



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150341
(43) 공개일자 2023년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) C08F 285/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
C08F 285/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7032852

(22) 출원일자(국제) 2022년03월23일
심사청구일자 2023년09월25일

(85) 번역문제출일자 2023년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/013513

(87) 국제공개번호 WO 2022/210166
국제공개일자 2022년10월06일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-059627 2021년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1

(72) 발명자
타카하시 유스케
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메
1반 1고 덴카 주식회사 나이

타카노 치아키
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메
1반 1고 덴카 주식회사 나이

쿠리무라 히로유키
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메
1반 1고 덴카 주식회사 나이

(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **접착제 조성물, 접합체 및 접착제 조성물의 제조 방법**

(57) 요약

(메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머와, 라디칼 중합 개시제와, 유기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함하는 접착제 조성물로서, 레이저 회절·산란법에 의해 요구되는 접착제 조성물 중의 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에서, 직경 1 μ m 이상 200 μ m 이하의 2차 입자의 비율이 30부피% 이상인 접착제 조성물.

(52) CPC특허분류

C08J 3/126 (2021.05)

C08K 5/3435 (2013.01)

C08L 55/02 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 11/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머와,

라디칼 중합 개시제와,

유기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함하는 접착제 조성물로서,

레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 해당 접착제 조성물 중의 상기 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에서 직경 $1\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하의 2차 입자의 비율이 30부피% 이상인 접착제 조성물.

청구항 2

청구항 1에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 2차 입자의 입경 분포로부터 구해지는 2차 입자의 메디안 직경 D_{50} 이 $1\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하인 접착제 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 2차 입자의 입경 분포로부터 구해지는 2차 입자의 누적 90% 직경 D_{90} 이 $10\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하인 접착제 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 폴리머 입자의 1차 입자의 부피 평균 입자경이 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 이하인 접착제 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 폴리머 입자를 구성하는 폴리머는 디엔계 폴리머를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 폴리머 입자를 구성하는 폴리머는 (메트)아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체 및/또는 메틸(메트)아크릴레이트·(메트)아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 폴리머 입자는 코어셸형 폴리머 입자를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

엘라스토머를 더 포함하는 접착제 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

안정 라디칼을 갖는 안정 라디칼형 화합물을 더 포함하는 접착제 조성물.

청구항 10

청구항 9에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 안정 라디칼이 니트록시드 라디칼인 접착제 조성물.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 안정 라디칼형 화합물은 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 및 4-(메트)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 조성물.

청구항 12

청구항 9 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

상기 안정 라디칼형 화합물의 함유량이 상기 중합성 모노머 100질량부에 대하여 0.001질량부 이상 0.5질량부 이하인 접착제 조성물.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로서,

환원제를 더 포함하는 접착제 조성물.

청구항 14

청구항 13에 기재된 조성물로서,

해당 접착제 조성물은 제1제와 제2제로 이루어지고, 사용 직전에 혼합하여 사용하는 2제형의 접착제 조성물이며, 상기 제1제가 상기 라디칼 중합 개시제를 포함하고, 상기 제2제가 상기 환원제를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 15

제1 구조 부재,

제2 구조 부재,

상기 제 1 구조 부재와 상기 제 2 구조 부재를 접합하는 청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물의 경화체를 포함하는 접합체.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물을 제조하는 제조 방법으로서,

상기 중합성 모노머가 들어간 용기 내에 상기 폴리머 입자를 투입하여 교반하고, 상기 중합성 모노머에 상기 폴리머 입자를 분산시키는 분산 공정을 포함하고,

상기 투입시의 상기 중합성 모노머의 온도는 0℃ 이상 40℃ 이하인 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16의 제조 방법으로서,

상기 교반은 교반 날개를 이용하여 300mm/s 이상의 교반 주속도로 행해지는 접착제 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 접착제 조성물, 접합체 및 접착제 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 접착제 조성물로서는 에폭시계 접착제, 아크릴계 접착제, 우레탄계 접착제 등이 알려져 있다. 이들 중에서도 아크릴계 접착제는 일반적으로 유연 접착성이나 작업성의 장점 등의 점에서 우수하다.

[0003] 아크릴계 접착제의 일례로서, 특허문헌 1을 들 수 있다. 특허문헌 1에는 (1) (메트)아크릴산 유도체 모노머, (2) 중합 개시제, (3) 환원제 및 (4) 디엔계 코어 셸 폴리머를 함유하는 아크릴계 접착제 조성물이 기재되어 있다. 이 조성물에서, 디엔계 코어 셸 중합체는 MBS 수지(메틸메타크릴레이트·아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체)로서, (메트)아크릴산 유도체 모노머에 팽윤가능하고, 또한 25℃에서의 톨루엔 중에서의 팽윤도가 9.5 이상이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 특허 제4707320호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자는 검토 결과, 특허문헌 1에 기재된 접착제 조성물보다 저장 안정성의 관점에서 개선이 보이는 접착제 조성물을 완성시켰다. 구체적으로는 본 발명에 의해 제조 후에 시간이 경과해도 원하는 접착 강도가 얻어지는 접착제 조성물을 완성시켰다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은 이하에 제공되는 발명을 완성시켰다.

[0007] 본 발명에 따르면,

[0008] (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머와,

[0009] 라디칼 중합 개시제와,

[0010] 용기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함하는 접착제 조성물로서,

[0011] 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 해당 접착제 조성물 중의 상기 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에서, 직경 1 μ m 이상 200 μ m 이하의 2차 입자의 비율이 30부피% 이상인 접착제 조성물이 제공된다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면,

[0013] 제1 구조 부재와,

[0014] 제2 구조 부재와,

[0015] 상기 제1 구조 부재와 상기 제2 구조 부재를 접합하는 상기 접착제 조성물의 경화체를 포함하는 접합체가 제공된다.

[0016] 또한, 본 발명에 따르면,

[0017] 상기 접착제 조성물을 제조하는 제조 방법으로서,

[0018] 상기 중합성 모노머가 들어간 용기 내에 상기 폴리머 입자를 투입하여 교반하고, 상기 중합성 모노머에 상기 폴리머 입자를 분산시키는 분산 공정을 포함하고,

[0019] 상기 투입시의 상기 중합성 모노머의 온도는 0℃ 이상 40℃ 이하인 접착제 조성물의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 저장 안정성이 양호하고, 높은 접착 강도가 얻어지는 접착제 조성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 실시 형태에 관해 상세하게 설명한다.

[0022] 본 명세서 중, 수치 범위의 설명에 있어서의 「X ~ Y」라고 하는 표기는 특별히 언급하지 않는 한, X 이상 Y 이하를 나타낸다. 예를 들면, 「1 ~ 5질량%」란 「1질량% 이상 5질량% 이하」를 의미한다.

[0023] 본 명세서에서, 사용량은 제1제 및 제2제의 합계에 대한 양을 나타내는 것이 바람직하다.

[0024] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하고 있지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 갖는 것의 양쪽을 포함하는 것이다. 예를 들면, 「알킬기」란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0025] 본 명세서에서 「(메트)아크릴」이라는 표기는 아크릴 및 메타크릴 모두를 포함하는 개념을 나타낸다. 「(메트)아크릴레이트」 등의 유사한 표기에 대해서도 마찬가지이다.

[0026] 본 명세서에서 「유기기」라는 용어는 달리 언급되지 않는 한, 유기 화합물로부터 하나 이상의 수소 원자를 제외한 원자단을 의미한다. 예를 들면, 「1가의 유기기」란 임의의 유기 화합물로부터 1개의 수소 원자를 제외한 원자단을 의미한다.

[0027] <접착제 조성물>

[0028] 본 실시형태의 접착제 조성물은 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머와, 라디칼 중합 개시제와, 유기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함한다.

[0029] 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 본 실시형태의 접착제 조성물 중의, 상기 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에 있어서, 직경 1 μ m 이상 200 μ m 이하의 2차 입자의 비율은 30부피% 이상, 바람직하게는 40부피% 이상, 더욱 바람직하게는 50부피% 이상이다. 이 값은 100부피%이어도 되고, 99.5부피% 이하이어도 된다.

[0030] 본 발명자는 접착제 조성물의 저장 안정성을 개선하기 위해 다양한 검토를 수행하였다. 본 발명자는 상기와 같이 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에 있어서, 직경 1 μ m 이상 200 μ m 이하의 2차 입자의 비율을 30부피% 이상으로 하였다. 이에 의해, 저장 안정성이 양호하고, 높은 접착 강도가 얻어지는 접착제 조성물을 제공할 수 있었다.

[0031] 본 실시형태의 접착제 조성물의 제조 방법은 한정되지 않지만, 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포를 적절히 제어하는 관점에서는 적절한 제조 방법·제조 조건을 채용하는 것이 바람직하다. 제조 방법·제조 조건의 포인트로서는 예를 들면, 중합성 모노머와 폴리머 입자를 혼합할 때의 온도, 혼합시의 교반 속도(교반 주속도) 등을 적절히 제어하는 것을 들 수 있다. 제조 방법·제조 조건의 상세는 추후 설명한다.

[0032] 이하, 본 실시형태의 접착제 조성물이 포함할 수 있는 성분, 본 실시형태의 접착제 조성물의 물성, 그 외에 본 실시형태의 접착제 조성물에 관계되는 사항의 설명을 계속한다.

[0033] (중합성 모노머)

[0034] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머를 포함한다. 본 명세서에서는 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머를 간단히 「중합성 모노머」라고도 표기한다.

[0035] 중합성 모노머로서 구체적으로는 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0036] (i) 일반식



[0038] 로 표시되는 모노머.

[0039] 일반식 중, Z는 (메트)아크릴로일기, $CH_2=CHCOOCH_2CH_2-$ 기, $CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH_2CH_2-$ 기, $CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)-$ 기, $CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)-$ 기, $CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)CH_2-$ 기 또는 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)CH_2-$ 기를 나타내고, R_1 은 수소, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 시클로알킬기, 벤질기, 페닐기, 테트라히드로푸르푸릴기, 글리시딜기, 디시클로펜틸기, 디시클로헥텐틸기, (메트)아크릴로일기 및 이소보닐기를 나타낸다.

[0040] 이러한 모노머로서는 예를 들면, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산테트라히드롭푸르푸릴, (메트)아크릴산디시클로펜틸, (메트)아크릴산디시클로펜테닐, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 등을 들 수 있다.

[0041] (ii) 일반식

[0042] $Z-O-(R_{2O})_p-R_1$

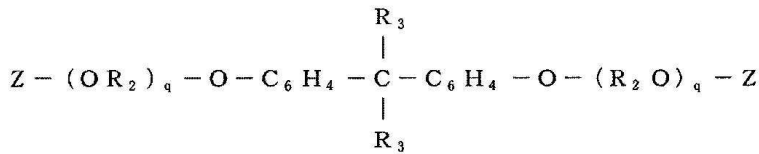
[0043] 로 표시되는 모노머.

[0044] 일반식 중, Z 및 R₁은 상술한 바와 같다. R₂는 -C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH₂CH(CH₃)-, -C₄H₈- 또는 -C₆H₁₂-를 나타내고, p는 1 이상 25 이하의 정수를 나타낸다.

[0045] 이러한 모노머로서는 예를 들면 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0046] (iii) 일반식

화학식 1



[0047]

[0048] 로 표시되는 모노머.

[0049] 일반식 중, Z 및 R₂는 상술한 바와 같다. R₃은 수소 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, q는 0 이상 8 이하의 정수를 나타낸다. Z, R₂, R₃, q는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0050] 이러한 모노머로서는 예를 들면 2,2-비스(4-(메트)아크릴옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴옥시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴옥시프로폭시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-(메트)아크릴옥시테트라에톡시페닐)프로판, 에톡시화비스페놀A 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0051] (iv) 상기 (i), (ii) 또는 (iii)에 포함되지 않는 다가 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르.

[0052] 이러한 모노머로서는 예를 들면 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0053] (v) (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머. 이러한 단량체는 예를 들면 수산기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 유기 폴리이소시아네이트 및 다가 알코올을 반응시킴으로써 얻어진다.

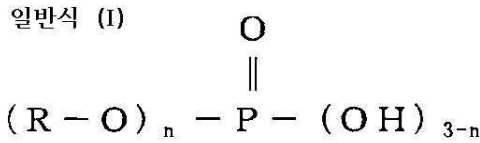
[0054] 수산기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르로서는 예를 들면, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산히드록시프로필 및 (메트)아크릴산히드록시부틸 등을 들 수 있다.

[0055] 유기 폴리이소시아네이트로서는 예를 들면 툴루엔다이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 및 이소포론다이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0056] 다가 알콜의 예는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 및 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다.

[0057] (vi) 일반식 (I)로 표시되는 산성 인산 화합물.

화학식 2



[0058]

[0059]

상기 일반식 중, R은 CH₂=CR₄CO(OR₅)_m-기(단, R₄는 수소 또는 메틸기, R₅는 -C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH₂CH(CH₃)-, -C₄H₈-, -C₆H₁₂- 또는 -C₂H₄-OCO-C₆H₁₀-를 나타내고, m은 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

[0060]

일반식(I)로 표시되는 산성 인산 화합물로서는 예를 들면, 에시드포스포옥시에틸(메트)아크릴레이트, 에시드포스포옥시프로필(메트)아크릴레이트, 비스(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 2-(메트)아크로일록시에틸에시드포스페이트 등을 들 수 있다.

[0061]

특히 바람직한 중합성 모노머(단관능 및 다관능)는 이하이다.

[0062]

· 단관능

[0063]

메틸(메트)아크릴레이트, 에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 노닐페놀(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산

[0064]

· 다관능

[0065]

에틸렌옥사이드 변성 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀A 디(메트)아크릴레이트 및 에톡시화 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트

[0066]

본 실시 형태의 접착제 조성물은 (i) ~ (vi)의 모노머 중 1만을 포함해도 되고, 2 이상을 포함해도 된다. 이들 중에서는 접착성이 크고, 접착 후의 피착체의 접착 변형이 작은 점에서, (i), (ii) 및 (vi) 중 1 또는 2 이상이 바람직하고, (i), (ii) 및 (vi)를 병용하는 것이 보다 바람직하다.

[0067]

(i)와 (ii)를 병용한 경우, 그 조성비는 질량비로 (i):(ii)=50 ~ 95 : 5 ~ 50이 바람직하고, 60 ~ 80 : 20 ~ 40이 보다 바람직하다. (vi)를 사용하는 경우, 사용량은 (i)와 (ii)의 합계 100질량부에 대하여 0.05질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 5질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0068]

(라디칼 중합 개시제)

[0069]

본 실시 형태의 접착제 조성물은 라디칼 중합 개시제를 포함한다. 라디칼 중합 개시제에 의해 중합성 모노머의 중합성 탄소-탄소 이중 결합이 중합되어 물품의 접착이 가능해진다.

[0070]

라디칼 중합 개시제로서는 열 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 열 라디칼 중합 개시제로서는 유기 과산화물을 바람직하게 들 수 있다. 유기 과산화물로는 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 파라멘탄 하이드로퍼옥사이드, 터셔리부틸 하이드로퍼옥사이드, 디소프로필벤젠 디하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 터셔리부틸 퍼옥시벤조에이트, 벤조일퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 안정성의 관점에서 쿠멘 하이드로퍼옥사이드가 바람직하다.

[0071]

덧붙여서, 라디칼 중합개시제와, 후술하는 환원제를 병용함으로써 경화성을 한층 향상시키거나 실온 경화를 실현할 수 있거나 한다.

[0072]

라디칼 중합 개시제의 양은 중합성 모노머 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.4질량부 이상 10질량부 이하가 보다 바람직하다. 적당히 많은 양의 라디칼 중합개시제를 사용함으로써 경화속도를 충분히 빨리 할 수 있다. 한편, 라디칼 중합개시제의 양이 지나치게 많지 않음으로써 저장 안정성을 더

욱 높일 수 있다.

- [0073] (폴리머 입자)
- [0074] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 유기 용매에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함한다. 「유기 용매에 의한 팽윤한다」란, 폴리머 입자를 유기 용제 등의 액체와 접촉시켰을 때, 폴리머 입자가 액체를 흡수하여 팽창하는 성질을 갖는 것을 의미한다. 구체적으로는 팽윤도는 바람직하게는 5배 이상, 보다 바람직하게는 7배 이상, 더욱 바람직하게는 9.5배 이상, 특히 바람직하게는 10배 이상이다. 팽윤도의 상한은 예를 들면 15배이다.
- [0075] 팽윤도는 전술한 특허문헌 1의 단락 0049에 기재된 바와 같이 하여 측정할 수 있다. 즉, 25℃에서 시료 1g을 틀루엔 100mL 중에서 24시간 정치하고, 그 후 틀루엔 중에 팽윤한 겔을 100메쉬의 철망(질량 A)으로 여과한다. 1분 후, 팽윤한 겔과 철망의 질량 B를 측정하고, 실온에서 하룻밤 공기 건조 후, 진공 건조를 행하고, 건조한 겔과 철망의 질량 C를 측정한다. 그리고, 팽윤도(배) = (B-A)/(C-A)의 식에 의해 팽윤도를 구할 수 있다.
- [0076] 폴리머 입자가 팽윤성이기 때문에 폴리머 입자 중에 중합성 모노머가 들어가, 폴리머 입자 중에서 중합이 일어나 결과적으로 접착 강도 등이 한층 높아질 것으로 기대된다.
- [0077] 본 명세서에서는 유기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 단순히 「폴리머 입자」라고도 표기한다.
- [0078] 보다 확실히 하기 위해 언급해 두자면, 본 명세서의 폴리머 입자의 각종 입자경 및 입경 분포에 관한 수치는 달리 언급하지 않는 한 접착제 조성물 중에서의 폴리머 입자의 수치(폴리머 입자가 팽윤하고 있을 경우에는 팽윤한 상태에서의 입경 등)을 나타낸다.
- [0079] 하나의 관점에서, 폴리머 입자는 바람직하게는 코어셸형 폴리머 입자를 포함한다. 코어셸형 폴리머 입자는 국제 공개 제2005/028546호나 일본 특허공개 2016-104834호 공보 등에 기재된 방법에 의해 얻어진다.
- [0080] 다른 관점에서, 폴리머 입자는 바람직하게는 디엔계 폴리머를 포함하고, 보다 바람직하게는 폴리머 입자를 구성하는 폴리머는 (메트)아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체 및/또는 메틸(메트)아크릴레이트·(메트)아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체를 포함한다.
- [0081] 2차 입자의 입경 분포로부터 구해지는 2차 입자의 메디안 직경 D_{50} 은 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상 $180\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이상 $150\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0082] 2차 입자의 입경 분포로부터 구해지는 2차 입자의 누적 90% 직경 D_{90} 은 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이상 $400\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0083] 이들 수치는 전술한 직경 $1\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하의 2차 입자의 비율과는 다른 관점에서, 조대한 2차 입자가 비교적 적다는 것을 규정한 것이다. 이들 수치를 조정함으로써 접착제 조성물의 성능을 한층 높일 수 있다.
- [0084] 2차 입자의 메디안 직경 D_{50} 과 2차 입자의 누적 90% 직경 D_{90} 의 조정은 예를 들면, 중합성 모노머와 폴리머 입자를 혼합할 때의 온도, 혼합시의 전단력 등을 적절히 제어함으로써 행한다. 전단력은 예를 들면, 교반 날개의 회전수, 교반 날개의 직경, 및 교반 속도(교반 주속도) 등을 적절히 선택함으로써 조정한다.
- [0085] 덧붙여서, 폴리머 입자의 「1차 입자」의 부피 평균 입자경은 바람직하게는 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $0.02\mu\text{m}$ 이상 $0.8\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.6\mu\text{m}$ 이하이다. 1차 입자의 부피 평균 입자경을 적절히 선택함으로써 접착제 조성물의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0086] 예를 들면, 폴리머 입자에 대하여 분쇄 공정과, 분쇄 처리 후의 체 분급 공정을 행함으로써 「1차 입자」의 부피 평균 입자경을 조정할 수 있다. 적절한 입경 분포를 갖는 폴리머 입자를 사용함으로써 「1차 입자」의 부피 평균 입자 크기를 조정할 수도 있다.
- [0087] 바람직하게 사용 가능한 폴리머 입자는 예를 들어 덴카주식회사 또는 주식회사카네카로부터 입수가 가능하다.
- [0088] 폴리머 입자의 양은 중합성 모노머 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이상 20질량부 이하가 보다 바람직하다. 적당히 많은 폴리머 입자를 사용함으로써 경화막의 인성을 한층 높일 수 있다. 한편, 폴리머 입자의 양이 지나치게 많지 않기 때문에 중합성 모노머 및 중합 개시제를 충분한 양으로 사용할 수 있어, 경화성이 한층 높아지는 경향이 있다.
- [0089] (엘라스토머)

- [0090] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 바람직하게는 1 또는 2 이상의 엘라스토머를 포함한다. 엘라스토머는 상기 폴리머 입자를 제외하는 것이 바람직하다. 엘라스토머를 사용함으로써 접착제 조성물의 경화체가 적당한 탄성을 가지게 되어, 예를 들면 인성의 한층 향상을 도모할 수 있다.
- [0091] 엘라스토머 성분으로서는 (메트)아크릴로니트릴-부타디엔-(메트)아크릴산 공중합체, (메트)아크릴로니트릴-부타디엔-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 및 (메트)아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 클로로술폰화 폴리에틸렌, 스티렌-폴리부타디엔-스티렌계 합성 고무 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머, 및 말단을 (메트)아크릴 변성한 폴리부타디엔이나 우레탄계 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0092] 그 중에서도 용해성 및 접착성의 점에서 (메트)아크릴로니트릴-부타디엔-(메트)아크릴산 공중합체, 및 (메트)아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체(NBR 등)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0093] 엘라스토머를 사용하는 경우 그 양은 중합성 모노머 100질량부에 대하여, 폴리머 입자와의 총합으로 5질량부 이상 40질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이상 30질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0094] (환원제)
- [0095] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 1 또는 2 이상의 환원제를 포함하는 것이 바람직하다. 라디칼 중합 개시제와 환원제를 병용함으로써 경화성을 한층 향상시키거나 실온 경화를 실현할 수 있다.
- [0096] 환원제는 중합 개시제와 반응하여 라디칼을 발생시키는 공지의 환원제이면 된다. 환원제로서는 제3급 아민, 티오요소 유도체, 전이금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 전이 금속염이 보다 바람직하다. 티오요소 유도체로서는 아세틸티오요소, 에틸렌티오요소 등을 들 수 있다. 전이 금속염으로는 나프텐산 코발트, 옥틸산 코발트, 나프텐산 구리 및 바나딜 아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다. 전이 금속염 중에서는 바나딜 아세틸아세토네이트가 바람직하다.
- [0097] 환원제를 사용하는 경우, 그 사용량은 중합성 모노머 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 5질량부 이하가 보다 바람직하다. 0.01질량부 이상 사용함으로써 경화 속도가 충분히 빨라지고, 10질량부 이하로 함으로써 저장 안정성이 보다 양호해진다.
- [0098] (파라핀)
- [0099] 본 실시 형태의 접착제 조성물은 파라핀을 포함해도 된다. 구체적으로는 공기에 접하는 부분의 경화를 신속하게 하기 위해서 각종 파라핀류를 사용할 수 있다. 파라핀으로는 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 카르나바 왁스, 밀랍, 라놀린, 고래 왁스, 셀레신 및 칸델릴라 왁스 등을 들 수 있다.
- [0100] 본 실시형태의 접착제 조성물이 파라핀을 포함하는 경우, 1개만의 파라핀을 포함해도 되고, 2개 이상의 파라핀을 포함해도 된다.
- [0101] 본 실시형태의 접착제 조성물이 파라핀을 포함하는 경우, 그 양은 중합성 모노머 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 3질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 2질량부 이하가 보다 바람직하다. 어느 정도 많은 양의 파라핀을 사용함으로써 경화 신속화의 효과를 충분히 얻을 수 있다. 한편, 파라핀의 양이 지나치게 많지 않음으로써 충분한 접착성을 얻으면서 경화 신속화의 효과를 얻을 수 있다.
- [0102] (기타 성분)
- [0103] 본 실시형태의 접착제 조성물은 상기 이외의 임의 성분을 포함해도 되고, 포함하지 않아도 된다.
- [0104] 일례로서, 본 실시 형태의 접착제 조성물은 사용시의 막 두께 조정을 위해, 스페이서(입자) 등을 포함해도 된다. 스페이서는 전형적으로는 폴리올레핀 등의 수지제의 구형 입자이다.
- [0105] 다른 예로서, 본 실시형태의 접착제 조성물은 저장 안정성의 향상(보관시의 변질을 억제)하기 위해, 각종 안정제를 포함해도 된다. 안정제의 종류로서는 (i) 페놀계 산화 방지제로서 알려져 있는 화합물, (ii) 퀴논계 화합물, 예를 들면 p-벤조퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르 등, (iii) 중합금지제로서 알려져 있는 화합물, 예를 들면 페노티아진 등의 아민계 중합 금지제, (iv) 안정 라디칼을 갖는 안정 라디칼형 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 접착제로서의 성능(인장 전단 접착 강도나 저장 탄성률)을 손상시키지 않고 저장 안정성을 향상시킨다는 점에서 안정 라디칼형 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0106] 안정 라디칼로서는 니트록시드 라디칼이 바람직하다. 니트록시드 라디칼인 안정 라디칼형 화합물로서 구체적으로는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, 4-(메트)아크릴로일옥

시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 등을 들 수 있다. 안정형 라디칼 화합물을 사용하는 경우, 이들로부터 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[0107] 안정 라디칼형 화합물 등의 안정제를 사용하는 경우, 그 함유량으로서는 접착제로서의 성능을 손상시키지 않고 저장 안정성을 향상시킨다는 점에서 중합성 모노머 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.001 질량부 이상 1 질량부 이하, 바람직하게는 0.001 질량부 이상 0.5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상 0.3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 질량부 이상 0.1질량부 이하이다.

[0108] (1제형/2제형)

[0109] 본 실시형태의 접착제 조성물은 이른바 일제형이어도 되고, 2제형(별도의 용기에 충전된 2의 제를 사용 직전에 혼합하여 사용하는 접착제 조성물)이어도 된다.

[0110] 2제형의 경우, 바람직하게는 라디칼 중합 개시제가 제1제에, 환원제가 제2 제에 각각 포함된다. 단, 제3급 아민은 제1제에 포함되는 것이 바람직하고, 티오요소 유도체나 전이 금속염은 제2제에 포함되는 것이 바람직하다. 다른 성분은 적절히 2제에 혼합할 수 있다. 사용 직전에 제1제와 제2제를 혼합하여 사용하면 된다.

[0111] 덧붙여서, 본 실시형태의 접착제 조성물이 2제형인 경우, 제1제와 제2제를 혼합한 후의 접착제 조성물이 상기 각 성분의 적합한 함유량의 범위에서 각 성분을 포함하도록, 제1제 및 제2제 중의 각 성분의 양을 조정하는 것이 바람직하다.

[0112] <접착제 조성물의 제조 방법>

[0113] 본 실시 형태의 접착제 조성물의 제조 방법은 한정되지 않는다. 그러나, 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포를 적절히 제어하는 관점에서는 적절한 제조 방법·제조 조건을 채용하는 것이 바람직하다. 제조 방법·제조 조건의 포인트로서는 예를 들면, 중합성 모노머와 폴리머 입자를 혼합할 때의 온도, 혼합시의 교반 속도 등을 적절하게 제어하는 것을 들 수 있다.

[0114] 본 실시형태의 접착제 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 중합성 모노머가 들어간 용기 내에 폴리머 입자를 투입하여 교반하고, 중합성 모노머에 상기 폴리머 입자를 분산시키는 분산 공정을 포함한다. 이 분산 공정에서, 폴리머 입자의 투입시의 용기 내의 중합성 모노머의 온도는 바람직하게는 0℃ 이상 40℃ 이하, 보다 바람직하게는 15℃ 이상 35℃ 이하이다.

[0115] 폴리머 입자 투입시의 중합성 모노머의 온도가 0℃ 이상이기 때문에 보다 짧은 시간에 폴리머 입자가 중합성 모노머 중에 분산되기 쉬워진다.

[0116] 또한, 투입시의 중합성 모노머의 온도가 40℃ 이하임으로써 폴리머 입자의 덩어리(응집체, 계분)가 발생하기 어려워지기 때문에 양호한 폴리머 분산 상태를 얻기 쉽다.

[0117] 분산 공정은 바람직하게는 교반 날개를 사용하여 중합성 모노머와 폴리머 입자를 혼합한다. 중합성 모노머 중에 폴리머 입자를 충분히 균일하게 분산시키기 위해 교반 날개의 교반 주속도는 바람직하게는 300mm/s 이상, 보다 바람직하게는 500mm/s 이상이다. 교반 주속도의 상한은 특별히 없지만, 설비 장치의 제약으로부터, 예를 들면 30000mm/s 이하이다.

[0118] <접착제 조성물의 용도/접합체>

[0119] 본 실시 형태의 접착제 조성물을 물품에 도포하여 경화시키는 등으로 함으로써 접착제 조성물의 경화체를 포함하는 접합체가 얻어진다. 구체적으로는 본 실시형태의 접착제 조성물을 사용함으로써 제1 구조 부재, 제2 구조 부재, 제1 구조 부재와 제2 구조 부재를 접합하는 접착제 조성 물체의 경화체를 포함하는 접합체를 얻을 수 있다.

[0120] 본 실시형태의 접착제 조성물은 특히 환원제를 포함하는 경우, 바람직하게는 가열을 하지 않아도(실온에서) 경화하여 물품을 접착할 수 있다. 물론, 접합체를 얻는데 있어서 가열을 행하는 것은 배제되지 않는다.

[0121] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수 있다. 또한, 본 발명은 상술한 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함된다.

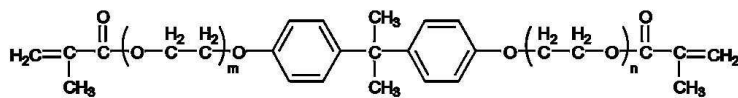
[0122] [실시예]

[0123] 본 발명의 실시 형태를 실시예 및 비교예에 의거하여 상세하게 설명한다. 보다 확실히 하기 위해 설명제

두자면, 본 발명은 실시예에만 한정되지 않는다.

- [0124] <접착제 조성물의 제조>
- [0125] 각 실시예 및 비교예의 A제(제1제) 및 B제(제2제)를 각각, 이하와 같이 하여 제조하였다.
- [0126] (1) 온도 조절이 가능한 조제용 용기 내에, 이후에 게재하는 표의 「중합성 모노머」에 기재된 모노머(단위: 질량부, 다른 성분도 마찬가지로) 및 「엘라스토머」에 기재된 NBR을 넣고, 교반 날개(앵커 날개)를 사용하여 60℃에서 1시간 교반 혼합했다.
- [0127] (2) 용기 내에, 이후에 게재하는 표의 「폴리머 입자」에 기재된 폴리머 입자를 투입하였다. 폴리머 입자의 투입시의 온도는 이후에 게재하는 표에 나타내었다. 그리고 교반 날개를 사용하여 1시간 동안 혼합하였다. 교반 날개의 회전수, 교반 날개의 직경, 및 교반 주(周)속도는 표에 기재된 바와 같다.
- [0128] (3) 나머지 성분을 용기 내에 투입하고, 실온에서 24시간 더 교반하여 충분히 혼합하였다.
- [0129] 이후에 게재하는 표에 있어서, 중합성 모노머, 라디칼 중합 개시제, 환원제 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실에 대해서는 시장에서 유통하고 있는 것을 적절히 사용하였다.
- [0130] 폴리머 입자 및 엘라스토머의 상세는 다음과 같다.
- [0131] 제품 1: 코어셀형 입자, 메틸메타크릴레이트·아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체, 특허문헌 1의 단락 0049에 기재된 바와 같이 하여 측정된 팽윤도: 14.0
- [0132] 제품 2: 코어셀형 입자, 아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체, 특허문헌 1의 단락 0049에 기재된 바와 같이 하여 측정된 팽윤도: 10.1
- [0133] NBR: JSR주식회사 제조 「230S」(결합아크릴로니트릴량: 35%, 무니 점도: 56)
- [0134] 에톡시화비스페놀A 디메타크릴레이트의 구조는 다음과 같다.

화학식 3



- [0135]
- [0136] <접착제 조성물 중의 폴리머 입자의 입경 분포 측정>
- [0137] 이하의 순서로 측정하였다.
- [0138] (1) 접착제 조성물 1g을 10mL 유리 바이알에 취하고, 여기에 4g의 메틸메타크릴레이트(도교화학공업 제조, >99.8%)를 첨가하였다(조성물을 희석하여 입경 분포를 측정하기 쉽게하기 위해 메틸메타크릴레이트를 사용했다).
- [0139] (2) 유리 바이알의 뚜껑을 닫고, 흔들지 않고 23℃에서 24시간 정치하였다. 정치 후의 유리 바이알로부터 상청액을 스포이드로 취하여, 이 상청액에 포함되는 폴리머 입자의 입경 분포를 측정하였다. 입경 분포의 측정은 JIS Z 8825:2013에 따라, 시마즈제작소 제조 레이저회절식 입경 분포 측정 장치 「SALD-2200」을 이용하여, 측정 온도: 23℃, 측정 용매: 메틸메타크릴레이트(도교화학공업 제조, > 99.8%)에서 실시하였다.
- [0140] (3) 측정 결과로부터 이하를 구했다.
- [0141] · 2차 입자의 입경 분포에 있어서, 직경 1μm 이상 200μm 이하의 2차 입자의 비율
- [0142] · 2차 입자의 메디안 직경 D50
- [0143] · 2차 입자의 누적 90% 직경 D90
- [0144] 보충하여 두자면, 일반적으로는 입경 분포의 측정에서는 2차 입자를 가능한 한 적게하기 위해 초음파 분산 등을 행하는 경우가 많다. 그러나, 이번에는 접착제 조성물 중에서의 폴리머 입자의 응집 상태를 반영한 입경 분포의

정보를 얻기 위해 초음파 분산 등의 분산 처리는 행하지 않고, 메틸메타크릴레이트로 희석 처리만을 행했다.

- [0145] <폴리머 입자 그 자체(1차 입자)의 입경 분포 측정>
- [0146] 이하의 순서로 측정하였다.
- [0147] (1) 폴리머 입자(제품 1 또는 제품 2) 0.1g을 10mL 유리 바이알에 취하고, 농도 0.2질량%의 헥사메타인산나트륨 수용액을 4.9g 첨가하고, 초음파(130W)로 10분간 분산 처리를 행하였다.
- [0148] (2) 이 분산액에 포함되는 폴리머 입자의 입경 분포를 측정하였다. 입경 분포의 측정은 JIS Z 8825:2013에 따라 시마즈제작소 제조 레이저회절식 입경 분포 측정 장치 「SALD-2200」을 이용하여 측정 온도: 23℃, 측정 용매: 순수에서 실시하였다.
- [0149] (3) 측정 결과 중, 폴리머 입자의 1차 입자의 부피 평균 입자경으로 하였다.
- [0150] <점성에 관한 측정·평가>
- [0151] JIS K 6838에 따라, 각 접착제 조성물(A제, B제)의 점도를 B형 점도계를 사용하여 로터 회전수 20rpm, 측정 시간 2분, 측정 분위기 온도 25℃에서 점도(단위: mPa·s)를 측정하였다. 이 점도 측정값을 A1로 하였다. 또한, 각 접착제 조성물(A제, B제)은 측정 전에 25℃ 분위기에 24시간 이상 정치해 두고, 액온이 25℃가 되도록 조정하였다.
- [0152] 또한, 각 접착제 조성물(A제, B제)을, 각각 500mL 폴리에틸렌병에 500g 충전하고, 이것을 23℃에서 1주간 정치했다. 그리고, 정치 후의 A제, B제의 점도를 동일한 방법으로 측정하였다. 이 점도 측정치를 A2로 하였다. 그리고, 점도 유지율 A(%)를 다음 식으로 산출했다.
- [0153] $A(\%) = (A2/A1) \times 100$
- [0154] 또한, 점성에 대해서는 틱스토로픽 인덱스(TI)도 측정하였다. 구체적으로는 상기 A1의 값과 회전수를, 20rpm에서 2rpm으로 바꾼 것 이외는 A1의 측정과 동일하게 하여 측정한 점도 A1'로부터, A1'/A1의 계산에 의해 TI를 구하였다.
- [0155] <접착 인성의 평가>
- [0156] JIS K 6854에 따라 다음과 같이 평가하였다. 평가는 온도 23℃, 상대습도 50%의 환경하에서 실시하였다.
- [0157] 우선, 각 실시예 및 각 비교예의 접착제 조성물의 A제와 B제를 등량 혼합한 혼합물을 준비하였다. 이 혼합물을 신속하게 한 장의 시험편 (200mm × 25mm × 1.6mm, SECC 강판)의 한쪽에 도포하였다. 그 후 즉시, 다른 한쪽의 시험편(200mm×25mm×0.5mm: SECC 강판)을 중첩하여 붙이고, 클립으로 고정했다. 그리고 실온에서 24시간 양생하였다. 이와 같이 하여 평가용 샘플을 얻었다.
- [0158] 얻어진 평가용 샘플을 사용하여, 박리 접착 강도(박리 강도, 단위: kN/m)를 측정하였다. 박리 접착 강도(단위: kN/m)는 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경 하에서, 인장 속도 50mm/분으로 측정하였다. 측정은 3회 실시하고, 평균값을 박리 강도로서 표에 기재하였다. 또한, 3회의 표준편차도 표에 기재하였다. 또한, 파괴 상태를 관찰한 결과도 표에 기재하였다. 파괴 상태에서는 파괴의 종류의 면적률을 구했다. 일반적으로 강한 접착 강도가 얻어지는 것은 응집 파괴가 일어나는 경우이므로 파괴 상태에서는 응집 파괴가 바람직하다.
- [0159] 상기 각종 정보를 정리하여 아래 표에 나타낸다. 중합성 모노머, 폴리머 입자, 엘라스토머, 라디칼 중합 개시제, 환원제, 및 기타 성분의 양의 단위는 질량부이다.

표 1

| 종합성 모드 | 메틸메타크릴레이트 | 진시예 1 | | 진시예 2 | | 진시예 3 | | 진시예 4 | | 진시예 5 | | 비교예 1 | |
|---------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | A세 | B세 | A세 | B세 | A세 | B세 | A세 | B세 | A세 | B세 | A세 | B세 |
| 중합성 모드 | 2-히드록시에틸메타크릴레이트 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 디시클로헥테닐메타크릴레이트 | 20 | 19 | 20 | 19 | 17 | 16 | 10 | 50 | 49 | | 20 | 19 |
| | 2-메타크로일옥시에틸메타크릴레이트 | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | | | | 20 | 20 |
| | 메타크릴산 | | 1 | | 1 | | | 1 | | | | | 1 |
| 폴리머 입자 | 에틸헥세메타크릴레이트 | | | | | 13 | 13 | | 20 | 20 | | 20 | |
| | 메타크릴레이트 | | | | | | | | 40 | 40 | | 40 | |
| | 히드록시프로필메타크릴레이트 | | | | | | | | 30 | 30 | | 30 | |
| | 에톡시화비스페놀A 디메타크릴레이트 | | | | | | | | 10 | 10 | | 10 | |
| 제동1 | 7 | 7 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 6 | 6 | | 14 | 14 | |
| 제동2 | 7 | 7 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 4 | 4 | | 7 | 7 | |
| 라디칼 중합제 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 0.1 | 5 | 5 | | 5 | 5 | |
| 완형제 | | | | | 1 | | | | | | 0.5 | 0.5 | |
| 폴리머 입자와 동일한 것 | 쿠베라이트의 분쇄물 | | | | | | | | | | 0.05 | | |
| | 바나듐아세틸아세토네이트 | | | | | | | | | | | 0.05 | |
| | 아세틸아세톤 | | | | | | | | | | | | 0.5 |
| 폴리머 입자의 분산액 | 온도: °C | 35.1 | 34.2 | 36.1 | 33.7 | 24.1 | 31.3 | 21.8 | 33.5 | 33.7 | 37.1 | 61.0 | 60.7 |
| | 교반시간(분) | 201 | 198 | 180 | 177 | 185 | 186 | 150 | 140 | 240 | 244 | 50 | 50 |
| | 교반속도(rpm) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 교반 주속도 (mm/s) | 842 | 828 | 754 | 741 | 775 | 779 | 628 | 566 | 1005 | 1022 | 209 | 209 |
| 입장 분포 | 2차입자의 입장분포에서의 직경 1~200μm의 비율 (단위: 부피 %) | 89.2 | 85.3 | 82.1 | 76.9 | 99.2 | 92.8 | 97.5 | 67.5 | 67.5 | 86.4 | 0.0 | 0.0 |
| | 2차입자의 메디안지름 D ₅₀ (단위: μm) | 20.5 | 17.7 | 85.0 | 75.1 | 94.3 | 67.6 | 27.1 | 20.4 | 21.5 | 83.3 | 735.9 | 822.2 |
| | 2차입자의 무게중량률 D ₉₀ (단위: μm) | 86.5 | 53.0 | 180.7 | 180.2 | 151.4 | 169.5 | 96.0 | 109.0 | 101.8 | 142.9 | 923.2 | 961.6 |
| | 폴리머 입자의 1차입자의 부피평균 입자경 (폴리머 입자 2차입자를 분산시켜 측정할 것, 단위: μm) | 0.065 | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.145 | 0.145 | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.055 |
| 침식 | 제조후 침도 (23°C, 20rpm/A1) (mPa·s) | 20100 | 21000 | 10400 | 11800 | 15600 | 14600 | 3040 | 3170 | 19600 | 21600 | 19190 | 17260 |
| | 23°C × 1주 침제후 침도 (23°C, 20rpm/A2) (mPa·s) | 20900 | 20300 | 10600 | 12100 | 14600 | 13900 | 3010 | 3030 | 19800 | 21500 | 15970 | 10460 |
| | 침도유지율 A (%) | 104 | 97 | 102 | 103 | 94 | 95 | 89 | 86 | 101 | 100 | 83 | 61 |
| | T. I. (텍스트로프, 인덱스) | 3.1 | 4.7 | 3.1 | 3.4 | 2.8 | 2.8 | 2.1 | 2.2 | 4.1 | 4.3 | 2.3 | 1.9 |
| 침착입장 | 바리강도: kN/m | | | | | 5.4 | | | | | 4.7 | | 2.9 |
| | 평균인...바리강도(m=5측정)의 표준편차 | | | | | 0.03 | | | | | 0.1 | | 0.3 |
| 과제 상태 | 응집과제 100% | | | | | 0.03 | | | | | 0.1 | | 0.1 |
| | 응집과제 100% | | | | | 0.06 | | | | | 0.1 | | 0.1 |
| 응집과제 60% | 응집과제 100% | | | | | 0.06 | | | | | 0.1 | | 0.1 |
| | 응집과제 60% | | | | | 0.1 | | | | | 0.1 | | 0.1 |

[0160]

[0161]

상기 표에 나타난 바와 같이, 폴리머 입자의 직경 1μm 이상 200μm 이하의 2차 입자의 비율이 30부피% 이상인 접착제 조성물의 점도 유지율 A는 거의 100%였다. 즉, 저장 안정성은 양호했다.

[0162]

또한, 폴리머 입자의 직경 1μm 이상 200μm 이하의 2차 입자의 비율이 30부피% 이상인 접착제 조성물을 사용함으로써 SECC 강판끼리를 강하게 접착할 수 있었다. 즉, 높은 접착 강도를 얻을 수 있었다.

[0163]

본 발명자는 접착제 조성물의 저장 안정성을 개선하기 위해 다양한 연구를 수행하였다. 검토를 통해 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 종래의 접착제 조성물에서는 조성물 중에서 폴리머 입자(디엔계 코어셀 폴리머 등)가 과도하게 응집하여 조대한 2차 입자를 형성해 버리고 이는 시간이 지남에 따른 접착 강도의 저하와 연관된 것으로 추정되었다. 구체적으로는 특허문헌 1에 기재된 접착제 조성물은 제조 후의 시간의 경과에 의해 원하는 접착 강

도를 얻을 수 없게 될 우려가 있고, 제조 후는 신속하게 사용하는 것이 바람직하다는 과제가 있었다.

- [0164] 이 추정에 기초하여, 본 발명자는 상기와 같이 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포에 있어서, 직경 1 μm 이상 200 μm 이하의 2차 입자의 비율을 30부피% 이상으로 했다. 이에 의해, 저장 안정성이 양호하고, 높은 접착 강도가 얻어지는 접착제 조성물을 제공할 수 있었다.
- [0165] 본 명세서에서는 주로 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 모노머와, 라디칼 중합 개시제와, 유기 용제에 의해 팽윤하는 성질을 갖는 폴리머 입자를 포함하고, 폴리머 입자의 응집체인 2차 입자의 입경 분포가 특징적인 「접착제 조성물」에 대해 설명하였다. 그러나, 본 명세서에서 설명한 접착제 조성물은 접착 이외의 분야, 예를 들면 피복재 및 주입제로서도 사용가능하다. 환언하면, 본 명세서에서 설명한 접착제 조성물은 용도가 한정되지 않는 조성물, 경화성 조성물, 수지 조성물로서 사용할 수도 있다.
- [0166] 이 출원은 2021년 3월 31일에 출원된 일본 출원 특원 2021-059627호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 도입한다.