 및 이들의 상대적 양의 실질적으로 무한한 수의 가능한 조합이 혐기성 접착제 조성물을 조성물에 추구되는 특성에

따라 좌우되는 복합 사용으로 제형화 시켰다. 다수의 현행 혐기성 접착제 조성물이 빠르게 중합화하는 능력을 나타내는 반면에, 목적하는 일련의 특성들을 위한 최적 조성물은 예측할 수 없었다. 따라서, 주어진 일련의 목적 특성을 위한 혐기성 접착제 조성물 변수들의 다수의 잠재적 조합 및 순열을 가정하면, 최적화는 실용적이지도 달성가능하지도 않았다.

미국특허 제4,287,330호 및 동 제4,321,349호(Rich)는 히드라진 촉진제를 본 명세서에서 전술한 양으로 과산화물 및 아민과 함께 포함하여 혐기경화형 단량체의 경화 속도를 증가시키는 혐기성 접착제 조성물을 개시하고 있다. 상기 히드라진들은 약 0.1 내지 5 중량%의 양에서 유용한 것으로 개시되어 있다. 상기 두 특허에서는 과산화물, 히드라진 및 아민의 특정한 상대량을 조절하여 더 빠른 경화 속도를 이루는 것에 관하여 전혀 개시하고 있지 못하다. 혐기성 접착제 조성물들은 또한 경화를 촉진하기 위해 프라이머 조성물을 통상적으로 이용하여 왔다. 혐기적 경화에 " 느리거나(slow)" 상대적으로 비활성인 물질로 간주되는, 스테인레스스틸, 아연, 디크로메이트 및 카드뮴과 같은 기재 상에서, 프라이머 조성물은 많은 응용례에서 요구되는 빠른 고정 및 경화 시간에 필요한 것으로 간주되어 왔다.

프라이머 조성물의 사용은 혐기성 접착제 조성물을 적용하기 전에 추가의 단계를 필요로 하는데, 이것은 종종 불편하고 비용이 든다. 프라이머에서 촉진제 성분을 운반하기 위해 사용되는 용매는 종종 환경적으로 유해하며 특별한 취급 및 폐기를 요구한다. 또한, 사용자들은 통상적으로 접착제를 도포하기 전에 용매가 증발될 때까지 기다려야 한다.

디자인된 실험방법(DOE) 기술은 과학적 실험과정 동안 다수의 인자들을 평가하는 방법으로서 알려져 있다. DOE 기술은 종종 신경회로망으로서 공지된 인공지능 요소를 사용한다. 이러한 기술은 소프트웨어-생성 모델을 이용하여 더 적은 실험을 행하면서 동시적으로 다수의 인자들을 고려함에 의해 상이한 가변적 인자들이 상호작용을 하는 정도를 체계적으로 고려한다. CAD/CHEM(Computer Associates, International, Ilandia, NY)과 같은 시판되는 소프트웨어는 임의의 주어진 인자들의 조합에 대한 결과를 예측하는 모델을 제공한다. DOE 기술은 제품, 공정 및 최적화 조성물 디자인을 위한 상기 인자들을 조합하는 방식을 제공한다. DOE 기술이 혐기성 접착제 조성물의 최적화에 적용되어왔다고 생각되지 않는다. 대신에, 통상적인 1회-1인자(one-factor-at-a-time(OFAT)) 기술이 특성들에 관하여 배우고 혐기성 접착제 조성물의 특성을 개선시키는 통상적 방법이었다.

크리벨 특허가 상대적으로 적은 요소들을 갖는 혐기성 접착제 조성물을 개시하고 있는 반면에, 현재 시판되고 있는 혐기성 접착제 조성물들은 경화 메카니즘에 관여하는 것으로 생각되는 다수의 추가적 요소들을 포함한다. 최소수의 요소들로 감소시킨 최적화 조성물을 결정하는 능력은 전반적 생산 효율 증가 및 재료 비용 감소, 제조 공정의 상당한 단순화를 나타낼 뿐만 아니라, 목적하는 특성을 이루는데 있어서 상당한 진보를 나타낼 것이다. 그러한 최적화 조성물이 독립적인 프라이머 조성물 또는 수많은 촉진제 조합에 대한 요구가 없이 더 빠른 고정 및 경화 시간을 달성한다면 더 유리할 것이다. 또한, 특성이 비경화 또는 경화된 형태에 있든지 경화 프로파일에 있든지, 일련의 목적하는 접착제 특성에 근거한 최적화된 조성물을 제조하는 방법에 대한 요구가 존재한다.

발명의 상세한 설명

< 발명의 요약>

본 발명은 산화가능한 요소(이 요소는 산화를 통하여 조성물을 경화시키는데 관여함)에 대한 개선된 초기 실온 토크 강도를 보이는 반응 생성물인 혐기성 접착제 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은

a) 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 (메트)아크릴레이트 단량체;

b)(i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질; 및

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii) 각각이 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질의 환원을 위한 촉진제

를 포함하는 상기 (메트)아크릴레이트 단량체를 위한 경화 시스템

을 포함한다.

상기 경화 시스템은 약 5분 이하의 시간에 24시간 경화 강도의 약 30% 이상을 이루는데 충분한 양으로 존재한다. 본 발명의 조성물은 총 조성물의 양을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 양으로 말레산이 존재하지 않는다.

본 발명의 한 양태에서, 공지된 혐기성 접착제 조성물과 비교시 실질적으로 더 짧은 시간에 그 최종적 물리적 강도의 상당 부분을 전개할 수 있는 최적화된 혐기성 접착제 조성물이 제공된다. 본 발명의 조성물은 또한 공지된 혐기성 접착제 조성물과 비교시 극도로 빠른 고정 또는 세팅 시간을 나타낸다.

이러한 이점 및 기타 이점들은 이전에 생각할 수 있었던 것 보다 더 적은 요소들을 이용하여 이루어진다.

다수의 촉진제 사용과 같은 이전에 필요한 것으로 생각되었던 상기 혐기성 접착제 조성물 중의 특정 요소들은 현재 필요가 없어졌다.

당업계의 숙련자들에게 공지된 과다한 선행 혐기성 접착제 조성물에도 불구하고, 기재 프라이머의 부재하에 몇 분만에 상당한 강도에 도달하고 매우 빠른 고정 시간을 이루는 능력은 종전에는 얻을 수 없었다. 고정 시간 또는 경화 속도를 증가시키는 통상적 방법들은 경화 속도를 개선시키기 위한 촉진제 화합물들을 포함하는 기재 프라이머의 사용을 필요로 하였다.

본 발명은 감소된 수의 구성요소들을 갖는 최적화된 혐기성 접착체 조성물을 제공하며, 또한, 이것은 하나의 독립적 프라이머 조성물을 도포 또는 다수의 촉진 요소들의 도포 어느 것에 대한 요구도 없이 전기한 이점들을 얻는다. 경화를 위한 혐기성 접착제 조성물에 대한 구성요소들의 감소는 시판되는 공지된 조성물과 비교시 감소된 재료 비용 및 증가된 편의성 및 전반적 제조 효율을 제공한다.

본 발명의 추가의 양태에서는, 하기 요소들을 포함하는 혐기성 접착제 조성물을 제공한다:

a) 총 조성물의 중량을 기준으로 60 중량% 미만의 양으로 존재하는 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체;

b) (i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질;

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii) 각각이 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질의 환원을 위한 촉진제

를 포함하는 상기 (메트)아크릴레이트 단량체를 위한 경화 시스템(여기서, 상기 경화 시스템은 약 5분 이하 만에 그의 24 시간 경화된 토크 강도의 30% 이상을 이루기에 충분한 양으로 존재함).

본 발명의 추가의 양태에서는,

(i) 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 (메트)아크릴레이트 단량체;

(ii) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질;

(iii) 상기 자유 라디칼에 대한 산성 환원제((i) 및 (ii) 각각은 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iv) 상기 자유 라디칼 생성원의 환원을 위한 촉진제의 혼합물을 배합하는 단계들을 포함하는 기재를 결합시키는 방법을 제공한다.

여기서, 상기 혐기성 조성물은 총 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1.0 중량%의 양으로 말레산이 없다.

상기 혐기성 접착제 조성물의 제조 및 최적화 방법도 개시한다. 특히, 인공지능 요소를 도입한 DOE 기술의 사용은 이전에 가능하다고 생각되지 않았던 특성들을 갖는 최적화 조성물을 제공한다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양태에서는, 일련의 목적하는 특성들을 제공하도록 접착제 조성물을 최적화하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:

a) 접착제 조성물 요소들의 일련의 데이터를 기계 판독가능한 저장매체에 제공하는 단계;

b) 독립 변수들을 나타내는 일련의 접착제 조성물들을 포함하는 통계적으로 유효한 실험 디자인 모델을 생성하는 단계;

c) 상기 단계 b)로부터의 일련의 접착제 조성물의 객관적 시험 데이터를 생성하는 단계(상기 시험 데이터 결과는 일련의 종속 변수를 나타냄); 및

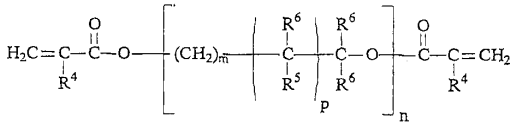
d) 독립 변수와 종속 변수간의 관계를 확립하는 단계.

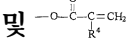
상기 방법의 단계들을 수행하면 목적하는 물성을 위하여 최적화된 조성물을 얻는다.

< 발명의 상세한 설명>

경화가능한 폴리올레핀계 불포화 단량체를 아크릴계 및 메타크릴계 수지 및 이들의 혼합물을 포함하는 중합성 가교결합가능한 수지 성분으로서 사용할 수 있다. 상기 용어 (메트)아크릴계는 상기 두 유형의 수지 모두를 언급하기 위해 사용된다.

유용한 혐기적으로 경화가능한 수지로는 하기 화학식을 갖는 알킬렌 글리콜 디아크릴레이트가 있다:



식 중, R^4는 수소, 할로겐 및 탄소원자 1 내지 4개의 저급 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^5는 수소, -OH 및 

으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^6은 수소, 탄소원자 1 내지 4개의 저급 알킬, 탄소원자 1 내지 4개의 히드록시알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이고; m은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 8, 더 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고; n은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 20의 정수이고; p는 0 또는 1이다.

이러한 단량체들의 전형적 예는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 및 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 상응하는 디아크릴레이트; 디(펜타메틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디(클로로아크릴레이트); 디글리세롤 디아크릴레이트; 디글리세롤 테트라메타크릴레이트; 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트가 있다.

특히 유용한 중합성 가교결합가능한 성분들은 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 1,2-부틸렌 글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리 (메트)아크릴레이트, 글리세릴 프로폭실레이트 트리 (메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리 (메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노히드록시 펜타(메트)아크릴레이트, 트리(프로필렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트 및 이들의 조합이다.

미국특허 제3,925,988호(Gorman) 및 미국특허 제4,309,526호(Baccei)(각각 본 명세서에 참고로 인용됨)에 기술된 것과 같은 다양하고 유용한 우레탄-아크릴레이트형 단량체를 사용할 수 있다. 상기 미국특허 제4,309,526호에 개시된 단량체는 견고하고 유연한 세그먼트를 갖는 일성분 중합성 블록 공중합체로 간주할 수 있다. 이것은 전구체 " 예비중합체" 의 화학적 연결에 의해 이루어지는데, 이것은 후에 (메트)아크릴레이트 관능기로 캡핑된다.

기타 유용한 단량체로는 비스페놀-A 디메타크릴레이트, 수소첨가된 비스페놀-A 디메타크릴레이트 및 에톡실화 비스페놀-A 디메타크릴레이트와 같은 비스페놀-A로부터 유도된 아크릴레이트들이 있다.

디- 및 기타 폴리아크릴레이트 에스테르가 특히 바람직한 것으로 알려져 있지만, 일관능성 아크릴레이트 에스테르(1개의 아크릴레이트기를 함유하는 에스테르)도 사용할 수 있다.

일관능성 아크릴레이트 에스테르를 취급할 경우, 상대적으로 극성인 알코올계 잔기를 갖는 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 물질들은 저분자량 알킬 에스테르보다 덜 휘발성이며, 더 중요한 것은, 상기 극성기는 경화 동안 및 경화 후 분자간의 인력을 제공하는 경향이 있어서, 더 바람직한 경화 특성 뿐만 아니라 더 견고한 밀폐 또는 접착력을 제공한다. 불안정한 수소, 헤테로시클릭 고리, 히드록시, 아미노, 시아노 및 할로겐 극성기로부터 선택된 극성기가 특히 바람직하다. 이러한 카테고리에 속하는 화합물들의 유용한 예로는 시클로헥실 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 시아노에틸아크릴레이트, 및 클로로에틸 메타크릴레이트가 있다. 상기 물질들은 종종 다양한 기타 중합성 물질들과 공중합화 할 수 있는 반응성 희석제로서 도입된다.

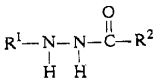
스티렌 및 아크릴로니트릴과 같은 기타 불포화 반응성 희석제도 사용할 수 있다. 사용시, 상기 희석제들의 농도는 조성물의 총중량을 기준으로, 약 60 중량퍼센트 미만, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 중량퍼센트이어야 한다.

본 발명의 최적화된 혐기성 접착제 조성물은 동일한 형태의 성분들 중 일부를 함유하는 공지된 조성물보다 상당히 더 빠른 속도로 실온 경화 혐기성 단량체 조성물로 작용하는 단순화된 경화시스템을 포함한다.

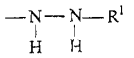
본 발명의 단순화 경화 시스템은 다음 세가지 성분들로 이루어질 수 있다: 과산화물 자유 라디칼 개시제; 상기 개시제를 위한 환원제; 및 상기 개시제를 위한 촉진제. 본 발명의 상기 이점들을 달성하기 위하여, 환원제에 대한 자유 라디칼 개시제의 상대적인 양은 실질적으로 동일한 것이 바람직하다고 단정하였다. 또한, 촉진제의 상대량은 자유 라디칼 개시제 성분의 약 절반이 바람직하다.

다수의 공지된 자유 라디칼 중합의 개시제들을 본 발명에 도입할 수 있다. 이러한 것들 중에는 큐멘 히드로퍼옥시드(CHP), 파라멘탄 히드로퍼옥시드, 3급 부틸 히드로퍼옥시드(TBH)와 같은 히드로퍼옥시드 및 3급 부틸 퍼벤조에이트가 포함되지만 이에 한하지 않는다. 과산화 화합물의 유용한 양은 대체로 총 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%이지만, 본 발명은 상기 과산화물 약 1 중량%를 실질적으로 동등한 양의 환원제, 예를 들어, 사카린과 함께 사용할 경우 그 경화 속도를 얻었다. 따라서, 본 명세서에서 기술한 경화 속도 이점에 대하여, 과산화물의 과산화물 환원제(예; 사카린)에 대한 비는 바람직하게는 약 1:1이고, 과산화물의 촉진제에 대한 비는 약 2:1이다.

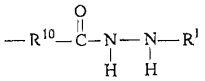
본 발명에 유용한 촉진제로는 하기 화학식을 갖는 화합물들이 있다:



식 중, R^1은 탄소원자 2 내지 6개의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐 및 시클로알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐 및 시클로알케닐, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 아미노 및 하기 군으로부터 선택된다:



및



식 중, R^{10}은 탄소원자 1 내지 약 10개를 함유하는 알킬기, 탄소원자 2 내지 약 10개를 함유하는 알케닐기, 및 약 10개 이하의 탄소원자를 함유하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유용한 촉진제 화합물의 예로는 1-아세틸-2-페닐 히드라진, 1-아세틸-2(p-톨릴) 파라-톨루엔 술포닐 히드라지드, 1-포르밀-2-페닐 히드라진 및 이들의 조합이 있다. 전기한 바와 같이, 과산화물의 촉진제에 대한 비는 바람직하게는 약 2:1이다. 촉진제의 양이 존재하는 과산화물의 양에 대하여 정비례로 변할 수 있지만, 혐기성 접착제 조성물의 전기한 목적하는 물성을 얻기 위하여, 촉진제는 총 조성물의 중량을 기준으로 약 0.5 중량%로 존재하는 것이 바람직하다.

안정제 및 억제제도 조기 과산화물 분해 및 중합화를 조절하고 방지하기 위하여 킬레이트제와 함께 사용할 수 있다. 그러한 유용한 억제제 중에는 히드로퀴논 및 퀴논과 같은 페놀이 포함된다. 킬레이트제를 사용하여 흔적량의 금속 오염물을 제거할 수 있다. 유용한 킬레이트제의 한 예가 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA)의 사나트륨염이다.

증점제, 가소제, 충전제, 엘라스토머, 열가소성 수지 및 기타 공지된 첨가제들과 같은 기타 물질들을 기능적으로 바람직한 경우 도입할 수 있다.

본 발명의 조성물을 최적화하기 위해 사용되는 DOE 방법은 우선 일련의 성분들 및 이들의 상대적 범위를 선택하고, 이들을 시판되는 프로그램인 CAD/CHEM과 같은 DOE 소프트웨어 프로그램에 입력하는 것을 포함한다.

입력한 데이터는 최적화 조성물이 결정될 잠재적 혐기성 조성물을 나타내는 독립 변수 데이터 세트를 나타낸다. 이어서, 주어진 일련의 물성에 대하여 통계적으로 유효한 모델을 생성한다. 선택된 조성물들은 사전에 동정된 목적하는 물성에 기초한 물리적 시험을 위하여 선택된다. 이어서, 물리적 시험 결과를 컴퓨터에 입력하고 신경회로망을 이용하여 시험 데이터를 접착제 조성물과 상호관련시킨다. 상기 신경회로망은 복잡한 수학적 함수를 처리 데이터에 대한 근사치로 만드는 다층(multilayered) 접근법을 이용한다. 이것은 병렬로 처리하는 다수의 처리 요소들 및 노드로 이루어진다. 노드를 층으로 서로 커넥션시키고 층들은 인터커넥션(interconnection) 시킨다. 이러한 노드들은 수학적 함수이다. 각 노드로부터의 데이터 변환에 가중치를 주고(weight) 정보를 다음 노드로 전송하는, 이러한 노드 간의 커넥션(connection)은 신경회로망이 " 배우고" 또는 " 생각하는" 방법이다. 상기 신경회로망은 연습 세트라 불리우는 데이터의 실재 예에 의해 훈련된다. 신경회로망은 이러한 연습 세트에 기초하여 커넥션을 생성하고 패턴을 배운다. 회로망은 입력자료 변환에 적합하게 되고 데이터로부터 경향을 배운다. 선택된 혐기성 접착제 조성물로부터의 물성 데이터와 같은 일련의 실재 예를 상기 신경회로망에 입력한 다음, 각 연습 예에 근거한 노드들 간의 커넥션에 가중치를 준다. 각 커넥션 가중치는 최종 결정 또는 결과에 전파되는 사전 결정 노드를 바탕으로 한다. 최종 결정이 근접함에 따라, 신경회로망은 그 답을 연습 세트에서의 답과 비교한다. 예정된 허용범위내에서 일치가 있다면, 신경회로망은 이러한 커넥션 가중치를 성공적인 것으로서 저장한다. 결정 결과가 주어진 허용 수준 밖에 있다면, 신경회로망은 연습 세트를 통하여 다시 순환한다.

다양한 유용한 신경회로망 중에는 역전파 신경회로망, 앞먹임 회로망, 원형기준함수(Radial basis function) 회로망 및 확률적(probabilistic) 신경회로망이 있다.

상기 신경회로망에 입력될 수 있고 접착제 조성물과 관련시킬 수 있는 객관적 시험 데이터는 물리적 강도 데이터, 안정성 데이터, 내열성 데이터, 경화 속도 데이터, 점도 데이터, 내용매성 데이터, 간극을 통한 경화(cure through gap) 데이터, 열적 팽창 데이터, 인성 데이터, 용해도 데이터, 밀도 데이터, 모듈러스 데이터, Tg, 열노화 데이터 및 이들의 조합을 포함한다. 혐기성 접착제 조성물을 최적화하기 위하여 유용한 강도 데이터 중에는 토크 데이터, 인장 데이터, 전단 데이터, 압축 데이터, 신장 데이터, 충격 데이터 및 이들의 조합이 있다.

본 발명의 최적화 방법은 혐기성 접착제 조성물 이외에 다양한 접착제 조성물에 유용하다. 예를 들어, 상기 방법을 이용하여 시아노아크릴레이트, 실리콘, 에폭시 및 아크릴계 접착제 조성물을 최적화 할 수 있다.

실시예

하기 최적화된 혐기성 조성물은 본 발명의 하기 방법에 따라 제조하였다. 우선, 일련의 구성요소 및 이들의 상대량 범위를 정하였다. 이것들은 잠재적 혐기성 조성물을 나타내는데, 이로부터 최적화 조성물을 결정할 수 있다. 추구하는 물성 중에는 높은 최종적 경화 강도뿐만 아니라 개선된 고정 또는 세트 시간(fixture or set time), 더 우수한 강도를 더 빠르게 발현하는 능력이 있다. 최종의 최적화된 조성물이 열거한 가능한 구성요소들 전부를 이용하거나 이용하지 않을 수 있다는 것을 이해할 것이다. 오히려, 상기 구성요소들은 하나의 혐기성 접착제 조성물 모델을 생성하기 위해 사용되는 여러 세트의 데이터 선택을 나타낸다.

잠재적 혐기성 조성물 구성요소 및 이들의 상대량 범위의 매트릭스를 확립하였다. 이 매트릭스는 CAD/CHEM과 같은 공지된 시판되는 DOE 프로그램을 이용하여 모델링되었다. 이 모델에서의 구성요소들은 독립 변수이다. 상기 DOE 소프트웨어 프로그램은 통계적으로 이러한 모델들을 확인한다.

선택된 조성물들은 DOE 소프트웨어의 통계적 분석에 의하여 사전에 확인된 목적하는 물성에 근거한 물리적 시험을 위해 선택된다. 물성 시험의 결과들은 종속 변수를 나타내며, 이것들은 이어서 컴퓨터에 보내지고 접착제 조성물과 관련시켜 시험하지 않은 조성물에 대한 최적화된 특성들을 예측하고 외삽한다. 목적하는 물성을 위한 최상의 조성물에 관한 질문을 상기 소프트웨어에 입력할 수 있으며 예측한 결과가 제공된다.

목적하는 조성물을 위한 예측된 물성을 청구하기 위해 질문들을 입력할 수 있다. 예를 들어, DOE는 주어진 조성물의 최적화를 배우고 개량하도록 신경회로망을 사용한다. 개선된 경화 속도 및 고정 시간에 대하여 최적화 조성물들을 이러한 방식으로 얻는다. 신경회로망은 물리적 시험 결과를 혐기성 접착제 조성물과 관련시켜 목적하는 물성 및 경화 프로파일을 갖도록 디자인된 최적화 조성물을 생성시킨다.

DOE 기술을 사용하여 측정할 수 있는 객관적 시험 데이터로는 물리적 강도 데이터, 안정성 데이터, 내열성 데이터, 경화 속도 데이터, 점도 데이터, 내용매성 데이터, 간극을 통한 경화 데이터, 열적 팽창 데이터, 인성 데이터, 용해도 데이터, 밀도 데이터, 모듈러스 데이터, Tg, 열노화 데이터 및 이들의 조합이 있다. 접착제 조성물에서 특히 중요한 것은 토크 데이터, 인장 데이터, 전단 데이터, 압축 데이터, 신장 데이터, 충격 데이터 및 이들의 조합과 같은 강도 데이터이다. 안정성 및 저장 수명 데이터와 같은 기타 물성도 본 발명의 최적화 방법에 이용할 수 있다.

혐기성 접착제 조성물 외에, 본 발명의 최적화 방법은 또한 시아노아크릴레이트 접착제, 실리콘 접착제, 에폭시 접착제, 아크릴계 접착제 등을 최적화하는데 사용할 수 있다.

상기 디자인 실험 결과로서, 하기 조성을 갖는 최적화된 혐기성 조성물을 얻었다:

본 발명의 조성물 1본 발명의 조성물 1

[표 1]

성 분	중량%
단량체 PEGMA[1]	20.70
EBIPMA[2]	72.35
경화시스템 큐멘 히드로퍼옥시드 사카린 APH[3]	1.0 1.0 0.5
기타 첨가제 안정화제, 킬레이트제, 염료, 증점제	4.45
전체	100.00
[1] 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 [2] 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 [3] 1-아세틸 2-페닐 히드라진	

최적화의 결과로서, 현재 시판되고 있는 제품으로부터 수많은 경화 구성요소들을 제거하였고, 상기 경화 시스템 구성요소의 상대적 백분율을 목적하는 특성들을 얻기 위해 적합화하였다.

상기 발명적 조성물을 록타이트 쓰레드록커(Loctite Threadlocker) 243(시판되는 혐기적으로 경화가능한 조성물)와 비교할 수 있다. 록타이트 쓰레드록커 243은 하기 파라미터들을 갖는 조성을 가진다:

시판되고 있는 록타이트 쓰레드록커 243시판되고 있는 록타이트 쓰레드록커 243

[표 2]

성분	중량%
PEGMMA	60-65
PGDOA[1]	20-25
폴리(비닐 아세테이트)	5-10
폴리(에틸렌)	3-5
큐멘 히드로퍼옥시드	1-3
카스토르유 유도체	1-3
개질된 이산화규소	1-3
사카린	1-3
APH	0.1-1
말레산	0.1-1
[1]폴리글리콜 디옥타노에이트	

본 발명의 조성물 1을 다양한 금속으로된 너트 및 볼트에 대한 실온 토크 강도에 대하여 시험하였다. 상기 너트들을 볼트 상에 미리 토크를 주고 DIN 54454에 따라 시험하였다. 이러한 토크 강도를 록타이트 쓰레드록커 243과 비교하고 결과를 하기 표로 만들었다. 표로부터 알 수 있듯이, 인치-파운드로 측정된 토크 강도의 양은 사용 금속에 따라 변한다. 스틸, 구리 또는 황동과 같은 구리함유 합금과 같은 특정 금속들이 혐기성 접착제 조성물의 경화 속도를 촉진하기 때문에 고도로 활성인 표면으로 간주된다. 이러한 조성물들은 중합 과정에서 그들의 최종 경화 강도의 대부분을 일찍 발현한다. 스테인레스 스틸, 아연 디크로메이트 및 카드뮴을 포함하는 덜 활성인 표면 상에서, 경화 속도는 더 느리며, 상기 조성물은 그 경화 강도를 발현하는데 더 길게 걸린다. 종종 이러한 표면에 대한 최종 경화 강도는 활성 기재보다 더 낮다.

표 1 내지 4 각각으로부터, 너트 및 볼트로 사용된 금소 형태와 상관없이 본 발명의 조성물 1이 시판되는 혐기성 접착제 제품인 록타이트 쓰레드록커 243보다 상당히 더 높은 초기-브레이크 토크 값을 나타낸다는 것이 명백하다. 각각의 시험 시간 간격에서 상기 발명적 조성물에 의해 상당히 더 높은 물리적 강도를 얻었다. 실온에서 24시간 후에 완전경화에 도달하였다는 것을 혐기성 화학 분야의 통상적인 숙련자들은 일반적으로 이해할 것이다.

[표 3]그리스가 제거된 스틸 너트 및 볼트에 대한 초기-브레이크 실온 토크 값(인치-파운드)

	5분	10분	30분	1시간	24시간
본 발명의 조성물 1	81	90	149	179	283
쓰레드록커 243*	40	45	74	115	225

[표 4]다시 기름칠한 스틸 너트 및 볼트에 대한 초기-브레이크 실온 토크 값(인치-파운드)

	5분	10분	30분	1시간	24시간
본 발명의 조성물 1	45	50	86	90	213
쓰레드록커 243*	39	44	53	56	113

[표 5]

	5분	10분	30분	1시간	24시간
본 발명의 조성물 1	44	51	60	67	80
쓰레드록커 243*	37	39	50	72	131

[표 6]스테인레스 스틸 너트 및 볼트에 대한 초기-브레이크 실온 토크 값(인치-파운드)

	5분	10분	30분	1시간	24시간
본 발명의 조성물 1	44	58	67	79	167
쓰레드록커 243*	36	35	45	83	157

하기 표 5는 본 발명의 조성물이 록타이트 243*과 비교시, 처음 5분 내에 그의 최종적 물리적 강도의 상당 부분을 달성하였음을 보여준다.

[표 7]주어진 시간 간격 동안 도달한 24시간 경화 토크 강도의 퍼센트

	본 발명의 조성물 1본 발명의 조성물 1	록타이트 243록타이트 243
그리스제거된 스틸*		
5분	28.6%	17%
10분	31.8%	20%
30분	52.6%	32%
1시간	63%	51%
다시 기름칠한 스틸*		
5분	21%	34%
10분	23%	38%
30분	40%	46%
1시간	42%	49%
스테인레스 스틸*		
5분	26%	22%
10분	34%	22%
30분	40%	28%
1시간	47%	52%
아연*		
5분	55%	28%
10분	63.75%	29.8%
30분	75%	38%
1시간	83.75%	55%
*너트 및 볼트들은 DIN 54454에 따라 미리 토크를 줌.		

상기 데이터는 약 5분 미만에 본 발명의 혐기성 접착제 조성물이 그리스가 제거된 스틸과 같은 기재 상에서 그 최종적 토크 강도의 약 30* 이상에 도달하였고 아연 상에서 그 최종적 토크 강도의 55% 만큼 도달하였다는 것을 보여준다. 다시 기름칠한 스틸과 같은 기재상에서, 본 발명의 조성물은 록타이트 쓰레드록커 243과 비교시 상당히 개선된 경화 속도 및 최종 토크 강도를 보인다. 표 2는 록타이트 쓰레드록커 243과 비교시 본 발명의 조성물 1에 대한 특정 시간 간격에 걸친 토크 강도의 발전을 보여준다.

모든 시간 간격에서, 본 발명의 조성물 1은 더 높은 토크 강도를 나타내었으며, 특히 1시간 간격에서는, 상기 조성물 1은 록타이트 쓰레드록커 243보다 50% 더큰 토크 강도를 나타내었다.

상기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것이며, 어떠한 방식으로는 하기 청구항으로 정의되는 본 발명의 사상 및 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 (메트)아크릴레이트 단량체;

b)(i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질; 및

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii)는 각각 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질의 환원을 위한 촉진제

를 포함하는 상기 (메트)아크릴레이트 단량체를 위한 경화 시스템

을 포함하며, 그 반응 생성물이 산화가능한 요소(이 요소는 산화를 통하여 조성물을 경화시키는데 관여함)에 대하여 개선된 초기 실온 토크 강도를 보이고, 여기서 상기 경화 시스템은 약 5분 이하의 시간에 그의 24시간 경화된 토크 강도의 약 30% 이상에 도달하는데 충분한 양으로 존재하며, 총 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 양으로 말레산이 없는 혐기성 접착제 조성물.

청구항 2.

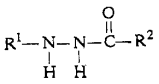
제1항에 있어서, 상기 자유 라디칼 생성 물질이 과산화 화합물인 조성물.

청구항 3.

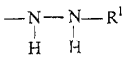
제1항에 있어서, 상기 산성 환원제가 사카린인 조성물.

청구항 4.

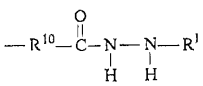
제1항에 있어서, 상기 촉진제가 하기 화학식을 갖는 화합물인 조성물.



식 중, R^1은 탄소원자 2 내지 6개의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐 및 시클로알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 아미노 및 하기 군으로부터 선택된다:



및



식 중, R^{10} 은 탄소원자 1 내지 약 10개를 함유하는 알킬기, 탄소원자 2 내지 약 10개를 함유하는 알케닐기, 및 약 10개 이하의 탄소원자를 함유하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 촉진제가 1-아세틸-2-페닐 히드라진, 1-아세틸-2(p-톨릴) 파라-톨루엔 술포닐 히드라지드, 1-포르밀-2-페닐 히드라진 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 자유 라디칼 생성 물질 및 자유 라디칼 생성 물질을 위한 상기 산성 환원제가 각각 총 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 경화 시스템의 (i) 및 (ii) 각각이 총 조성물의 중량을 기준으로 약 1 중량%로 존재하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 촉진제가 구성요소 (i) 또는 (ii)의 약 절반에 해당하는 양으로 존재하는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 초기 실온 토크 강도가 약 60분 이하의 시간에 그의 완전 경화된 강도의 약 50% 보다 더 큰 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 안정제, 격리제, 염료, 형광제, 점도 개질제, 촉진제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 한 구성요소를 더 포함하는 조성물.

청구항 11.

a) 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 (메트)아크릴레이트 단량체;

b)필수적으로

(i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질; 및

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii)은 각각 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질의 환원을 위한 촉진제

로 이루어진 상기 (메트)아크릴레이트 단량체를 위한 경화 시스템

을 포함하며, 그 반응 생성물이 산화가능한 요소(이 요소는 산화를 통하여 조성물을 경화시키는데 관여함)에 대하여 개선된 초기 실온 토크 강도를 보이고, 여기서 상기 경화 시스템은 약 5분 이하의 시간에 그의 24시간 경화된 토크 강도의 약 30% 이상에 도달하는데 충분한 양으로 존재하며, 총 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 양으로 말레산이 없는 혐기성 접착제 조성물.

청구항 12.

a) 총 조성물의 중량을 기준으로 60 중량% 미만의 양으로 존재하는 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체;

b)(i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질; 및

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii)은 각각 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질의 환원을 위한 촉진제

를 포함하는 상기 (메트)아크릴레이트 단량체를 위한 경화 시스템

을 포함하며, 그 반응 생성물이 산화가능한 요소(이 요소는 산화를 통하여 조성물을 경화시키는데 관여함)에 대하여 개선된 초기 실온 토크 강도를 보이고, 여기서 상기 경화 시스템은 약 5분 이하의 시간에 그의 24시간 경화된 토크 강도의 약 30% 이상을 이루는데 충분한 양으로 존재하는 혐기성 접착제 조성물.

청구항 13.

(i) 1종 이상의 혐기적으로 경화가능한 (메트)아크릴레이트 단량체;

(ii) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질;

(iii) 상기 자유 라디칼에 대한 산성 환원제((i) 및 (ii) 각각은 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iv) 상기 자유 라디칼 생성원의 환원을 위한 촉진제의

혼합물을 배합하는 단계들을 포함하며, 산화가능한 요소(이 산화가능한 요소는 그의 산화를 통하여 경화에 관여함)에 대한 초기 실온 토크 강도가 약 5분 이하의 시간에 그의 24 시간 경화된 강도의 약 30% 이상에 이르는 혐기성 접착제 조성물(여기서, 상기 혐기성 접착제 조성물은 총 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1.0 중량%의 양으로 말레산이 없음)을 제조하는 방법.

청구항 14.

(i) 1종 이상의 자유 라디칼 생성 물질;

(ii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 산성 환원제((i) 및 (ii) 각각은 실질적으로 동등한 양으로 존재함); 및

(iii) 상기 자유 라디칼 생성 물질을 위한 촉진제

를 포함하는 혐기성 접착제 조성물을 그의 산화를 통하여 혐기성 경화에 관여할 수 있는 짝 부품 사이에 도포하는 단계; 및

상기 혐기성 접착제 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 기재 결합 방법{여기서, 상기 경화 시스템은 약 5분 이하의 시간에 그의 24시간 경화된 토크 강도의 약 30% 이상을 이루기에 충분한 양으로 존재하며, 상기 혐기성 접착제 조성물은 총 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 양으로 말레산이 없음}.

청구항 15.

a) 접착제 조성물 요소들의 일련의 데이터를 기계 판독가능한 저장매체에 제공하는 단계;

b) 독립 변수들을 나타내는 일련의 접착제 조성물들을 포함하는 통계적으로 유효한 실험 디자인 모델을 생성하는 단계 ;

c) 상기 단계 b)로부터의 일련의 접착제 조성물의 객관적 시험 데이터를 생성하는 단계(상기 시험 데이터 결과는 일련의 종속 변수를 나타냄); 및

d) 독립 변수와 종속 변수간의 관계를 확립시켜, 목적하는 물성을 위한 최적화된 접착제 조성물을 생성하는 단계

를 포함하는 일련의 목적하는 특성들을 제공하기 위해 접착제 조성물을 최적화하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 독립 변수 데이터 세트의 통계적 유효성 확인이 통계 분석을 이용하여 행해지는 것인 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 객관적 시험 데이터가 물리적 강도 데이터, 안정성 데이터, 내열성 데이터, 경화 속도 데이터, 점도 데이터, 내용매성 데이터, 간극을 통한 경화(cure through gap) 데이터, 열적 팽창 데이터, 인성 데이터, 용해도 데이터, 밀도 데이터, 모듈러스 데이터, Tg 데이터, 열노화 데이터 및 이들의 조합을 포함하는 방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 강도 데이터가 토크 데이터, 인장 데이터, 전단 데이터, 압축 데이터, 신장 데이터, 충격 데이터 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 19.

제15항에 있어서, 상기 객관적 시험 데이터와 통계적으로 유효한 데이터 세트 사이의 상관관계 확립이 신경회로망을 이용하여 행해지는 방법.

청구항 20.

제15항에 있어서, 상기 접착제 조성물이 혐기성 접착제, 시아노아크릴레이트 접착제, 실리콘 접착제, 에폭시 접착제, 아크릴계 접착제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.