

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4017253号
(P4017253)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int.C1.

F 1

C09J 201/08	(2006.01)	C09J 201/08
C09J 11/04	(2006.01)	C09J 11/04
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-150369

(22) 出願日

平成10年5月29日(1998.5.29)

(65) 公開番号

特開平11-343479

(43) 公開日

平成11年12月14日(1999.12.14)

審査請求日

平成17年5月25日(2005.5.25)

(73) 特許権者 000180287

エスケー化研株式会社

大阪府茨木市南清水町4番5号

(72) 発明者 間 勝巳

大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エ
スケー化研株式会社研究所内

(72) 発明者 西田 博幸

大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エ
スケー化研株式会社研究所内

審査官 柳引 智子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸モノマー含有量が0.5~1.2重量%、ガラス転移温度(以下「Tg」という。)が40以下の合成樹脂エマルションを、固体分換算で100重量部、体质顔料を140~350重量部、アルカリ金属の水酸化物を0.1~2.0重量部含有し、さらに架橋剤を合成樹脂エマルションのゲル分率が10%以上となるように添加することを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】

アルカリ金属の水酸化物が水酸化ナトリウムであることを特徴とする請求項1に記載の接着剤組成物。

10

【請求項3】

架橋剤がポリアミドエピクロロヒドリン系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として建築物内壁、床等に貼りつけて用いられるタイルやシート状壁装材用の接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】

20

従来、建築物の内壁面は、壁紙や塗装を施して美観を向上させている。また、最近は大理石調、御影石調、砂岩調等の石材調意匠や多彩模様意匠を施したシート状壁装材を貼り付ける方法も行われており、これらは壁紙では得られない意匠性が特徴となっている。また、洗面所、トイレ、脱衣所、浴室の壁面、床等においては、一般にタイルが貼り付けられる場合が多い。

【0003】

一般にこれらシート状壁装材やタイルを貼り付ける下地は、石膏ボード、モルタル表面であり、貼り付けには接着剤を使用している。このような接着剤としては、例えばJIS A 5548 「陶磁器質タイル用接着剤」に規定される接着剤が用いられることが多い。この陶磁器質タイル用接着剤は、用途による区分がなされており、これらのシート状壁装材やタイルを内壁や床等に接着する場合には、タイプII（ほぼ乾燥している下地に貼り付け後、間欠的に水及び温水の影響を受ける箇所に用いる。）が主として用いられる。10

【0004】

このタイプIIに分類される接着剤は、さらに主成分によって区分されており、合成ゴム系ラテックス形、合成樹脂系エマルション形、エポキシ変性合成ゴム系ラテックス形、エポキシ樹脂系反応硬化形の4種類であるが、一般的には合成樹脂系エマルション形のものが多用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このようなタイプII合成樹脂エマルション形の接着剤（以下、「従来形接着剤」という。）は、エマルションの安定化のために、アルカリ性付与剤としてアンモニア水が多用されている。しかしながら、従来形接着剤は、前述のように建築物内壁等の室内に用いられることから、そのようなアンモニア水を含有する接着剤を使用した場合、室内にアンモニアの刺激臭が滞留して、居住者の健康を害したり、不快感を生じたりする懸念があった。20

【0006】

そこで代替策として、アルカリ性付与剤にアンモニア水以外のものを使用する必要があった。このようなアルカリ性付与剤としては、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物を用いる方法が検討されるが、このようなアルカリ金属の水酸化物は水分との親和性が非常に高く、これを接着剤中に配合した場合には、接着剤被膜の耐水性の極端な低下を招く結果となる。30

【0007】

また、タイルの目地部分においては、このような接着剤をそのまま目地色として使用する場合や、目地に現れた接着剤面に若干の着色層を施して目地色とする場合がある。このような目地部分においては、接着剤被膜の耐久性が低く、膨れ、剥がれ、割れが生じると、美観を損ねることになる。

【0008】

本発明においては、このようなシート状壁装材やタイルの、膨れ、剥離が無く、目地部分においても形成される被膜の耐久性、耐水性、耐アルカリ性が優れる接着剤組成物を得ることを解決課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

このような課題を解決するために本発明者らは、使用する合成樹脂エマルションの酸モノマー量を調整し、さらに特定の化合物と架橋剤を含有する接着剤が、アンモニア臭気を発生せず、付着力、耐水性等に優れることを見出し本発明を完成した。40

【0010】

すなわち、酸モノマー含有量が0.5～1.2重量%、ガラス転移温度（以下「Tg」）という。が40以下の合成樹脂エマルションを固形分換算で100重量部、体质顔料を140～350重量部、アルカリ金属の水酸化物を0.8～2.0重量部含有し、さらに架橋剤を合成樹脂エマルションのゲル分率が60～80%の範囲となるように添加する接着剤組成物である。50

【0011】**【発明の実施の形態】**

本発明における合成樹脂エマルションとしては、下地のアルカリによって加水分解を生じないアクリル酸エステル系共重合体エマルションが好ましい。このようなアクリル酸エステル系共重合体エマルションに使用される共重合モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸等の酸モノマー、スチレン等があげられる。

10

【0012】

また、これらの共重合モノマー以外にも、水中においては互いに反応しないが、水分の蒸発により、エマルジョン粒子が融着する際に、反応して架橋を形成するような架橋形官能基を含有する共重合モノマーを本発明の効果を阻害しない範囲で使用することができる。

【0013】

このような共重合モノマーのうち、アクリル酸、メタクリル酸等の酸価を有する酸モノマーを合成樹脂エマルション固形分中0.5～2.0重量%にすることが必要である。このとき0.5重量%より少ないと、エマルションとしての安定性が低下してゲル化を生ずることになる。また、2.0重量%より多いと接着剤被膜の耐水性及び耐アルカリ性が低下する。

20

【0014】

また、前述の共重合モノマーを組み合せて、合成樹脂エマルションのTgが40以下にすることが必要である。Tgが40より高くなると造膜性が低下し、特に低温において造膜不良により、付着性の著しい低下を生じる。さらに形成される被膜が硬すぎて経時の割れを生じる場合があり、目地部分において接着剤被膜が見える場合は美観を損ねることになる。

【0015】

本発明における合成樹脂エマルションは、その安定化のためにアンモニア水を使用せず、後述するアルカリ金属の水酸化物によって安定化させるものである。したがって、アンモニアによる刺激臭は全く発生しない。

30

【0016】

次に体质顔料としては、通常塗材の充填材として使用するものであれば特に限定はされないが、例えば、無機としては、重質炭酸カルシウム、珪砂、カオリン、クレー、陶土、珪藻土、ホワイトカーボン、タルク、バライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、マイカ粉等があげられる。このような体质顔料は、合成樹脂エマルションの固形分100重量部に対して140～350重量部配合するが、140重量部より少ないと接着剤の粘度が下がり、镘塗りでの作業性が悪くなる。また、乾燥後に肉痩せが大きく、乾燥過程で割れを生じるため接着剤としては不向きである。逆に350重量部を超えると粘度が高くなり、乾燥性も速くなりすぎて塗り付け作業性が悪くなる。さらに、下地やタイル等に対する密着性、粘着性が低下し、付着力の低下を招く。また乾燥後の被膜が脆くなり、衝撃によって割れを生じたりする。

40

【0017】

次にアルカリ金属の水酸化物は、従来、エマルションの安定化のために配合するアンモニア水に起因する臭気配慮して、その代替として配合するものであるが、通常はこれらの配合によって、特に耐水性の極端な低下を招くものであるが、本発明の他の特定構成成分との複合によって、アルカリ性付与剤としての代替効果を示しながらも、耐水性を低下させないことを見出したものである。そこでこのようなアルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できるが、エマルションの安定化効果を考慮すると水酸化ナトリウムが好ましい。このようなアルカリ金属の水酸化物は、合成樹脂エマルションの固形分100重量部に対して0.8～2.0重量部であるが

50

、0.8重量部より少ない場合は、接着剤組成物全体のバランスが崩れ、貯蔵時の安定性が低下する。反対に2.0重量部より多い場合は、接着剤被膜の耐水性が低下する傾向となる。

【0018】

次に架橋剤は、一般的に合成樹脂エマルションの架橋剤として用いられるものであれば特に限定されず、単独で系中のpHによって架橋反応を生じたり、エマルション側に存在する官能基と架橋反応を生じるような官能基を含有するものがあげられる。例えば、第二級アミノ基を含有する水溶性ホモポリアミド樹脂又は水溶性変性ポリアミド樹脂を水中でエピハロヒドリンと反応せしめて得られるポリアミドエピクロロヒドリン系樹脂や2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリンと、オキサゾリン基と反応しない付加重合性オキサゾリン基と共に重合可能な重合性不飽和結合含有モノマーを乳化重合させて得られるオキサゾリン基含有エマルション系架橋剤などがあげられる。10

【0019】

これらの架橋剤の添加量は、合成樹脂エマルションに添加して架橋形成される場合のゲル分率が、10%以上、好ましくは60~80%となるような範囲である。この場合、ゲル分率が10%よりも小さいときは、十分な付着強さが得られない。

尚、本発明におけるゲル分率は、合成樹脂エマルションに架橋剤を配合して形成されるエマルションフィルムを、約0.6g採取し、アセトン30mlに溶かし遠心分離後、アセトン不溶部を減圧乾燥し秤量したゲル含量の、当初のフィルム重量に占める割合を計算したものである。20

【0020】

本発明の組成物は、その適用下地として、モルタル面や石膏ボード面に最適であるが、その他にも合板、珪酸カルシウム板、スレート板、ALC、PC板等に使用することが可能である。また、その施工方法は、下地面に直接塗付してタイルやシート状壁装材を貼り付けても良いし、タイルやシート状壁装材の下地側の面に塗付して下地に貼り付けても良い。また、塗付の手段としては、吹付け、镘塗り、ローラー塗り、刷毛塗り等の通常用いられる塗付方法であれば特に限定されることはない。

【0021】

【実施例】

本発明の効果をより明確にするために、以下に示した各試験を行なった。30

(試験方法)

JIS A 5548「陶磁器質タイル用接着剤」5.試験に基づいて各試験を行なった。

【0022】

*貯蔵安定性

表1に示した材料を使用して、表2に示した配合にて製造した各接着剤組成物1kgを缶に入れ、4週間のうち最初の2週間は20±2、後半の2週間は50±2で貯蔵し、その後の容積と粘度に著しい変化が見受けられるかどうか目視によって調べる。粘度の変化が全くないものを、若干の増粘傾向にあるものを、非常に増粘しゲル化するものを×として評価した。40

【0023】

*接着強さ

下地板とする大きさ70×70mm、厚さ20mmのモルタル板を、JIS A 5548にて規定する鉄製塗付用補助枠に、平滑面を上にして5枚隙間なく挿入固定し、各内壁用接着剤組成物の適当量をとり、標準くし目ごてを用いて厚さ3mmで塗付する。接着剤塗付後、20分の待ち時間をとり、40×40mmの大きさの陶磁器質タイルを接着剤が塗付してある下地材の中央に静かに載せ、更にその上に質量1kgのおもりを約30秒間載せた後、おもりを取り去り7日間養生する。養生4日から6日の間にJIS A 5548において規定する鉄片を標準状態の中でエポキシ樹脂系接着剤等によりタイルに接着する。次に、作製した試験体を、(a)標準のものはそのままで、(b)乾燥・水中浸50

漬繰り返しの場合は、低温養生を行なった後、表3に示した養生を、(c)乾燥・湿潤繰り返しの場合は、高温養生を行なった後、表3に示す養生を、(d)アルカリ水中浸漬の場合は、標準養生を行なった後、表3に示す養生を、(e)熱劣化の場合は、標準養生を行なった後、表3に示す養生を、(f)低温硬化の場合は、低温養生を行なった後、表3に示す養生を行なう。このようにして作製した試験体を、ジグを用いて、引張試験機で引張速度3mm/minにて引張り、破断するまでの最大荷重を測定し、破断の状況を記録する。このとき引張試験は、養生終了直後に行なうものである。但し、熱劣化養生を行なった試験体は、標準状態にて24時間静置した後に行なう。接着強さは、次の式によって5個の試験体の平均値として求める。

$$F = P / A$$

10

F : 接着強さ (N/cm²)

P : 最大荷重 (N)

A : タイルの面積 (cm²)

【0024】

*耐熱性

タイル相互を10mm上下にずらして接着した標準養生の試験体を60の恒温槽にほぼ鉛直につるし、一方のタイルに質量4.5kgのおもりをかけ、24時間そのままとする。

タイルがはがれ落ちなければ、はがれ落ちた場合は×として評価した。

【0025】

*ずれ抵抗性

20

厚さ8mmの石綿スレート(フレキシブル板)を200×500mmの大きさに切断し、その短辺の両端に5mm角の棒材をエポキシ樹脂接着剤で貼り付けたものとする。このような下地に各内壁用接着剤組成物の適当量をとり、へらなどを用いて下地材に厚さ約3mm塗付する。次いで標準くし目ごてを角度約60度に立てて両手で一気に引いて余分の接着剤を取り除く。くし目の方向は、下地材の長辺方向に平行方向と直角方向の二とおりとする。接着剤塗付後5分以内に、100mm角のタイルを接着剤が塗付してある下地材へJIS

A5548に規定のように静かに載せ、さらにその上に質量5kgのおもりを、約30秒間のせた後、おもりを取り除き、試験体中央部に墨を打ち、基準線とする。直ちに試験体を垂直に立てる。24時間経過後に基準線からのずれの程度を目視にて観察し、全くずれの無い物を、0.5mmより小さなずれを生じるものと、0.5mm以上のずれを生じるものとを×として評価した。

30

【表1】

合成樹脂エマルション1	アクリル-ステレン系合成樹脂エマルション、Tg=35℃、酸モノマー含有量1.2%
合成樹脂エマルション2	アクリル-ステレン系合成樹脂エマルション、Tg=50℃、酸モノマー含有量1.2%
合成樹脂エマルション3	アクリル-ステレン系合成樹脂エマルション、Tg=35℃、酸モノマー含有量2.0%
充填材1	重質炭酸カルシウム、粒度5~500μm
充填材2	珪砂、粒度5~500μm
アルカリ金属水酸化物1	水酸化ナトリウム
アルカリ金属水酸化物2	水酸化カリウム
架橋剤1	オサツリン基含有エマルション系架橋剤
架橋剤2	ポリアミドエピクロルヒドリン系樹脂

40

【表2】

	実施例			比較例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
合成樹脂エマルション1	100	100	100			100	100	100	100	100
合成樹脂エマルション2				100						
合成樹脂エマルション3					100					
充填材1	180	180	180	180	180	300	50	180	180	180
充填材2	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100
アルカリ金属水酸化物1	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5		7.0	1.5
アルカリ金属水酸化物2			1.5							
架橋剤1		3.0								
架橋剤2	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
ケル分率	70	65	70	70	70	70	70	70	70	-

【表3】

条件	項目	時間 h	温度 °C	水分
養生条件	標準養生	168	20±2	65±10 (RH%)
	低温養生	168	5±2	—
	高湿養生	168	20±2	90以上 (RH%)
処理条件	乾燥・水中浸漬 繰り返し	4	20±2	水中
		20	60±2	65±10 (RH%)
		これを1サイクルとして4サイクル繰り返す。		
	アルカリ水中浸漬	48	20±2	水酸化カルシウム飽和溶液中
	熱劣化	672	60±2	乾燥
	低温硬化	672	5±2	—

【0026】

以下に実施例、比較例の各配合に基づく試験結果を評価した。

(実施例1～実施例3)

表4に示した結果からも明確なように、JIS

A 5548における判定基準を満たしており、特に付着強さにおいては、最低3kgf/cm²という値を大きく超えていることが判明した。

【0027】

(比較例1)

表4の結果から、合成樹脂エマルションのTgが、本発明の規定する範囲より高いものを用いたため、接着剤の造膜性が低下し、乾燥・水中浸漬繰り返し、低温硬化における付着強さが低下したことが分かった。

【0028】

(比較例2)

表4の結果から、合成樹脂エマルションの酸モノマーが、本発明の規定する範囲より多いものを用いたため、接着剤の耐水性、耐アルカリ性が低下し、乾燥・水中浸漬繰り返し、アルカリ水中浸漬における付着強さが低下したことが分かった。特にアルカリ水中浸漬においては、JIS

A 5548における判定基準である3kgf/cm²

10

20

30

40

50

をも下回ることがわかった。

【0029】

(比較例3)

表4の結果から、配合中に占める体质顔料の比率が、本発明に規定する範囲より多いものを用いたため、接着剤の被膜が脆くなり、標準における付着強さも低下し、結果として各養生における付着強さは、全体的に低下傾向を示すことが分かった。特に樹脂分が相対的に少なくなるため、熱劣化において付着強さの低下が顕著であった。

【0030】

(比較例4)

表4の結果から、配合中に占める体质顔料の比率が、本発明に規定する範囲より少ないものを用いたため、接着剤被膜の肉痩せを生じ、全体に付着強さが低下することが分かった。また、接着剤の粘度が低い為、タイルのずれ抵抗性が非常に悪くなり、接着時の作業性を非常に損ねることが分かった。

10

【0031】

(比較例5)

表4の結果から、配合中にアルカリ金属の水酸化物が、全く添加されていないものを用いたため、接着剤の貯蔵時に粘度の上昇傾向を生じることが分かった。また、付着強さも全体的に低下し、特にアルカリ水中における付着強さにおいて、非常に低下することが分かった。

【0032】

20

(比較例6)

表4の結果から、配合中にアルカリ金属の水酸化物が、本発明に規定する範囲より多いものを用いたため、付着強さが全体的に低下し、特にアルカリ水中における付着強さにおいて、非常に低下することが分かった。

【0033】

(比較例7)

表4の結果から、架橋剤を含まないものを用いたため、付着強さが全体的に低下し、特にアルカリ水中における付着強さにおいて、非常に低下することが分かった。また、接着剤の粘度が若干低い為、タイルのずれ抵抗性が悪くなり、接着時にタイルのずれが多少生じた。

30

【表4】

	実施例			比較例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
標準 (kg f / c m ²)	14	11	13	14	8	4	10	5	5	5
付着強さ 乾燥・水中浸漬繰返し (kg f / c m ²)	8	8	8	3	3	2	6	5	2	3
アルカリ水中浸漬(kg f / c m ²)	12	10	12	8	2	1	7	3	1	1
熱劣化(kg f / c m ²)	35	33	33	33	30	15	25	20	25	20
低温硬化(kg f / c m ²)	16	14	15	2	10	3	5	4	5	4
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ずれ抵抗性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	△

40

【0034】

【発明の効果】

本発明の接着剤は、建築物、構造物の内壁に、タイルやシート状壁装材を貼り付ける際に、それら下地のアルカリ性が非常に強い状態下においても、付着強さが低下せず、タイルの剥離やシート状壁装材の膨れや剥離を生じない。また、従来の接着剤のようなアンモニア臭を全く発生させないので、特に内部に使用した場合にも、刺激のある臭気が屋内に充

50

満する こ と が な い。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭49-008534(JP,A)
特開昭57-108160(JP,A)
特開平09-249865(JP,A)
特開平07-011218(JP,A)
特開平06-107956(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00~5/10

C09J 9/00~201/10