

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C09J 3/14

(45) 공고일자 1981년04월09일
(11) 공고번호 특1981-0000315

| | | | |
|-----------|---|-----------|--|
| (21) 출원번호 | 특1978-0001253 | (65) 공개번호 | |
| (22) 출원일자 | 1978년04월26일 | (43) 공개일자 | |
| (71) 출원인 | 도오아 고오세이 가꾸구 고교 가부시키 가이사 고모리 다까시 일본국 도오쿄오도 미나도구 니시신바시 1-14-1 | | |
| (72) 발명자 | 시게끼 아끼라 일본국 도오까이시 아라오쵸 사가리마즈 1-2-322 이소와 에이지 일본국 나고야시 나까가와꾸 니시시오끼쵸 4-11 기무라 가오루 일본국 나고야시 아마지로꾸 아마지로쵸오 히리바리 구로이시 2878-678 | | |
| (74) 대리인 | 이병호 | | |

심사관 : 조기호 (책자공보 제558호)

(54) 접착제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

접착제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 α -시아노아크릴레이트(α -Cyanacrylate)계 접착제 조성물에 관한 것으로서 특히 경화시간(Settting time)이 빠른 속경화성의 접착제 조성물을 제공하는데 관한 것이다.

α -시아노 아크릴레이트계 접착제는 주성분인 α -시아노 아크릴레이트 모노마의 특이한 아니온(anion) 중합성에 의하여 피착재(被着材) 표면에 부착한 약간의 수분이 존재하는 것과 같은 미약한 아니온에 의하여도 중합을 시작하며, 폴리에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 수지(예 : 테프론)와 같은 일부의 불활성 물질 이외의 거의 모든 물질을 몇초 내지 몇분내에 강고(強固)하게 접착하기 때문에 순간 접착제로서 광범위하게 산업계, 의료계, 레저용 및 일반가정에 있어서 상용되고 있다.

그러나 α -시아노 아크릴레이트계, 접착제의 경화는 α -시아노 아크릴레이트 모노마의 아니온 중합에 의하기 때문에 목재 또는 산성의 산화피막을 생성하기 쉬운 표면등 접착면이 산성을 나타내는 물질을 접착할 경우, 아니온 중합이 억제되며, 경화시간이 늦어지며 또한 접착강도도 반드시 충분하다고는 할 수 없는 경우가 있다.

예를 들면 통상 사용되는 목질(木質) 재료는 23℃와 상대습도 55% 정도의 표준상태하에 약 10중량% 정도의 수분을 함유한다고 되어 있으나, 이와 같이 다량의 물을 목질내, 및 재료표면에 함유하는데도 불구하고, 종래의 α -시아노 아크릴레이트계 접착제로 접착한 경우, 경화시간은 몇분 내지 수십분을 요하며 이 동안에 α -시아노 아크릴레이트계 접착제가 목질 내에 침투해 버리므로서, 일반적으로는 목질재료를 α -시아노 아크릴레이트계 접착제로 접착하는 것은 곤란한 것으로 되어 있었다. 이러한 원인은 일반적으로 목질재료를 그 수액등에 의하여 산성을 나타내고 있기 때문이다.

재료의 표면이 산성인 경우, 본질적으로 α -시아노 아크릴레이트 모노마-아니온 중합은 방해를 받게 되어 경화속도가 늦어지게 되며 결과적으로 순간 접착제로서의 효과는 반감(半減)한다.

또 금속을 크로메이트 처리한 화성(化成)처리면에 있어서는 통상 처리면은 산성을 나타내고 있으며, 이것을 중화하므로서 유니크롬(unichrome) 처리는 크로메이트에 비하여, 내후성이 저하하는데서 중요시하는 부품에는 산성 표면의 크로메이트가 상용되고 있으나 이들 표면의 접착에 있어서도 경화시간이 늦으며 접착강도가 늦은의 문제점도 많다.

α -시아노 아크릴레이트계 접착제는 아니온 중합에 의하여 경화하는 화학반응형 접착제이며, 통상적으로 낮은 점도이기 때문에 피착재에 대하여 적용한 경우, 다른 고무계 접착제등과 같은 초기 접착력은 기대할 수 없으며, 아니온 중합이 시작될 때까지의 몇분동안 고정(固定)시켜야만 된다.

더우기 일관작업화(assembly line)로 접착작업을 행하는 경우일지라도 지그(Jig) 등으로 일정한 시간동안 고정시켜야만 되므로 따라서 효율이 저하한다. α-시아노 아크릴레이트계 접착제는 "순간" 접착제이기 때문에 많은 재료에 대하여 될 수 있는 한 빠른 경화시간으로 경화하는 것이 필요하며, 경화시간의 빠름은 α-시아노 아크릴레이트계 접착제의 적용범위를 확대하는 것이다.

α-시아노 아크릴레이트계 접착제의 경화시간을 급히하는 방법은 종래부터 종종 검토되어 왔었다. 예를 들면 α-시아노 아크릴레이트 모노마의 고순도화하는 방법이거나 또는 아니온 중합방지제의 첨가량을 감소시키는 방법등이 공지되어 있다.

일반적으로 아니온 중합은 극소량의 불순물에 의하여 그 활성이 현저하게 영향을 받기 쉬우며 α-시아노 아크릴레이트 모노마의 경우도, 출발물질, 촉매 및 저중합체등의 불순물을 적게하는 것이 제품의 경화시간을 급히하는데 가능한한 행해지고 있었다. 그러나 α-시아노 아크릴레이트모노마는 그 특이한 아니온 중합성 때문에, 고순도의 모노마를 얻으려면, 장치등에 있어서 문제가 있으며, 공업적으로 실용화하는 것이 곤란하였다.

또 α-시아노 아크릴레이트계 접착제중에는 통상적으로 보존중에 용기속에 존재하는 수분등에 의하여 아니온 중합하지 않도록 하기 위하여 이산화황, 프로판 설통(propane sulfone), P-톨루엔설통산등과 같은 아니온 중합 방지제(안정제)가 첨가된다.

이들 아니온 중합방지제의 첨가는 보존중의 아니온 중합을 방지하는 반면에 접착시의 경화시간이 늦어지며, 경화시간을 빨리하는 목적으로 이들 아니온 중합방지제의 첨가량을 감소시키는 것이 행해지고 있으나, 이러한 방법은 보존 안전성을 저하시키기 때문에 무제한으로 이용하는 것은 곤란하다.

본 발명자들은 이들의 종래 기술에 대하여 가장 간단하며 특별하게 나쁜 영향을 주지 않으며, 경화시간을 촉진시키는 방법에 대하여 예의 검토한 결과 크라운(C개주) 화합물을 α-시아노 아크릴레이트계 접착제에 함유시키므로서, 경화시간을 현저하게 촉진시키며 또한 보존안전성이 종래품과 거의 변화하지 않는다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

본 발명의 α-시아노아크릴레이트계 접착제는 다음구조식(1)의 α-시아노 아크릴레이트 모노마를 주성분으로 하는 접착제이다.



상기 구조식을 설명하면 R은 C₁₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬기(할로겐원자 또는 알콕시기와 같은 치환체로 치환될 수 있는), C₂₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알케닐기, C₂₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬닐기, 사이클로알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기이다.

R에 대한 거의 바람직한 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 알릴기, 메타아릴기, 크로틸기, 프로파길기, 사이클로헥실기, 벤질기, 페닐기, 크레실기 2-클로로에틸기, 3-클로로프로필기, 2-클로로부틸기, 트리플루오로에틸기, 2-메톡시부틸기, 3-메톡시부틸기 및 2-에톡시에틸기등이 있다.

α-시아노 아크릴레이트 모노마는 상기의 한종류만에 한하지 않고 두종류 이상을 혼합할 수도 있으나, 일반적으로 α-시아노 아크릴레이트 모노마만으로는 접착제로서 충분하지 않으며 다음과 같은 다른 성분이 첨가될 수도 있다. (1) 아니온 중합 방지제, (2) 라디칼 중합방지제, (3) 증점제(thickener), (4) 가소제, 열안정제등의 특수용도의 첨가물, (5) 향료, 염료, 안료등 접착제 조성물에 본원의 α-시아노 아크릴레이트의 적합한 양은 약 80 내지 99.9%중량 바람직하기로는 90 내지 99.9%중량이다.

상기의 아니온 중합 방지제는 상술한 바와같이 접착제의 보존중에 안정성을 향상시킬 수 있는 목적으로 약 1 내지 1000ppm의 양이 첨가되며, 이산화 황, 방향족설통산, 지방족설통산, 설통류, 설통산, 이산화탄소 등이 알려져 있다.

라디칼 중합 방지제로서는 하이드로퀴논, 하이드퀴논 모노 메틸 에테르등이 첨가되며 보존중의 빛 등에 의하여 생기는 라파칼을 포착하는 목적으로 약 1 내지 5000ppm의 양이 첨가된다.

증점제는 α-시아노 아크릴레이트계 접착제의 점도를 증가시키기 위하여 첨가된다. α-시아노 아크릴레이트 모노마는 일반적으로 수 센치 포이스(Centipoises)정도로 낮기 때문에 목재, 피혁등의 침투성 재료의 접착에 또는 거치른 표면을 갖는 피착재의 경우등은 침투성이 생기고, 양호한 접착력을 얻기 어렵기 때문에, 일반적으로 접착제의 고정도화가 계획되고 여러가지 폴리머가 첨가된다. 증점제의 적합한 양은 약 20%중량 이하이다. 증점제로서는 폴리메틸 메타크릴레이트, 메타크릴계 중합체, 아크릴고무, 셀룰로오스 유도체, 폴리초산 비닐, 폴리 α-시아노 아크릴레이트등이 사용된다.

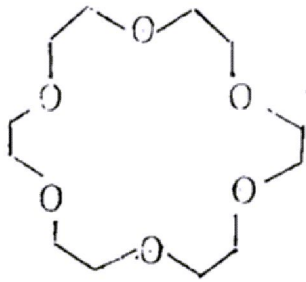
가소제, 향료, 염료, 안료등은 목적에 따라 적당히 모노마의 안정성을 나쁘게 하지 않는 범위에서 첨가될 수도 있다.

가소제의 적합한 양은 약 0.1 내지 50%중량이며 열안정제의 적합한 양은 약 0.01 내지 약 5%중량이며 또한 향료, 염료 및 안료 각각의 적합한 양은 약 0.01 내지 5%중량이다.

다음에 본 발명의 주요부를 이루는 크라운 에테르류 및 그 유도체(類緣體)로부터 되는 크라운 화합물에 대하여 설명한다.

" 크라운 화합물 " 이란 큰 환상(環狀)의 폴리에테르 화합물을 총칭하는 것이며 1967년에 이.

아이듀폰사(E.I. Dupont de Nemours Co.)의 씨. 제이. 페데르센(C.J. pedersen)에 의하여 이 화합물의 생성이 확인된 이후로 많은 화합물이 발견되고 있다. 크라운 에테르등의 이름은 그 형태에 의하여 가장 전형적인 에틸렌 옥시드의 환상 6량체를 18-크라운-6이라고 부른다. 18은 환의 원자수를 말하며 6은 환중 산소원자수를 말한다.

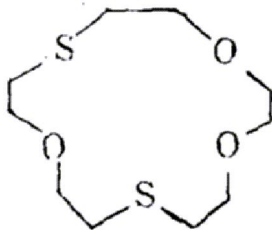


(1) 18-크라운-6

크라운 에테르의 산소원자는 환의 내측에 배열하여 그 중앙부, 또는 그상하에 금속이온 또는 유기이온을 배위결합(配位結合)에 의하여 복합시키게 되므로서, 예를들면 무기염이나 알칼리금속, 암모늄 염을 유기 용매 등의 비극성(非極性) 용매 또는 약극성(弱極性) 용매에 가용된다는 등의 특이한 성질을 가지는 화합물이다.

대표적인 크라운 에테르 화합물 및 이의 구조는 문헌에 기술되어 있으며, [James J christensen Delbert J Eatough, Reed M Izatt Reviews 1974, Vol 174 No.3 P.351 내지 384] 이들의 화합물은 모두 본 발명에 사용할 수 있으나 이들 외에도 대환상(macrocyclic) 폴리에테르 구조를 가지는 화합물로서 금속이온이나 유기이온을 선택적으로 복합(Complexing) 할 수 있는 구조의 소위 크라운 화합물이면 좋은 효과가 얻어진다.

크라운 에테르류의 산소 대신에 질소, 유황, 인, 붕소등으로 전부 또는 일부 치환한 화합물, 예를들면 디티아-15-크라운-5

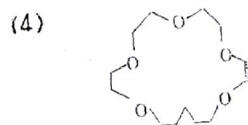
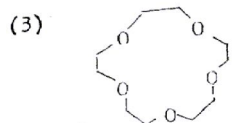


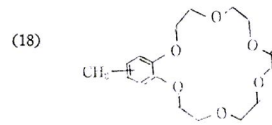
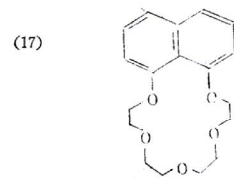
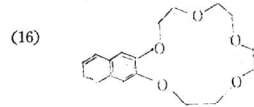
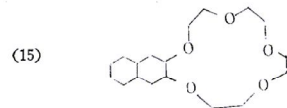
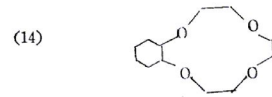
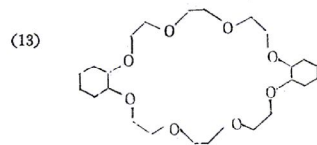
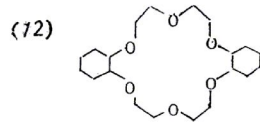
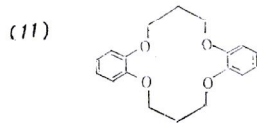
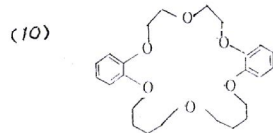
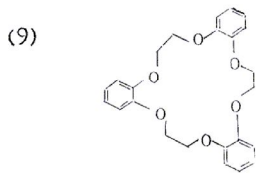
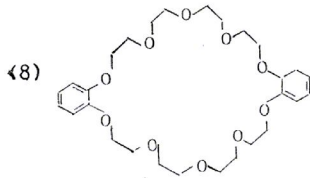
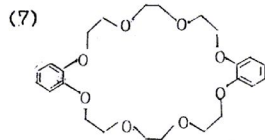
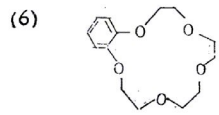
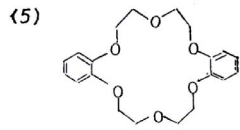
(2) 디티아-15-크라운-5

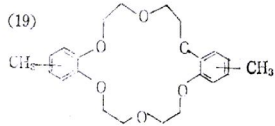
등을 사용할 수 있으며 또한 크라운 에테르의 에틸렌기의 부분도 반드시 에틸렌기만이 아니고, 벤조, 사이클로헥실, 데카릴, 나프로, 메틸벤조, 부틸벤조, 비닐벤조, 부틸사이클로헥실, 옥소사이클로헥산, 메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌 또는 펜타메틸렌등으로 일부 치환한 것 또는 에틸렌기의 수소의 일부를 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아세틸, 페닐, 산소 또는 플루오로등으로 치환한 유연체도 사용할 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 크라운 화합물의 대표예를 들면 다음의 것이 있다.

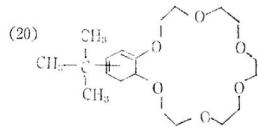
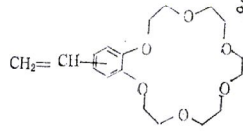
- | | |
|-------------------------|----------------------------------|
| (3) 15-크라운-5, | (13) 디사이클로헥실-24-크라운-8, |
| (4) 18-크라운-5, | (14) 사이클로헥실-12-크라운-4, |
| (5) 디벤조-18-크라운-6, | (15) 1,2-데카릴-15-크라운-5, |
| (6) 벤조-15-크라운-5, | (16) 1,2-나프로-15-크라운-5, |
| (7) 디벤조-24-크라운-8, | (17) 3,4,5-나프틸-16-크라운-5, |
| (8) 디벤조-30-크라운-10, | (18) 1,2-메틸벤조-18-크라운-6, |
| (9) 트리벤조-18-크라운-6, | (19) 1,2-메틸벤조-5,6-메틸벤조-18-크라운-6, |
| (10) asym-디벤조-22-크라운-6, | (20) 1,2-3급-부틸벤조-18-크라운-6, |
| (11) 디벤조-14-크라운-4, | (21) 1,2-비닐벤조-15-크라운-5 또는 이들 |
| (12) 디사이클로헥실-18-크라운-6, | 의 중합체 |



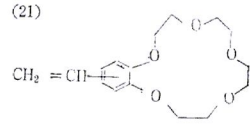
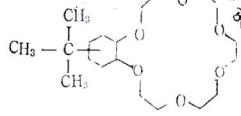




(22) 1,2-비닐벤조-18-크라운-6 또는 이들의 혼합체



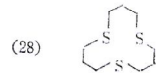
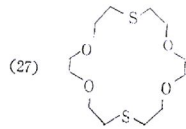
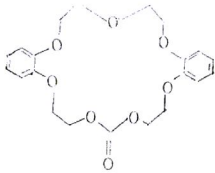
(23) 1,2-3급-부틸사이클로 헥삼-18-크라운 또는 이들의 혼합체



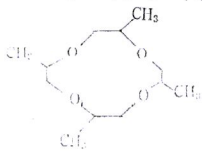
(24) 14-크라운-6

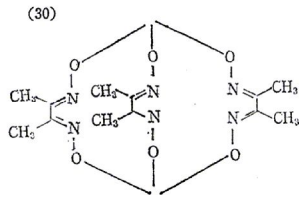
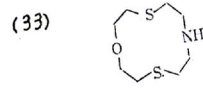
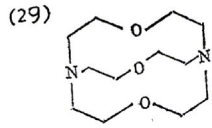


(25) 1,2-벤조-3,4-벤조-옥시젠-20-크라운-7

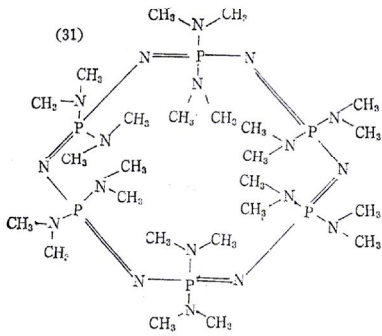
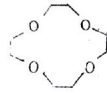


(26) 2-메틸-4-메틸-6-메틸-8-메틸-12-크라운-4

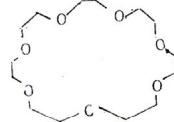




(34) 12-크라운-4

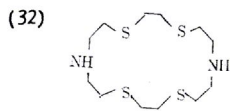
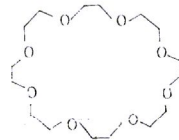


(35) 21-크라운-7



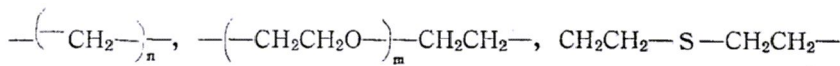
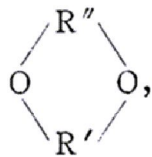
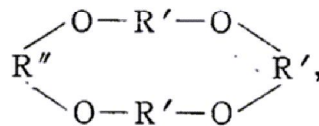
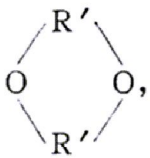
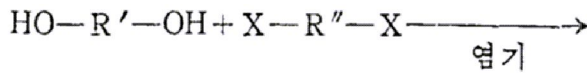
3

(36) 24-크라운-8



크라운 화합물의 제조법은 문헌에 기술된 방법을 사용하여 제조된다. [예를들면 C. J. Pederson J. Am. Chem. Soc. 89, 7107(1967), J.J.Christensen et al Chem. Review 74351(1974), G.W.Gokel et al, J.Ory Chem 39,2445(1974) and C.J.pederson J.Ory Chem 36,254(1971)]

즉 일반적으로는 에틸렌 글리콜등의 HO-R'-OH의 구조를 가지는 화합물과 X-R''-X(단 X는 Cl 또는 OTs 등)의 구조를 가지는 화합물을 염기 촉매하에서 축합하여 합성한다.

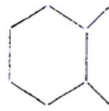
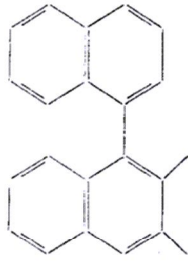
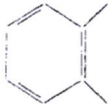


상기에서, R', R'' 는

내며, n은 1 내지 4이며

를 나타

m은 1 내지 10이다.



또는

α -시아노 아크릴레이트계 접착제중의 크라운에테르 화합물이 여하한 이유로 저장안정성을 해치지 않고 경화시간을 촉진한다는 명확한 이론은 아직까지 명백하지 않으나 추측하건대, α -시아노 아크릴레이트계 접착제중의 크라운 화합물이 피착재 표면, 예를들면 금속, 금속산화물 또는 수분등과 반응함으로써 표면의 카티온(Cation)을 크라운 화합물의 환내에 복합시키기 때문에 접착표면은 아니온이 과잉이 되고 급격한 아니온 중합이 생기기 때문이거나 또는 α -시아노 아크릴레이트계 접착제중의 카티온을 크라운 화합물의 환내에 복합시키고 또는 크라운 화합물에 의하여 카라온이 α -시아노 아크릴레이트계 접착제중에 이끌리게 되어 베어 아니온(bare anion)이 생성하고 접착시에, 이 베어 아니온이 피착재 표면의 수분으로 더욱 활성화되어 중합 경화를 급격하게 시작하는 것이라고 추정된다.

α -시아노 아크릴레이트계 접착제중에 함유되는 크라운 화합물의 양은 저장 안정성을 해치지 않고 또 경화시간을 촉진하는 범위로 특히 제한은 없으나 일반적으로 약 0.1ppm 내지 약 10%, 바람직하기로는 약 10ppm 내지 약 5%의 범위로 함유할 수가 있다.

어느정도의 변화는 있으나 일반적으로 크라운 화합물의 함유량이 약 0.1ppm 보다 적은 경우 경화시간의 촉진효과가 적으며 반대로 약 10%를 넘을 경우 α -시아노 아크릴레이트계 접착제의 보존중의 겔(gel)화를 촉진하는 경우가 많으며 접착제의 저장 안정성을 저하시키는 수가 있다. 함유량이 약 0.1ppm 내지 약 10%의 범위에 있어서 매우 빠른 경화시간과 양호한 저장안정성이 균형된다.

본 발명에 있어서의 피착재로서는 상술한 바와 같은 목질재료나 크로메이트 처리금속재료이외에, 통상의 금속재료, 세라믹(Ceramic) 등의 다공질재료(Porous materials), 플라스틱, 고무, 종이등의 재료에도 물론 적용할 수가 있다.

다음의 실시예 및 비교실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예중의 부 및 %는 달리 표시하지 않는한 모두 중량에 기인하는 것이고 상기 실시예에 주어진 여러가지 성질은 다음의 방법을 사용하여 측정하였다.

(1) 경화시간 측정

경화시간은 일본 접착제 공업회 규격[Standards of Japanese Adhesive Industry Association, JAI-4] " α -시아노 아크릴레이트계 접착제 시험방법"의 경화시간 시험방법에 준하여 측정하였다.

단, 시험편(片)의 형상 및 치수는 5mm×20mm(접착면)×35mm의 것을 사용하며 시험편이 목재인 경우는 12.7mm×12.7mm×38mm의 것을 사용하며 목재의 결(grain)과 평행한 판의 결면에서의 경화시간을 측정하였다.

또한 목재의 함수율은 케트(kett) 목재 수분계에 의하여 측정하였다.

(2) 압축전단(剪斷) 접착의 강도(Campressin Shear Strength) JIS K-6852 " α -시아노 아크릴레이트계 접착제의 압축전단 접착의 강도시험방법(Testing Method for Compression Shear Strength of adhesives)에 의거하여 측정하였다. 단 시험편은 12.7mm×12.7mm×38mm의 치수의 것을 사용하고 판의 결들을 각각 접착하고 접착면적은 1.61cm²로 하였다. 또 압축속도는 20mm/min로 하였다.

(3) 인장 접착강도(Tensile Strength) 상기 제(1)항의 경화시간 측정과 같이 JAI-4의 인장 접착강도의 시험방법에 의거하여 측정하였다. 단 시험편의 치수는 5mm×10mm(접착면)×35mm의 것을 사용하고 인장속도는 20mm/min로 하였다.

(4) 저장 안정성(Storage Stability)

JAI-4의 저장안정성 시험방법에 의거하여 70° ± 2°C의 항온 존(Zone)에 5일간 방치한 후의 점도변화와 경화시간을 비교하여 판정하였다.

[실시예 (1) 및 비교실시예(1)]

에틸- α -시아노 아크릴레이트 모노머 100부에 대하여 아니온 중합 방지제로서 이산화황 50ppm과 라디칼 중합방지제로서 하이드로퀴논 200ppm를 함유하는 α -시아노 아크릴레이트계 접착제에 크라운 에테르로서 디사이클로헥실 18-크라운-6(Wipac Soda Co. Ltd. 제품, 상품명크라운 에테르 C-18)를 500ppm 첨가하여 용해시켰다. 라완재(lauan timber)(함수율 9.8%를 피착재로서, 23°C와 55% RH의 대기하에서 경화시간을 측정할 결과 30초로 확실하게 경화한다)을 24시간 양생(aging)후의 압축 전단강도는 120kg/cm²로서 라완의 목질부가 파괴되었다. 비교실시예(1)로서 디사이클로헥실-18-크라운-6을 첨가없이 동일한 α -시아노 아크릴레이트계 접착제는 동일하게 경화시간을 10분 이상 방치하여도 접착력이 발현하지 않았다. 또 실시예(1), 비교실시예(1)의 접착제 조성물을 70±2°C의 저장 안정성 시험을 행하고 5일 이상 점도변화 및 경화시간의 변화는 없었다.

실시에 (2)-(7) 및 비교실시에 (2)-(4)

에틸- α -시아노 아크릴레이트 모노마에이산화황 50ppm 및 하이드로퀴논 200ppm를 첨가 용해한 α -시아노 아크릴레이트계 접착제에 다음 표 1에 표시된 각종의 크라운 화합물을 각각 500ppm 첨가하였다. 피착제로서 뽕서(halsa) 목재(함수율 6.5%)를 사용하고 20℃와 35% RH의 대기하에서 경화시간을 측정한 결과를 다음 표 1에 표시하였다.

크라운 화합물의 첨가에 의하여 경화시간은 현저하게 촉진되지만, 크라운 화합물이 아닌 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르는 촉진효과가 거의 인정되지 않는다.

[표 1]

| 크라운 화합물의 종류 | | 뽕서목재 경화시간(초) |
|---------------------|--------------------|--------------|
| 실 시 예 | 2 15-크라운-5 | 2 |
| | 3 18-크라운-6 | 2 |
| | 4 디벤조-18-크라운-6 | 5 |
| | 5 디사이클로헥실-18-크라운-6 | 2 |
| | 6 디벤조-24-크라운-8 | 5 |
| | 7 디사이클로헥실-24-크라운-8 | 2 |
| | 비교실시예 | 2 없음 |
| 3 디에틸렌글리콜 | | 40 |
| 4 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 | | 40 |

[실시에 8-11 및 비교실시에 5]

에틸- α -시아노 아크릴레이트 모노마에 파라 톨루엔설폰산 10ppm 하이드로 퀴논 100ppm 및 메틸메타크릴레이트 폴리마-4%를 첨가 혼합하여 얻어지는 20℃에 있어서의 점도 200cps의 α -시아노 아크릴레이트계 접착제에 15-크라운-5(Nippon Soda Co., Ltd. 제품, 제품명 크라운 에테르 0-5)를 소정량 첨가하고 용해시켰다.

피착제로서 경질(rigid) 폴리비닐클로라이드판(pvc), 뽕서목재(함수율 7.5%) 및 전나무(Japanese cypress)(함수율 7.8%)를 사용하여 경화시간 및 인장접착 강도의 측정을 23℃와 55% RH의 대기하에서 행하였다. 또 70±2℃에 있어서의 저장 안정성 시험도 실시하였다.

수득된 결과는 다음 표 2에 표시하였다.

[표 2]

| | 15-크라운 5-첨가량 (ppm) | 경 화 시 간 (초) | | | 인장접착강 도(kg/cm ²) PVC/PVC | 저장안정성 (70°C) |
|---------|--------------------------|-------------|-------|-----|--|-----------------|
| | | 뽕서목재 | 전 나무 | PVC | | |
| 비교실시예 5 | 없음 | 30 | 300이상 | 5 | 380 | 5일이상 |
| 실시예 | 8 | 15 | 120 | 5 | 385 | 5일이상 |
| | 9 | 100 | 60 | 4 | 375 | 5일이상 |
| | 10 | 500 | 15 | 3 | 370 | 5일이상 |
| | 11 | 1000 | 15 | 2 | 380 | 5일이상 |

크라운 에테르의 첨가에 따라 경화시간은 어떠한 재질에 대하여도 촉진된다.

[실시에 (12)-(18) 및 비교실시에 (6)-(12)]

여러가지 알킬기를 가지는 α -시아노 아크릴레이트계 접착제(어느 것이나 이산화황 50ppm 하이드로 퀴논 200ppm 들어간 것)을 사용하고 18-크라운-6(Nippon Soda Co. Ltd. 제품, 상품명 크라운 에테르 0-18)을 200ppm 첨가하였다. 피착제로서 뽕서(목재함수율 7.5%) 및 철(SS-41)의 시험편을 사용하여 23℃와 55% RH의 대기하에서 경화시간의 측정을 행하였다. 비교실시예로서 크라운 에테르를 함유하지 않은 접착제 조성물의 경화시간도 같은 조건으로 측정하여 그 결과를 다음 표 3에 표시하였다.

[표 3]

| | α-시아노아크릴레이트-알킬기 또는 알릴기 (R기) | 증점제 | 경화시간 (초) | |
|-------|-----------------------------|------------------|----------|----|
| | | | 밸서복재 | 철 |
| 실시예 | 12 메틸 | 없음 | 2 | 15 |
| | 13 에틸 | 없음 | 2 | 10 |
| | 14 이소부틸 | 없음 | 3 | 15 |
| | 15 알릴 | 없음 | 2 | 10 |
| | 16 메틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 3% | 3 | 15 |
| | 17 에틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 3% | 3 | 15 |
| 비교실시예 | 18 에틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 6% | 3 | 15 |
| | 6 메틸 | 없음 | 30 | 50 |
| | 7 에틸 | 없음 | 20 | 40 |
| | 8 이소부틸 | 없음 | 30 | 60 |
| | 9 알릴 | 없음 | 30 | 40 |
| | 10 메틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 3% | 30 | 50 |
| 11 에틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 3% | 20 | 50 | |
| 12 에틸 | 폴리(메틸메타크릴레이트) 6% | 30 | 60 | |

상기표의 결과로부터 알킬기 또는 알릴기 또는 알릴기의 종류를 불문하고 크라운에테르의 첨가에 의하여 경화시간이 촉진됨을 알 수 있다.

[실시예 (19) 및 비교실시예 (13)]

메틸-α-시아노아크릴레이트 모노머-이산화황(50ppm), 하이드로 퀴는 400ppm 및 폴리(메틸메타크릴레이트) 3%를 함유하는 α-시아노 아크릴레이트계 접착제에 15-크라운-5를 1000ppm 첨가용해시켜 각종 재질의 경화시간을 측정하였다. 또 비교실시예에서 크라운 에테르를 첨가하지 않은 조성물의 경화시간도 같이 측정하여 그 결과를 다음 표 4에 표시하였다. (측정대기 23℃와 55% RH)

[표 4]

| 착제 | 실시예 19 | 비교실시예 13 | 피착제 | 실시예 19 | 비교실시예 13 |
|-------------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| | 크라운에테르첨가(초) | 크라운에테르첨가없음(초) | | 크라운에테르첨가(초) | 크라운에테르첨가없음(초) |
| 밸서 | 2 | 30 | 세라믹(ceramics) | 60 | 300이상 |
| 라완 | 15 | 300이상 | 경질(rigid)PVC | 3 | 5 |
| 배니아(Lauan Veneer) | 15 | 300이상 | 천연고무 | 3이하 | 3 |
| 상(Japanese cedar) | 5 | 300이상 | 철 | 7 | 45 |
| 가문비나무(spruce) | 20 | 300이상 | 알루미늄 | 10 | 90 |
| 자작(Birch)뿔나무 | 15 | 120 | 판지(Cardborad) | 5 | 300이상 |
| 장미나무(Rosewood) | 2 | 10 | | | |

목재를 처음에 세라믹, 플라스틱, 고무, 금속등 많은 재질에 대하여 크라운 에테르의 첨가는 경화시간을 촉진시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 구조식 (1)로 나타나는 적어도 80 내지 99.9%중량의 α-시아노 아크릴레이트에 크라운 에테르류 및 그 유연체(類緣體)로부터 선택된 적어도 한가지 이상의 크라운 화합물 약 0.1ppm 내지 10%를 배합하여 이루어지는 접착제 조성물.



상기구조식을 설명하면,

R은 C₁₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄알킬기(할로겐원자 또는 알콕시기와 같은 치환체로 치환될 수도 있는), C₂₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알케닐기, C₂₋₁₂의 직쇄 또는 측쇄알키닐기, 사이클로알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기이다.