



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월12일
 (11) 등록번호 10-0941711
 (24) 등록일자 2010년02월03일

(51) Int. Cl.
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 83/00* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7010910(분할)
 (22) 출원일자 2007년11월21일
 심사청구일자 2007년05월14일
 (85) 번역문제출일자 2007년05월14일
 (65) 공개번호 10-2007-0067209
 (43) 공개일자 2007년06월27일
 (62) 원출원 특허 10-2001-7009128
 원출원일자 2001년07월20일
 심사청구일자 2005년11월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2000/008195
 (87) 국제공개번호 WO 2001/38085
 국제공개일자 2001년05월31일
 (30) 우선권주장 JP-P-1999-00331122 1999년11월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌 JP 02274783 A*
 JP 07138538 A*
 JP 10119169 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
 (72) 발명자 후지타 마히토
 일본국 오사카후 이바라키시 오이케 2-29-7-비205
 나이토 시게키
 일본국 오사카후 스이타시 야마다니시 2-8-에이6-107
 (74) 대리인 특허법인화우

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이시근

(54) 수지조성물 및 이를 포함하는 접착제와 적층체

(57) 요약

본 발명은, 사용시에는 높은 접착성을 가지고, 에너지를 적층체에 조사한 후에는 기재의 박리가 용이한 (A) : 기재, (B) : 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제 및 (C) : 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제를 차례로 적층하여 이루어지는 박리가 용이한 적층체, 및 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물을 제공한다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

특허청구의 범위

청구항 1

실릴기말단 폴리에테르와 경화촉매를 함유하는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하거나, 상기 변성 실리콘 수지 및 에폭시수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 발포제가 열팽창성 중공구체, 무기발포제 및 유기발포제로부터 선택되는 적어도 1종류인 것을 특징으로 하는 수지조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 기재된 수지조성물을 유효성분으로 하는 접착제.

청구항 4

제 3항에 기재된 접착제와, 피착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 경화촉매가 주석계 화합물 또는 지방족 폴리아민인 것을 특징으로 하는 수지조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 기재와 접착제로 이루어지는 적층체에 관한 것이다. 상세하게는 적층체의 사용시에는 높은 접착성을 가지고, 기재를 리사이클할 때는 그 적층체에 에너지를 수용하게 함으로써 기제가 그 적층체로부터 용이하게 박리됨과 동시에, 얻어진 기제에 접착층이 거의 부착하지 않는 것을 특징으로 하는 용이박리성이 우수한 적층체에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 또한 그 적층체를 구성하는 접착제의 유효성분으로서 사용되는 특정한 수지조성물에도 관한 것이다.
- [0003] 기재와 접착제를 적층하여 이루어지는 적층체는, 자동차용 부품, 가전제품, 일렉트로닉스제품, 사무용품, 생활용품 등, 수많은 물품에 사용되고 있다. 최근 기제를 리사이클(재이용)하기 위하여 기제를 적층체로부터 회수하는 방법이 요구되고 있다. 종래부터 기제를 리사이클할 때에 열에너지 또는 전자기에너지를 적층체에 수용하게 함으로써 접착층의 접착력이 저감되어 기제를 용이하게 박리하여 리사이클할 수 있는 적층체가 제안되어 있다 (일본국 특개평5-43851호 공보, 특개평6-33025호 공보, 특개평10-119169호 공보).
- [0004] 예를 들면 일본국 특개평5-269906호 공보에는 기재/가교성 폴리머/발포제를 함유하는 가교성 폴리머(발포제와 우레탄수지를 함유하는 접착제)/가교성 폴리머/기재로 이루어지는 적층체 및, 기재/발포제를 함유하는 가교성 폴리머(발포제와 우레탄수지를 함유하는 접착제)/기재로 이루어지는 적층체가 개시되고, 그 적층체에 에너지를 조사함으로써 기제를 박리, 회수할 수 있는 것이 보고되어 있다.
- [0005] 그러나 본 발명자들이 이들 적층체에 에너지를 조사한 바, 기제가 적층체로부터 박리되나, 박리한 기제에는 접착층이 부착되어 있어 기제를 그대로 재이용하는 것은 곤란한 것이 분명하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0006] 이와 같은 상황 아래, 본 발명자들은 적층체의 사용시에는 접착제가 기재와 강한 접착력을 가지는 반면, 그 기재를 리사이클할 때는 그 기재에 접착층이 부착하지 않는 적층체를 찾아내도록 기재와 접착제로 이루어지는 적층체에 대하여 예의 검토한 결과, 에너지를 수용함으로써 박리 가능해지는 접착제에 더하여, 또한 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제를 차례로 적층함으로써 적층체의 사용시에는 접착제가 기재와 강한 접착력을 가지는 반면, 기재를 리사이클할 때에는 에너지를 적층체에 조사함으로써 기재를 적층체로부터 용이하게 박리시킬 수 있어 기재에 접착층이 거의 부착하지 않는, 또는 접착층이 부착하고 있어도 기재로부터 용이하게 박리할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0007] 본 발명자는 또한 특정한 가교성 폴리머와 발포제를 함유하는 수지조성물이 적층체로서 사용할 때에는 높은 접착성을 가지고, 적층체의 가열 후에는 용이박리성이 우수한 접착제인 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

[0008] 즉, 본 발명은

[0009] (A) : 기재

[0010] (B) : 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제

[0011] (C) : 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제를 차례로 적층하여 이루어지는 적층체 및 그 적층체를 함유하여 이루어지는 물품을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명은 또한 에폭시수지 및/또는 변성실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물 및 그 수지조성물을 유효 성분으로 하는 접착제를 제공하는 것이다.

[0013] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 검토한다.

[0014] 본 발명에서 사용되는 에너지로서는, 본 발명의 적층체로부터 기재를 리사이클할 때에 그 적층체가 수용하는 에너지로서, 구체적으로는 자외선, 가시광, 적외선, 레이저광 등의 빛에너지; 마이크로파, 초음파, 충격파, 전파, 자장 등의 전자기에너지; 가열, 냉각 등의 열에너지; α 선, β 선, γ 선, X 선, 중성자선 등의 원자에너지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 빛에너지 및 열에너지가 바람직하고, 특히 자외선 및 가열이 적합하다.

[0015] 본 발명에서 사용되는 기재(A)로서는, 예를 들면 철, 강철, 금, 은, 구리, 알루미늄 등의 금속; 유리, 석고, 도자기, 세라믹 등의 무기물, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 에폭시, 폴리우레탄, ABS, 고무 등의 플라스틱 또는 합성섬유; 면, 삼, 비단 등의 천연섬유; 비스코스레이온, 아세트산셀룰로오스 등의 화학섬유; 목재, 종이, 피혁 등을 들 수 있다. 그 중에서도 금속, 플라스틱이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 기재(A)로서, 섬유강화복합재료, 무기충전제를 함유하는 플라스틱등의 복합재료를 사용하여도 좋다.

[0017] 또 기재(A)에는 필요에 따라 (B)와의 접착면에 이형제, 도금 등의 피복, 플라즈마나 레이저 등에 의한 표면개질, 표면산화, 에칭 등의 표면처리를 실시하여도 좋다.

[0018] 본 발명에서 사용되는 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제(B)는 본 발명의 적층체를 사용할 때에는 기재와 강하게 접착하는 반면, 본 발명의 적층체에 에너지를 수용하게 함으로써 기재와 용이하게 박리 가능하게 되는 접착제이다. 구체적으로는 가열이나 자외선조사 등에 의해 에너지를 수용하여 접착제의 접착력이 저하되는 수지, 에너지를 수용하면 발포하는 발포제를 함유시킨 수지 등이 예시된다.

[0019] 에너지를 수용하여 접착제의 접착력이 저하되는 수지를 구체적으로 예시하면 가열에 의해 접착력이 저하되는 수지로서는, 예를 들면 에틸렌-아세트산비닐코폴리머 등의 저융점의 핫멜트(hotmelt)형의 접착제용 수지, 소정온도까지 가열시키면 왁스 등의 고체가소제가 부재와의 계면에 흘러나오는(bleed) 열가소성 접착제 등을 들 수 있고, 자외선에 의해 접착력이 저하되는 수지로서는 소켄화학사 제품 「SK 다인 SW-2」 등을 들 수 있다.

[0020] 또 후자에 사용되는 에너지를 수용하면 발포하는 발포제로서는, 예를 들면 가열함으로써 부피팽창하는 것을 들 수 있고, 구체적으로는 무기발포제, 유기발포제 및 열팽창성 중공구체 등이 예시된다. 무기발포제로서는 중탄산나트륨, 탄산 암모늄, 중탄산암모늄, 아질산암모늄 등의 탄산염화합물; 폴리인산아미드, 폴리인산암모늄, 인산멜라민 등의 인산염화합물; 전분, 셀룰로오스, 당류, 디펜타에리스리톨 등의 탄화성 재료; 마그네슘분말, 알루미늄분말 등의 경금속; 수소화붕소 나트륨, 수소화나트륨 등의 수소화물; 아지드화나트륨 등의 아지드화물 등

을 들 수 있다. 유기발포제로서는 아조디카르본아미드, 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조화합물; 디니트로소펜타메틸렌테트라민, N,N'-디니트로소-N,N'-디메틸테레프탈아미드 등의 니트로소화합물; p-톨루엔술포닐히드라지드, p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드), 히드라존카르본아미드 등의 히드라지드화합물; p-톨루엔술포닐아지드, 아세톤-p-설포닐히드라존, 멜라민, 요소, 디시안디아미드 등을 들 수 있다.

- [0021] 또 열팽창성 중공구체로서는 예를 들면 마즈모토유지세이야쿠 (주)제품 「마이크로스피어」와 같이 폴리염화비닐리덴, 염화비닐리덴과 아크릴로니트릴의 코폴리머, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴과 아크릴산메틸의 코폴리머 등으로 이루어지는 외피부분의 내부에 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 저비점탄화수소를 함유하는 입자지름 1 내지 50 μ 의 구체 등을 들 수 있다.
- [0022] 상기 발포제 중에서도 열팽창성 중공구체가 적합하다.
- [0023] 또한 상기 발포제는 단독 또는 2종 이상 병용하여도 좋다.
- [0024] 접착제(B)로서 사용되는 발포제를 함유하는 수지로서는 예를 들면 아세트산비닐에멀전, 요소, 시아노아크릴레이트, 우레탄 등의 실온 경화형의 수지; 페놀, 에폭시 등의 열경화성수지; 우레탄-아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등의 광경화성수지; 에틸렌비닐에스테르계 코폴리머 등, 핫멜트형의 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 열경화성수지 및/또는 광경화성수지 등의 가교성 폴리머가 바람직하고, 특히 광경화성수지가 적합하다.
- [0025] 발포제를 함유하는 수지로서, 점착 택(tack)을 가지는 점착제를 사용하면 적층체 제조시에 표면이 점착하여 취급이 어렵기 때문에 바람직하지 않다.
- [0026] 본 발명에 있어서의 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제(B)에는 필요에 따라 유기용매 및 물 등의 용제; 가스배리어성을 가지는 폴리비닐알콜, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 열가소성수지; 충전제, 산화방지제, 중합금지제, 밀착부여제; 계면활성제 등의 표면조정제; 자외선 흡수제, 산화방지제 및 대전방지제 등을 함유할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서의 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제(C)로서는 본 발명의 적층체로 이루어지는 물품을 폐기할 때에 그 물품에 에너지를 수용하게 하여도 접착제의 접착력이 저하되지 않는 접착제이면 좋고, 구체적으로는 아세트산 비닐에멀전, 요소, 시아노아크릴레이트, 우레탄 등의 실온경화형의 수지; 페놀, 에폭시 등의 열경화성수지; 우레탄-아크릴레이트, 에폭시-아크릴레이트 등의 광경화성수지; 에틸렌비닐에스테르계 코폴리머 등의 핫멜트형의 수지를 들 수 있다. 그 중에서도 핫멜트형의 수지나 실온경화형의 수지, 열경화성수지 및 광경화성수지등의 가교성 폴리머가 바람직하고, 특히 열경화성수지 및 광경화성수지가 적합하다.
- [0028] 접착제(C)로서는 본 발명의 적층체로 이루어지는 물품을 폐기할 때에 해당 적층체에 수용되는 에너지를 투과하는 것이 바람직하다.
- [0029] 접착제(C)로서 발포우레탄수지, 발포요소수지 등을 사용하면 (C)에 기포가 존재하여 접착력이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또 (C) 등의 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제로서, 점착택을 가지는 점착제를 사용하면, 적층체제조시에 표면이 점착하여 취급이 어렵기 때문에 바람직하지 않다.
- [0030] 접착제(B)로서 발포제를 함유하는 점착제를 사용하는 경우는 접착제(C)로서 (B)에서 사용하는 수지와 동일한 수지를 사용하여도 좋다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 접착제(C)에는 필요에 따라 유기용매 및 물 등의 용제; 가스배리어성을 가지는 폴리비닐알콜, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 열가소성수지; 충전제, 산화방지제, 중합금지제, 밀착부여제; 계면활성제 등의 표면조정제; 자외선 흡수제, 산화방지제 및 대전방지제 등을 함유할 수 있다.
- [0032] 상기한 바와 같이, 본 발명은 (A) : 기재, (B) : 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제 및 (C) : 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 점착제를 차례로 적층하여 이루어지는 적층체이나,
- [0033] 그 중에서도 상기 적층체의 접착제(C)의 접착층 표면에,
- [0034] (B') : 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 (B)와 동종 또는 다른 종류의 접착제
- [0035] (A') : (A)와 동종 또는 다른 종류의 기재를 차례로 적층하여 이루어지는 적층체는, (A) 및 (A')의 어느 기재라도 리사이클할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0036] 또 (A), (B), (C), (B'), (A')로 이루어지는 적층체의 기재(A')에 있어서, 접착층이 적층하지 않는 (A')의 표면에 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 점착제, 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 점착제 등을 차례

로 적층하여도 좋다.

- [0037] 이 경우에도, 접착제(C)로서는, 본 발명의 적층체로 이루어지는 물품을 폐기할 때에, 해당 적층체에 수용하는 에너지를 투과하는 것이 바람직하다. 여기서 투과란, 적층체가 에너지를 한 방향으로부터 수용할 때에, 에너지 수용층의 기재를 박리시킴과 동시에, 그 반대층의 기재를 박리시키는 정도로 에너지를 전파하는 것을 의미한다. 즉 (A), (B), (C), (B') 및 (A')를 차례로 적층하여 이루어지는 적층체에 있어서, (A)의 접착제가 적층하고 있지 않은 방향으로부터 에너지를 적층체에 수용시키면, 에너지는 (C)를 투과하기 때문에, (B)뿐만 아니라 (B')도 접착력이 저하되어, (A) 및 (A')의 어느 쪽의 기재도 박리되기 때문에, 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제(C)로서는, 본 발명의 적층체에 수용시키는 에너지를 투과하는 것이 바람직하다.
- [0038] 또 본 발명의 적층체 중에서도, (B) : 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제 및 (C) : 에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제로서, 각각 (B-1) : 발포제를 함유하는 가교성 폴리머 및 (C-1) : 가교성 폴리머를 사용한 것이 바람직하다. 즉,
- [0039] (A) : 기재
- [0040] (B-1) : 발포제를 함유하는 가교성 폴리머
- [0041] (C-1) : 가교성 폴리머
- [0042] 를 차례로 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체가 바람직하다.
- [0043] (B-1) 및 (C-1)에 사용되는 가교성 폴리머란, 접착 전에는 도포 가능한 액상, 또는 용제를 함유하는 용액 또는 용융물로서, 접착한 후, 분자내 가교하여 3차원 고분자가 되는 폴리머이며, 예를 들면 광경화성수지, 열경화성수지 등을 들 수 있다.
- [0044] 광경화성수지란, 통상 광경화성을 가지는 올리고머 및/또는 모노머와, 광중합개시제를 함유하는 수지이다. 광경화성을 가지는 올리고머 및/또는 모노머로서는 예를 들면 광래디컬 중합할 수 있을 것 같은 적어도 하나의 탄소-탄소 불포화결합을 가지는 올리고머 및/또는 모노머, 마이클부가 광중합이 일어날 수 있을 것 같은 분자말단에 2중결합을 가지는 올리고머와 폴리티올과의 조합 및 양이온 광중합할 수 있을 것 같은 지환식 에폭시화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 적어도 하나의 탄소-탄소 불포화결합을 가지는 올리고머 및/또는 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 탄소-탄소 불포화결합을 가지는 올리고머로서는, 통상 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 비닐기 등으로부터 선택되는 적어도 1종류의 불포화기를 가지는 올리고머 등이 사용된다. 구체적으로는 우레탄아크릴레이트, 우레탄 메타크릴레이트 등의 우레탄아크릴레이트류; 에폭시아크릴레이트, 에폭시메타크릴레이트 등의 에폭시아크릴레이트류; 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리에스테르메타크릴레이트 등의 폴리에스테르아크릴레이트류; 멜라민아크릴레이트, 멜라민메타크릴레이트 등의 멜라민아크릴레이트류; 아크릴수지아크릴레이트류, 불포화 폴리에스테르류 및 폴리엔류 등이 예시된다.
- [0046] 우레탄아크릴레이트류로서는, 예를 들면 유기폴리이소시아네이트, 폴리올 및 히드록시아크릴레이트계 화합물 등을 반응시켜 얻어진 것이어도 유기폴리이소시아네이트 및 히드록시아크릴레이트계 화합물을 반응시켜 얻어진 것이어도 좋다.
- [0047] 에폭시아크릴레이트류로서는, 예를 들면 비스페놀 A 에폭시수지, 노볼락형 에폭시수지 등의 에폭시수지에 아크릴산 및/또는 메타크릴산 등을 반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.
- [0048] 폴리에스테르아크릴레이트류로서는 예를 들면 다가알콜과 다가카르본산으로 합성되는 폴리에스테르폴리올에 아크릴산 및/또는 메타크릴산 등을 반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.
- [0049] 멜라민아크릴레이트류로서는, 예를 들면 멜라민, 요소, 벤조구안아민 등을 포르마린 등과 축중합하여 얻어지는 멜라민수지에 β-히드록시에틸아크릴레이트 등과 탈알콜반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.
- [0050] 아크릴수지 아크릴레이트류로서는, 예를 들면 아크릴수지에 포함되는 카르본산기, 수산기, 글리시딜기 등의 관능기에 아크릴산 및/또는 메타크릴산 등을 반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.
- [0051] 불포화 폴리에스테르류로서는, 예를 들면 푸마르산, 무수말레산 등의 α, β-불포화 디카르본산에 폴리올을 반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.
- [0052] 폴리엔류로서는, 예를 들면 유기 폴리이소시아네이트에 알릴알콜 및/또는 비닐알콜 등을 반응시켜 얻어진 것 등

을 들 수 있다.

- [0053] 한편, 탄소-탄소 불포화결합을 가지는 모노머로서는 통상, 단관능 아크릴계 모노머류, 다관능 아크릴계 모노머류 및 비닐기 함유 모노머류 등으로부터 선택되는 적어도 1종류의 불포화기 함유 모노머 등이 사용된다.
- [0054] 단관능 아크릴계 모노머류로서는 통상, 분자 내에 하나의 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 함유하는 화합물 등이 사용되고, 구체적으로는 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 디시클로펜텐일아크릴레이트, 디시클로펜텐일메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트 및 벤질메타크릴레이트 등의 고리구조를 함유하는 모노머류 및 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 및 2-히드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트 등의 수산기를 함유하는 모노머류를 들 수 있다.
- [0055] 또 상기 고리구조를 함유하는 모노머류에 있어서의 원료알콜 또는 페놀을 미리 알킬렌옥사이드로 변성한 단관능 아크릴계 모노머류 등도 사용할 수 있다. 특히 알킬렌옥사이드의 탄소수가 2 내지 3의 변성물이 바람직하고, 예를 들면 디시클로펜텐일옥시에틸아크릴레이트, 디시클로펜텐일옥시에틸메타크릴레이트, 페닐옥시에틸아크릴레이트 및 페닐옥시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0056] 다관능 아크릴계 모노머류로서는, 통상 분자 내에 2개 이상의 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 포함하는 화합물 등이 사용되고, 그 대표로서 아크릴레이트기 함유 화합물에 대하여 예시하면 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜히드록시피발린산디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 네오펜틸글리콜히드록시피발린산디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 트리스[아크릴옥시에틸]이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0057] 비닐기 함유 모노머류로서는, 예를 들면 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 분지지방산비닐 등의 비닐에스테르; 스티렌, 클로로스티렌, 알킬스티렌, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐; N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 등의 질소 함유 비닐 등을 들 수 있다.
- [0058] 광경화성수지로서는, 예를 들면 1종류 이상의 모노머, 1종류 이상의 올리고머, 1종류 이상의 모노머와 1종류 이상의 올리고머의 혼합물 등을 들 수 있으나, 얻어지는 광경화성수지의 점도, 경화성 및 접착성 등의 점에서 1종류 이상의 올리고머와 1종류 이상의 모노머의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0059] 광경화성수지에 함유되는 광중합개시제로서는, 예를 들면 카르보닐화합물, 황화합물, 아조화합물, 과산화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 카르보닐화합물이 적합하며, 구체적으로는 벤조페논, 벤질, 마이클러스케톤 (Michler's ketone), 2-클로로티옥산톤, 2, 4-디에틸티옥산톤, 벤조인에틸에테르, 디에톡시아세트페논, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 자외광을 흡수하는 카르보닐화합물 및 캄포르퀴논 및 3-케토쿠마린 등의 가시광을 흡수하는 카르보닐화합물 등이 예시된다.
- [0060] 광중합개시제로서, 2종류 이상의 광중합개시제를 사용하여도 좋다. 또 광경화성수지에는 필요에 따라 N,N-디메틸아미노아세트페논, p-N,N-디메틸벤조산에틸 등의 광중합개시조제 또는 광중합제 등을 함유하고 있어도 좋다.
- [0061] 광경화성수지에 있어서의 광중합개시제의 사용량으로서, 광경화성을 가지는 올리고머 및/또는 모노머-100중량부에 대하여, 통상 0.5 내지 20중량부 정도이다.
- [0062] 광경화성수지로서, 예를 들면 「스미플래시 XR-235, XR-98」 (스미토모가카꾸고교(주)제품 광경화성수지), 「다이큐어 SD 1700」 (다이니폰인크고교(주)제품 광경화성수지) 등의 시판품의 광경화성수지를 사용하여도 좋다.
- [0063] (B-1) 및 (C-1)에 사용되는 가교성 폴리머로서 사용되는 열경화성수지로서는, 예를 들면 노볼락수지, 레졸수지, 요소수지, 펠라민수지, 알키드수지, 이미드수지, 우레탄수지, 에폭시수지, 말단에 반응성 실릴기를 도입한 실릴기말단 폴리테트라 등의 변성 실리콘수지, 불포화 폴리테트라수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 에폭시수지, 변성 실리콘수지 및 에폭시수지와 변성 실리콘수지의 혼합물이 적합하다.

- [0064] 열경화성수지로서, 예를 들면 「아랄다이토 래팻」(치바스페서리티케미칼즈사 제품 에폭시접착제), 「ER-10」(니혼 NSC사 제품 에폭시수지 접착제), 「본드릭 5」(코니시사 제품 에폭시 접착제, 「EP-330」(세메다인사 제품 에폭시 접착제), 「슈퍼 X」(세메다인사 제품 변성 실리콘접착제), 「본드사이렉스클리어」(고니시사 제품 변성 실리콘접착제), 「타케카 A-385 + 타케네이트 A-50」(다케다야쿠힌고교사 제품 우레탄접착제) 등의 시판품의 열경화성수지를 사용하여도 좋다.
- [0065] 열경화성수지는 필요에 따라 경화제를 함유하고 있어도 좋다. 구체적으로는 노볼락수지에 사용되는 헥사메틸렌테트라민 등; 에폭시수지에 사용되는 폴리아민이나 산무수물 등; 우레탄수지에 사용되는 이소시아네이트 등; 레졸수지, 알키드수지 등에 사용되는 산; 변성 실리콘수지에 사용되는 주석화합물이나 아민화합물 등; 불포화 폴리에스테르수지에 사용되는 과산화물과 스티렌 등이 예시된다.
- [0066] (B-1) 및 (C-1)에 사용되는 가교성 폴리머에는, 접착성 및 용이박리성이 저하하지 않은 범위에서, 유기용매 및 물 등의 용제; 가스배리어성을 가지는 폴리비닐알콜, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 열가소성수지; 충전제, 산화방지제, 중합금지제, 밀착부여제; 계면활성제 등의 표면조정제; 자외선흡수제, 노화방지제 및 대전방지제 등을 함유하여도 좋다.
- [0067] 본 발명의 (B-1)은 발포제를 함유하는 가교성 폴리머이나, 그 중에서도 발포제를 함유하는 광경화성수지가 적합하다.
- [0068] 또 상기한 바와 같이 (B-1)로서 사용하는 열경화성수지로서는, 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지가 바람직하다. 즉 바람직한 (B-1)로서 에폭시수지, 변성 실리콘수지 또는 에폭시수지와 변성 실리콘수지의 혼합물 및 발포제를 함유하는 수지조성물을 들 수 있다. 이 수지조성물은 신규한 것으로, 그 자체가 높은 접착성을 가질 뿐만 아니라, 해당 적층체를 가열 후는 용이박리성이 우수하다는 특징을 가지기 때문에 본 발명의 적층체뿐만 아니라 다른 적층체 등에도 접착체로서 사용할 수 있다. 따라서 본 발명은 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물 및 해당 수지조성물을 유효성분으로 하는 접착제도 제공한다.
- [0069] 수지조성물에 사용되는 에폭시수지로서는, 예를 들면 에폭시기를 함유하는 베이스 수지와 경화제를 함유하고, 통상 발포제와 혼합할 때에는 경화되어 있지 않거나 일부 경화되어 있어도 기재에 도포할 수 있는 점도를 가지고 있고, 접착 후에는 경화되는 수지 등을 들 수 있다.
- [0070] 여기서 베이스 수지로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시수지, 비스페놀 F형 에폭시수지, 페놀노볼락형 에폭시수지, 크레졸노볼락형 에폭시수지, 브롬화 에폭시수지 등의 글리시딜에테르계 에폭시수지; 부타디엔, 펜타디엔, 비닐시클로헥센, 디시클로헥센에테르 등의 2중 결합을 에폭시화한 지환식 에폭시수지; 폴리올, 수산기 함유 실리콘수지 등과 에피할로히드린과 반응에 의해 얻어지는 폴리글리시딜화합물류 등; N,N-디글리시딜아닐린, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜-p-아미노페놀 등의 글리시딜아미노계 수지; 프탈산디글리시딜에스테르, 테트라히드로프탈산디글리시딜에스테르, 헥사히드로프탈산디글리시딜에스테르, 디글리시딜-p-옥시벤조산염 등의 글리시딜에스테르계 수지 등을 들 수 있다.
- [0071] 또한 베이스 수지로서 2종류 이상의 베이스 수지를 사용하여도 좋다. 베이스 수지로서는 그 중에서도 글리시딜에테르계 에폭시수지 및 글리시딜아민계 수지가 바람직하고, 특히 비스페놀 A형 에폭시수지가 적합하다.
- [0072] 에폭시수지에 함유되는 경화제로서는, 예를 들면 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타아민, 디프로필렌디아민, 디에틸아미노프로필아민, 피페리딘, N-아미노에틸피페라진, 메텐디아민, m-자일렌디아민 등의 지방족 폴리아민; 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 비스(디메틸아미노에틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 디메틸아미노알킬페놀류; 메탄페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 등의 방향족 아민; 무수트리멜트산, 에틸렌글리콜비스(무수트리멜라이테이트(anhydrotrimellitate)), 글리세롤트리스(무수트리멜라이테이트), 무수피로멜라이트산, 무수말레산, 무수테트라히드로프탈산 등의 산 무수물; 다이머산에 폴리아민을 반응시키는 폴리아미노폴리아미드; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸 등의 이미다졸류; 트리플루오르화 붕소-아민착체; 디시안디아미드; 방향족 디아조늄염; 폴리실과이드류 등을 들 수 있다.
- [0073] 또한 경화제로서 2종류 이상의 경화제를 사용하여도 좋다. 경화제로서 그 중에서도 디메틸아미노알킬페놀류, 폴리아미노폴리아미드류가 적합하다.
- [0074] 에폭시수지의 베이스 수지와 경화제의 혼합방법으로서, 예를 들면 발포제와의 혼합 전에 베이스 수지와 경화제를 혼합하는 방법, 베이스 수지와 발포제를 혼합하여 접착 전에 경화제를 혼합하는 방법, 경화제와 발포제를

혼합하여 접착 전에 베이스 수지를 혼합하는 방법, 베이스 수지, 경화제, 발포제 등을 일괄하여 혼합하는 방법을 들 수 있다. 또 에폭시 수지에 변성 실리콘수지를 혼합하여도 좋다.

- [0075] 본 발명에 있어서의 변성 실리콘수지로서는, 예를 들면 실릴기말단 폴리에테르 등과, 주석계 화합물이나 지방족 폴리아민 등의 경화촉매를 함유하는 수지 등을 들 수 있다. 이 수지는 발포제와 혼합할 때에는 경화되어 있지 않거나, 일부 경화되어 있어도 기재에 도포할 수 있는 점도를 가지고 있고, 접착 후에는 수분을 흡수하여 실록산결합을 형성한다.
- [0076] 변성 실리콘수지의 제조방법에 대하여 실릴기말단 폴리에테르를 구체예로서 설명하면, 폴리프로필렌글리콜 등의 말단히드록실기를 메톡시기 등의 알콕시드기로 전환시킨 후, 염화 메틸렌 등의 다가 할로겐화합물을 반응시킴으로써 분자량을 증대시켜 분자량 연장반응에 의해 고분자량화한 후, $CH_2=CHRX$ (여기서 R은 저급알킬기를 나타내고, X는 할로겐원자를 나타낸다)로 표시되는 유기할로겐화합물을 반응시킴으로써 말단에 올레핀기를 도입하고, 다음에 탈염정제공정을 거쳐 히드록실화 반응에 의해 말단에 반응성 실릴기를 도입한 분자량 5,000 내지 500,000 정도의 실릴기말단 폴리에테르를 얻는다.
- [0077] 여기서 폴리프로필렌글리콜로서는, 프로필렌옥사이드에 더하여, (메타) 아크릴산, (메타) 아크릴산 에스테르 등을 공중합한 것을 사용하여도 좋다.
- [0078] 변성 실리콘수지에는 통상 유기실란화합물, 오르토포름산 에스테르 등의 탈수제, N-β-(아미노에틸-) γ-아미노프로필트리메톡시실란이나 γ-아미노프로필트리메톡시실란 등의 접착부여제 등이 함유된다.
- [0079] 또 해당 수지에 실란커플링제, 폴립방지제(anti-sagging agent) 등을 함유시켜도 좋다.
- [0080] 또한 변성 실리콘수지로서, 「본드사이렉스클리어」[(주)고니시제품], 「슈퍼 X」[세메다인(주)제품] 등의 시판품을 사용하여도 좋다.
- [0081] 변성 실리콘수지에 있어서의 실릴기말단 폴리에테르 등과 경화촉매와의 혼합방법으로서, 예를 들면 발포제와의 혼합 전에 실릴기말단 폴리에테르, 탈수제, 접착부여제, 경화촉매 등을 혼합하는 방법, 실릴기말단 폴리에테르, 탈수제, 접착부여제 및 발포제 등을 혼합하여, 접착 전에 경화촉매 등을 혼합하는 방법, 경화촉매와 발포제 등을 혼합하여, 접착 전에 실릴기말단 폴리에테르, 탈수제, 접착부여제 등을 혼합하는 방법, 변성 실리콘수지를 구성하는 모든 성분을 일괄하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0082] 또 변성 실리콘수지와 에폭시 수지를 혼합하여도 좋다.
- [0083] 상기한 바와 같이 본 발명에서 사용되는 가교성 폴리머에는 접착성 및 용이박리성이 저하되지 않는 범위에서 다른 수지 등을 배합하여도 좋으나, 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지를 사용하는 경우도, 접착성 및 용이박리성을 손상시키지 않는 범위에서 다른 수지를 배합하여도 좋다. 이들 추가적인 수지로서는 불포화폴리에스테르 등의 중합성 2중결합 함유 모노머류 및 그 프리폴리머류; 폴리부타디엔, 말레인화 부타디엔, 에폭시화 부타디엔, 말레인화 부타디엔, 부타디엔아크릴로니트릴코폴리머 및 그 카르복실기함유 수지, 폴리클로로프렌, 말레인화 부타디엔, 부타디엔아크릴로니트릴코폴리머 및 그 카르복실기함유 수지, 폴리클로로프렌, 부타디엔스틸렌코폴리머, 폴리이소프렌, 부틸고무, 불소고무, 천연고무 등의 저분자량 액상 엘라스토머~고분자량 엘라스토머; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리-4-메틸펜텐, 폴리스티렌, AS수지, MBS수지, ABS수지, 폴리에틸렌-프로필렌코폴리머, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머류; 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리설폰, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리페닐렌설파이드 등의 고분자량 폴리머 및 그들의 저분자량 프리폴리머 또는 올리고머; 폴리우레탄, 다관능성 말레이미드류 등이 예시된다.
- [0084] 또 마찬가지로 에폭시 및/또는 변성 실리콘수지를 사용하는 경우도 이 수지에 무기 및 유기 충진제, 염료, 안료, 증점제, 기포제거제, 분산제, 난연제, 광택제, 텍스토티피 부여제, 밀착부여제, 계면활성제 등의 표면조정제, 자외선흡수제, 산화방지제 및 대전방지제 등의 첨가제, 툴루엔이나 메탄올 등의 용제 등을 배합하여도 좋다.
- [0085] 본 발명의 적층체의 발포제를 함유하는 가교성 폴리머-(B-1) 중의 발포제의 함유량 및 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물중의 발포제의 함유량으로서, 적층체 등의 사용시에는 충분히 접착력을 가짐과 동시에, 에너지를 조사하여 기재(A)를 회수할 때에는 접착층(B)이 (A)로부터 용이하게 박리할 수 있을 정도로 접착력을 저하시키는 데 필요한 양이다. 구체적으로는 발포제의 종류에 따라서도 다르나, 예를 들면 발포제가 열팽창성 중공구체인 경우에는, 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 100중량부에 대하여 통상 10 내지 80 중량부정도이며, 바람직하게는 30 내지 70 중량부 정도이다. 또 발포제가 유기발포제인 경우에는, 에

폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 100 중량부에 대하여, 통상 20 내지 100 중량부 정도이며, 바람직하게는 30 내지 80 중량부 정도이다.

- [0086] 본 발명의 (C-1)은 발포제를 함유하지 않는 가교성 폴리머이다. (C-1)은 광경화성수지, 열경화성수지 등의 (B-1)에 사용될 수 있는 가교성 폴리머를 사용할 수 있다. 또 (C-1)과 (B-1)에 사용될 수 있는 가교성 폴리머는 동일한 종류이어도, 다른 종류의 가교성 폴리머이어도 좋고, (C-1)의 가교성 폴리머로서 2종류 이상의 가교성 폴리머를 혼합하여 사용하여도 좋다. 그 중에서도 열경화성수지가 바람직하고, 특히 상기한 바와 같은 에폭시수지 및 변성 실리콘수지가 적합하다.
- [0087] 본 발명의 적층체를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 (1)(A)와 (B)로 이루어지는 적층체의 접착체(B)의 접착층 표면에 (C)를 통해 임의의 피착체와 적층하는 방법, (2) 임의의 피착체 위에 (C), (B), (A)를 차례로 적층하는 방법, (3) (A)와 (B)로 이루어지는 적층체 및 (A')와 (B')로 이루어지는 적층체를 각각 제작한 후, (B) 및 (B')의 접착층의 표면기리를 (C)를 통해 적층하는 방법, (4) (A), (B), (C), (B'), (A')를 차례로 적층하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0088] 여기서 피착체란, (C)에 접착할 수 있는 것으로, 예를 들면 (A)와 같은 기재, 자동차 차체나 가전제품 등의 물품 등을 들 수 있다. 또 (B) 또는 (B')로서 상기한 (B-1), (C) 또는 (C')로서 상기한 (C-1)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물에 대해서는 (C)를 사용하지 않고 이것과 피착체를 적층하여도 높은 접착력과 가열 후의 용이박리성을 얻을 수 있다. 예를 들면 2개의 피착체 사이를 이 수지조성물로 접착한 경우에도 좋다.
- [0090] 또 필요에 따라 얻어진 적층체에 고정 또는 후경화 등의 처리를 실시하여도 좋다.
- [0091] 여기서 (B), (C) 등의 접착층을 적층하는 방법으로서, 예를 들면 바코팅도포공정, 롤코팅도포공정, 스프레이도포공정, 블레이드코팅도포공정, 스크린도포공정, 어플리케이터를 사용하는 방법, 스펀코팅을 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0092] (B)가 발포제를 함유하는 수지조성물인 경우, 접착체의 두께로서는 함유하는 발포제의 입도 이상이면 좋고, 통상 5 내지 400 μm 정도이다.
- [0093] 본 발명의 적층체의 제조방법의 (3)의 경우에 대한 구체예로서, 관형상의 기재 (A) 및 (A')의 각각의 한쪽 면에 열팽창성 중공구체를 함유하는 광경화성수지를 스펀코팅한 후, 광경화시켜 (A)/(B) 및 (A')/(B')를 얻는다. 다음에 (B)의 표면에 열경화성수지(C)를 바코팅한 후, (C)를 거쳐 (A')/(B')를 적층하여 실온에서 정치함으로써 (A)/(B)/(C)/(B')/(A')를 적층하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0094] 이와 같이 하여 얻어진 적층체는 예를 들면 기재의 재이용이 요구되고 있는 냉장고, 세탁기, 에어컨디셔너, 전자렌지, 청소기, 텔레비전 등의 가전제품; 퍼스널컴퓨터, 프린터, 복사기, 전화 등의 사무용품; 범퍼, 배터리용기 등의 자동차용품; 가구, 주택구조재 등의 생활용품; 실링재 등의 건재; 액정패널, 반도체, 프린트 배선판, 집적회로 등의 일렉트로닉스제품; 2차 전지 등의 전지재료에 있어서의 베어셀(bare cell)의 패키지 등의 일렉트로닉스제품 등에 사용할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 적층체에 에너지를 조사함으로써 기재가 적층체로부터 용이하게 박리, 회수되어 재이용에 제공될 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 조사하는 에너지로서 열에너지를 사용하는 경우는, 예를 들면 오븐, 온수탱크 등에 적층체를 넣어, 가열에 의해 접착제층을 발포하여 기재를 회수하는 방법; 화염, 적외선, 스팀, 초음파, 전자파 등을 적층체에 조사하여 접착제층을 발포하여 기재를 회수하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0097] (B): 에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착체로서 (B-1)을 사용하는 경우의 예로서 더욱 구체적으로는 오븐, 온수탱크 등에 적층체를 넣어 통상 80내지 300℃ 정도, 바람직하게는 100 내지 200℃ 정도로 가열함으로써 (B-1)을 발포하여 기재를 회수하는 방법, 화염, 적외선, 스팀, 초음파, 전자파 등을 물품에 조사하여 (B-1)을 발포하여 기재를 회수하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도 100 내지 200℃ 정도로 예열한 오븐으로 가열함으로써 (B-1)을 발포하여 기재를 회수하는 방법이 적합하다.
- [0098] 이와 같이 하여 얻어진 기재는 접착제층이 거의 부착되어 있지 않거나 접착제층이 부착되어 있어도 기재로부터 용이하게 박리될 수 있는 정도이므로, 회수된 기재는 재이용할 수 있다.

- [0099] 또 기재가 금속, 열가소성 플라스틱 등인 경우에는 기재를 용융성형하여 재이용할 수도 있다.
- [0100] [실시예]
- [0101] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것이 아니다. 실시예 중의 부 및 %는 특별히 언급하지 않는 한 중량기준을 의미한다.
- [0102] <기재: A>
- [0103] 기재로서 이하의 시험편을 사용하였다.
- [0104] A-1 : 알루미늄(AL)판 25 mm ×100 mm, 두께 1 mm
- [0105] [스미토모경금속(주)제품 A1050P HB(경면마무리)]
- [0106] A-2 : 폴리카보네이트(PC)판 25 mm ×100 mm, 두께 2 mm
- [0107] [테이진(주)제품 타키론 1600]
- [0108] <에너지를 수용함으로써 박리 가능하게 되는 접착제 또는 그 비교대상: B>
- [0109] 발포제를 함유하는 가교성 폴리머로서 다음에 나타난 가교성 폴리머를 사용하였다.
- [0110] B-1 : 아크릴레이트계 광경화성수지 「스미플래시 XR-98」
- [0111] [스미토모화학공업(주) 제품] 100 중량부에 열팽창성 중공구체
- [0112] 「마이크로스피어-F-30D (이하, F 30D 라 함)」
- [0113] [마츠모토유지세이야쿠(주) 제품] 을 50 중량부 배합하였다.
- [0114] B-2 : 에폭시계 열경화성수지 「ER-10」 (니혼 NSC사 제품) 100 중량부에 「F 30 D」를 50 중량부 배합하였다.
- [0115] B-3 : 「우레탄계 접착제 + 발포제」
- [0116] 2액 우레탄계 접착제 「타케락 A 385」 50 중량부,
- [0117] 「타케네이트 A-50」 [상품명 : 다케다야쿠힌고교(주) 제품]
- [0118] 50중량부에 「F 30D」를 50 중량부 배합하였다.
- [0119] B-4 : 아크릴레이트계 광경화성수지 「스미플래시 XR-98」
- [0120] [스미토모가카쿠고교(주) 제품] (발포제 배합없음. C-3과 동일)
- [0121] B-5 : 「에폭시수지 + 발포제」
- [0122] 에폭시수지(2액) 「ER-10」 [상품명 ; 니혼 NSC(주) 제품, 이하 「ER10」이라 함] 의 2액을 각각 50부씩(모두 100부)과, 유기발포제 「셀마이크로 S」 [상품명; 산료카세이(주) 제품] 을 50부를 혼합하였다.
- [0123] B-6 : 「변성 실리콘수지 + 발포제」
- [0124] 변성 실리콘수지(1액) 「본드사이텍스클리어」 [상품명; 고니시(주) 제품, 이하 「사이텍스」라 함] 100부에 「F-30D」를 50부를 혼합하였다.
- [0125] <에너지를 수용하여도 박리되지 않는 접착제: C>
- [0126] C-1 : 에폭시계 열경화성수지 「아랄다이트 래핏」
- [0127] (치바스페셔리티케미컬즈사 제품)
- [0128] C-2 : 에폭시계 열경화성수지 「ER-10」 (니혼 NSC사 제품)
- [0129] C-3 : 아크릴레이트계 광경화성수지 「스미플래시 XR-98」
- [0130] [스미토모가카쿠고교(주) 제품]
- [0131] C-4 : 아크릴레이트계 광경화성수지 「스미플래시 XR-235」

- [0132] [스미토모가카쿠고교(주) 제품]
- [0133] C-5 : 변성 실리콘수지(1액) 「사이렉스」
- [0134] C-6 : 우레탄수지(2액) 「우레탄」
- [0135] <접착성 시험>
- [0136] 시험편의 각각의 끝을 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 9의 경우는, 25 mm × 20 mm(= 500cm²)의, 실시예 7 내지 8 및 비교예 10 내지 14의 경우는 25 mm × 25 mm(= 625 mm²)의 접촉면적으로 접촉하고, JIS K 6850에 준한 인장시험에 의해 접착력을 측정하였다.
- [0137] 실시예 1
- [0138] 리사이클해야 하는 기재로서 AL 판(A-1)을 사용하여 그 한쪽 면에 에너지를 수용함으로써 박리 가능해지는 접착제(B-1)를 300 μm의 두께가 되도록 바코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켰다. 다음에 (C-4)를 리사이클할 필요가 없는 기재인 PC 판(A-2)의 한쪽 면에 70 μm의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하여 (B-1)과 (C-4)의 접착층 표면끼리를 맞붙인 후, 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 적층체를 완성하였다.
- [0139] 얻어진 적층체의 접착력은, 1 N/mm² 이상였다.
- [0140] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150℃의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (A-1)이 박리되고, (A-1) 상에는 접착제가 거의 부착하고 있지 않아 리사이클할 수 있는 상태이고, 리사이클의 필요가 없는 기재(A-2) 상에는 (B-1) 및 (C-4)가 고화한 접착층이 부착되어 용이하게 박리할 수는 없었다.
- [0141] 실시예 2
- [0142] 기재(A-1) 「AL 판」의 한쪽 면에 접착제(B-1)를 20μm의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 (A-1)과 (B-1)로 이루어지는 적층물을 얻었다. 마찬가지로 하여 기재(A-2) 「PC 판」과 접착제(B-1)로 이루어지는 적층물을 얻었다. 다음으로 300μm 두께의 접착제(C-1)를 거쳐 상기한 2개의 적층물의 접착제 표면끼리를 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23℃, 50% RH에서 24시간 정치하여 적층체를 완성하였다.
- [0143] 얻어진 적층체의 접착력은 어느 것이나 1 N/mm² 이상였다.
- [0144] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150℃의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (A-1)이 박리하여 (A-1) 상에는 접착제가 거의 부착되어 있지 않아 리사이클할 수 있는 상태였다. 남은 (A-2) 상에는 (B-1), (C-1) 및 (B-1)이 고화한 접착층이 남아있었으나, 그 접착층은 (A-2)로부터 용이하게 박리되어 (A-2)는 리사이클할 수 있는 상태였다.
- [0145] 비교예 1 내지 3
- [0146] 접착제(B-1) 대신 발포제를 넣지 않은 접착제(B-4)를 사용한 이외는 실시예 1 및 2에 준하여 실시한 비교예 1 내지 3에 대하여, 적층체의 구성(기재와 접착제의 종류와 두께), 적층체의 접착력 및 에너지수용(150℃ × 5분간의 가열) 후의 기재의 상태 등의 결과를 표 1에 정리하였다.
- [0147] 또, 표 1에 나타난 기재의 상태란, 이하의 상태를 나타낸다.
- [0148] ○ : 기재가 적층체로부터 용이하게 박리되어, 기재에는 접착층이 거의 부착되지 않는 상태.
- [0149] × : 기재가 적층체로부터 박리되지 않거나, 1 N/mm² 이상의 인장강도에서는 박리되지만, 기재에는 접착제가 부착되어, 용이하게 접착층이 기재로부터 박리될 수 없는 상태.

표 1

		실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
적층체	기재 A-1	명칭	AL판	AL판	AL판	AL판	
	접착제 B (A-1층)	명칭	B-1	B-1	B-4	B-4	B-4
		두께 (μm)	300	20	20	20	300
	접착제 C	명칭	C-4	C-1	C-1	C-1	C-1
		두께 (μm)	70	300	70	70	70
	접착제 B (A-2층)	명칭	없음	B-1	없음	B-4	B-4
두께 (μm)		0	20	0	20	300	
기재 A-2	명칭	PC판	PC판	PC판	PC판	PC판	
접착력 (N/mm ²)		>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	1.0	
가열 후의 박리상태	기재 A-1	○	○	×	×	×	
	기재 A-2	×	○	×	×	×	

[0150]

[0151]

실시에 3

[0152]

(A-1)의 한쪽 면에 (B-1)을 약 300μm의 두께가 되도록 바코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켰다. 다음에 약 70 μm의 (C-1)을 거쳐 (B-1)의 표면과 (A-2)를 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23℃, 50% RH에서 24시간 정치하여 (A-1)/(B-1)/(C-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서도 박리되지 않고, 4.5 N/mm²의 인장강도에서 겨우 (B-1)의 접착층이 박리되었다.

[0153]

마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150℃의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-1)이 발포하여 (A-1)가 박리되어 있고, 회수된 (A-1)에는 접착층이 거의 부착되어 있지 않아 재이용할 수 있는 상태였다. 재이용의 필요가 없는 (A-2)에는 (B-1) 및 (C-1)의 접착층이 부착되어, 용이하게 박리할 수는 없었다.

[0154]

실시에 4

[0155]

(A-1)의 한쪽 면에 (B-2)를 약 70μm의 두께가 되도록 바코팅으로 적층하여 23℃, 50% RH에서 24시간 정치하여 경화시켰다. 다음에 약 70μm의 (C-1)을 거쳐 (B-2)의 표면과 (A-2)를 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23℃, 50% RH에서 24시간 정치하여, (A-1)/(B-2)/(C-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.

[0156]

얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.5 N/mm²의 인장강도에서도 박리되지 않고, 4.7 N/mm²의 인장강도에서 겨우 (B-2)의 접착층이 박리되었다.

[0157]

마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150℃의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-2)가 발포하여 (A-1)가 박리되어 있고, 회수된 (A-1)에는 접착층이 거의 부착되어 있지 않아 재이용할 수 있는 상태였다. 재이용의 필요가 없는 (A-2)는 (B-2) 및 (C-1)의 접착층이 부착되어, 용이하게 박리될 수는 없었다.

[0158]

실시에 5

[0159]

(A-1)의 한쪽 면에 (B-1)을 약 300μm의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 (A-1)/(B-1)을 적층하였다. 다음에 (A-1)이 (A-2)로 변하는 이외는 마찬가지로 하여 (A-2)/(B-1)을 적층하였다. 계속해서 (A-1)/(B-1)과 (A-2)/(B-1)을 (B-1)의 면 끼리를 약 70μm의 (C-2)를 거쳐 접착한 후, 클립으로 고정하여 클립을 한 채로 23℃, 50% RH에서 24시간 정치하여 (A-1)/(B-1)/(C-2)/(B-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.

[0160]

얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (A-1)층의 (B-1)의 접착층이 박리되었다.

[0161]

마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150℃의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-1)의 모두가 발포하여 (A-1) 및 (A-2)를 박리시키고 있고, 회수된 (A-1)에는 접착제가 거의 부착되어 있지 않았

다. (A-2)에는 (B-1) 및 (C-2)의 접착층이 부착되어 있었으나, 오븐으로부터 꺼내는 도중에 접착층은 박리되었다.

- [0162] (A-1) 및 (A-2)는 모두 재이용할 수 있는 상태였다.
- [0163] 실시예 6
- [0164] (A-1)의 한쪽 면에 (B-1)을 약 300 μ m의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하고, 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 (A-1)/(B-1)을 적층하였다. 다음에 (A-1)이 (A-2)로 바뀐 것 외에는 동일하게 하여 (A-2)/(B-1)을 적층하였다. 계속해서 (A-1)/(B-1)과 (A-2)/(B-1)을 (B-1)의 면 끼리를 약 70 μ m의 (C-1)을 거쳐 접착한 후, (A-1)/(B-1)/(C-1)/(B-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 24시간 정치하여 적층체를 얻었다.
- [0165] 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.7 N/mm²의 인장강도에서 (A-2)측의 (B-1)의 접착층이 박리되었다.
- [0166] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-1)의 모두가 발포하여 (A-1) 및 (A-2)가 박리되어 있고, 회수된 (A-2)에는 접착층이 거의 부착되어 있지 않았다. (A-1)에는 (B-1) 및 (C-1)의 접착층이 부착되어 있었으나, 오븐으로부터 인출하는 도중에 접착층은 박리되었다.
- [0167] (A-1) 및 (A-2)는 모두 재이용할 수 있는 상태였다.
- [0168] 비교예 4
- [0169] 실시예 3의 약 300 μ m의 두께로 바코팅한 (B-1)을, (C-3)에서 약 20 μ m의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하는 이외는 실시예 1과 마찬가지로 실시하여, (A-1)/(C-3)/(C-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0170] 그 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (C-3)의 접착층이 박리되었다.
- [0171] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, 외관상은 가열 전과는 변하지 않고, (A-1) 및 (A-2)는 박리되어 있지 않았다. 가열된 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (C-3)의 접착층이 박리되었다.
- [0172] 비교예 5
- [0173] 실시예 4의 (B-2)를 적층하지 않는 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 실시하여, (A-1)/(C-2)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0174] 해당 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.5 N/mm²의 인장강도에서 (C-2)의 접착층이 박리되었다.
- [0175] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 중에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, 외관상은 가열 전과는 변하지 않고, (A-1) 및 (A-2)는 박리되어 있지 않았다. 가열된 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.5 N/mm²의 인장강도에서 (C-2)의 접착층이 박리되었다.
- [0176] 비교예 6
- [0177] (A-1)의 한쪽 면에 (C-3)을 약 20 μ m의 두께가 되도록 스핀-코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 (A-1)/(C-3)을 적층하였다. 다음에 (A-1)이 (A-2)로 변하는 이외는 마찬가지로 하여, (A-2)/(C-3)을 적층하였다. 계속해서 약 70 μ m의 (B-2)를 거쳐 (A-1)/(C-3)과 (A-2)/(C-3)을 (C-3)의 면 끼리를 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 24시간 정치하여 (A-1)/(C-3)/(B-2)/(C-3)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0178] 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (C-3)의 접착층이 박리되었다.
- [0179] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-2)의 접착층이 박리되었으나, (A-1) 및 (A-2)의 표면에는 (C-3)의 접착층이 부착되어 이 접착층을 용이하게 박리할 수는 없었다.
- [0180] 비교예 7

- [0181] (A-1)과 (A-2)를 약 70 μ m의 (C-1)을 거쳐 접착하여, 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 24시간 정치하여 (A-1)/(C-1)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0182] 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (C-1)의 접착층이 박리되었다.
- [0183] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, 외관은 가열 전과는 변하지 않고, (A-1) 및 (A-2)는 박리되어 있지 않았다. 가열된 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.6 N/mm²의 인장강도에서 (C-1)의 접착층이 박리되었다.
- [0184] 비교예 8
- [0185] (A-1)의 한쪽 면에 (C-3)을 약 300 μ m의 두께가 되도록 스펀-코팅으로 적층하여 400 mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 행하여 경화시켜 (A-1)/(C-3)을 적층하였다. 다음에 (A-1)이 (A-2)로 변하는 이외는 마찬가지로 하여 (A-2)/(C-3)을 적층하였다. 계속해서 상기 2개의 적층체를 (C-3)의 면 끼리를 70 μ m의 (C-1)를 거쳐 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로, 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 24시간 정치하여 (A-1)/(C-3)/(C-1)/(C-3)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0186] 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.2 N/mm²의 인장강도에서 (A-2)측의 (C-3)의 접착층이 박리되었다. 박리된 (C-3)에는 경화하지 않은 부분을 볼 수 있었다.
- [0187] 비교예 9
- [0188] (A-1)의 한쪽 면에 (B-3)을 약 200 μ m의 두께가 되도록 바코팅으로 도포공정하여 즉시 (A-2)와 접착하여 클립으로 고정하고, 클립을 한 채로 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 7일간 정치하여 (A-1)/(B-3)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0189] 얻어진 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 1.2 N/mm²의 인장강도에서 (B-3)이 박리되었다.
- [0190] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 150 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, 외관은 가열 전과는 변하지 않고, 각 기재와도 박리되어 있지 않았다. 가열된 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바, 0.2 N/mm²의 인장강도에서 (B-3)이 박리되었으나, (A-1) 및 (A-2)에는 접착층(B-3)이 잔존하여 박리하는 것은 곤란하였다.
- [0191] 실시예 7
- [0192] AL 판(A-1)의 한쪽 면에 (B-5)를 약 200 μ m의 두께가 되도록 바코팅으로 도포공정하여 즉시 별도의 AL 판(A-2)과 맞붙여 압착한 상태로 실온에서 7일간 양생경화시켜 (A-1)/(B-5)/(A-2)의 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻었다(이하 접착하는 기재를 기재 1, 기재 2라 함).
- [0193] 해당 적층체에 대하여 접착성 시험을 실시한 바(이하, 가열 전 접착력이라 함), 1.2 N/mm²의 인장강도에서 접착층이 박리되었다.
- [0194] 마찬가지로 하여 제작한 적층체를 160 $^{\circ}$ C의 오븐 속에서 5분간 가열하였다. 이 적층체를 오븐에서 꺼낸 바, (B-5)가 발포하여 (A-2)를 박리시키고 있고, 회수된 (A-1)에는 접착제가 거의 부착되어 있지 않아 재이용할 수 있는 상태였다.
- [0195] 실시예 8, 비교예 10 내지 14
- [0196] 기재 및 접착제의 종류를 표 2에 기재한 것을 사용하여 실시예 7에 준하여 적층체를 제작하여 가열 전 접착력, 가열 후에 있어서의 기재의 인장강도(이하, 인장강도라 함) 및 가열 후의 기재에 있어서의 접착제의 부착의 유무(이하, 부착의 유무라 함)에 대한 실시예 8 및 비교예 10 내지 14의 결과를 실시예 7과 함께 표 2에 나타내었다.

표 2

[0197]

	실시예		비교예			
	7	8	10	11	12	13
기재 1	A-1	A-2	A-1	A-2	A-2	A-2
접착제 종류	B-5	B-6	C-2	C-5	C-6	B-3
기재 2	A-1	A-2	A-1	A-2	A-2	A-2

가열전 접착력 (N/mm ²)	1.2	2.3	2.8	2.8	3.3	1.4
가열조건 ¹⁾	(a)	(b)	(a)	(b)	(b)	(b)
인장강도(N/mm ²)	0	0	4.8	2.1	2.6	1.4
부착의 유무 ²⁾	○	○	×	×	×	×

[0198]

1) (a) : 160℃로 가열된 오븐에 5분간 정치하였다.

[0199]

(b) : 150℃로 가열된 오븐에 5분간 정치하였다.

[0200]

2) 인장강도를 측정 후, 기재에 접착제가 부착되지 않은 경우를 ○, 기재에 접착제가 부착된 것을 ×로 하였다.

[0201]

본 발명의 적층체는, 적층체의 사용시에는 높은 접착성을 가지고, 에너지를 적층체에 조사한 후에는 적층체로부터 기재가 박리되고, 기재에 접착층이 부착되어 있지 않은, 또는 접착층이 부착되어 있어도 기재로부터 용이하게 박리될 수 있다고 하는, 용이박리성이 우수한 적층체이다.

[0202]

또 에폭시수지 및/또는 변성 실리콘수지 및 발포제를 함유하는 수지조성물을 유효성분으로 하는 접착제도, 가열할 때까지는 높은 접착성을 가지고, 가열 후에는 접착체에 접착하는 기재를 용이하게 박리하고, 또한 기재에 접착제층이 거의 부착되지 않거나 접착제층이 부착되어 있어도 기재로부터 용이하게 박리될 수 있다고 하는 용이한 박리성을 가진다.

발명의 효과

[0203]

본 발명의 적층체 및 본 발명의 수지조성물과 기재로 이루어지는 적층체는 자동차용품, 가전제품, 사무용품, 생활용품, 건재 또는 전자제품 등의 기재의 재이용이 요구되는 분야에 사용할 수 있다. 또한 회수된 기재는 리사이클(재이용)할 수 있다.