

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3900548号  
(P3900548)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 9 J 123/00 (2006.01)** C O 9 J 123/00  
**C O 9 J 175/04 (2006.01)** C O 9 J 175/04

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-39549	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成8年2月27日(1996.2.27)		大日本インキ化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平9-235532		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成9年9月9日(1997.9.9)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成15年2月3日(2003.2.3)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	井上 雅人
			大阪府泉大津市東助松町3-3-31
		(72) 発明者	田中 義正
			大阪府大阪市長柄東2-3-27-408
		(72) 発明者	滝川 順子
			大阪府堺市遠里小野町1-3-5
		審査官	中村 浩
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一部がアルカリ金属塩で中和されたカルボン酸基を有するポリオレフィンの水分散液(A)とスルホン酸基含有ポリウレタン樹脂の水分散液(B)とからなる水性接着剤組成物であり、ポリオレフィンの水分散液(A)とポリウレタン樹脂の水分散液(B)との割合が、固形分重量比で80~20:20~80であることを特徴とする水性接着剤組成物。

【請求項2】

ポリオレフィン水分散液(A)のカルボン酸基の20~75%がアルカリ金属塩で中和されている請求項1記載の水性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種金属基材に対する硬化剤の併用を必要としない一液タイプの水性接着剤に関するものである。更に詳しくは接着剤を被着体(金属やポリエチレンフォーム)へ塗り置きすることができ、可使時間の制限を受けることなく加熱ドライラミネーション法による接着が可能な耐水性、耐熱性、耐溶剤性に優れた一液タイプ水性接着剤に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より各種基材への接着剤として溶剤系樹脂のベースが主流として使用されてきた。

## 【0003】

しかしながら近年、環境問題から無溶剤タイプの接着剤に切り替わる動向がいたるところで見られるようになってきている。このようなタイプの接着剤としては水系の接着剤と無溶剤ホットメルトタイプ接着剤がある。

## 【0004】

接着用樹脂も、上記動向にそって水性化へ技術開発がなされており、水性接着剤のベースとして利用されている。

水系接着用樹脂としては、合成ゴム系、アクリル系、酢ビ系、エチレン系、ポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系等のものが存在している。

## 【0005】

最近ではこれらの樹脂間のハイブリッド（複合化）タイプ等も開発され、その範囲は拡大している。

例えば特開平2 - 110149号公報には、カルボキシ変性エチレンとカルボキシ変性ポリウレタンとアジリジン化合物からなる水性樹脂が開示されている。

## 【0006】

一方、ホットメルトタイプの接着剤は被着体に予め塗り置きでき、かつ乾燥工程が不要であり省エネルギー面から近年注目を浴びている。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら一般的に水系樹脂は乳化剤により安定化、分散されているか、あるいは分子内にある程度のカルボン酸基や水酸基等の親水基を導入し安定化させているものであり、通常その分子量はその皮膜がTHFへ溶解されるレベルの分子量である。

## 【0008】

この結果、水系接着剤としてこれらの樹脂を単独で使用した場合には耐水性や耐熱性の点で溶剤系の接着剤に比べ劣る場合が多く、この為、通常樹脂の親水基等と反応性のあるエポキシ系、イソシアネート系等の硬化剤を併用することにより耐水性、耐熱性等の物性の向上を図っている。

## 【0009】

しかし、硬化剤の併用によりある程度の物性の向上が得られるものの、用途によっては、かえって接着剤のポットライフの上で問題が生じ、接着剤の可使用時間が制限されることになる。

## 【0010】

また硬化剤を併用する2液タイプでは、特に加工法がドライラミネーションである場合、被着体に塗布、乾燥された接着剤の分子構造が経時的に変化するため、長時間の塗り置きができず、水抜けの悪い被着体、例えば金属等の接着剤に応用することが困難である。このため、一液タイプで実用的な水性接着剤の開発が望まれている。

## 【0011】

一方、オレフィン系やポリアミド系等のホットメルトタイプの接着剤は乾燥工程が不要であり、塗り置き等も可能なものであるが、一般的には耐熱性に劣ることから厳しい条件下での物性に問題がある。また大がかりな加工設備が必要であり、塗布法のコントロール等解決しなければならない問題点が数多くある。

## 【0012】

本発明は、一液タイプで、耐水性及び耐熱性に優れ、可使用時間の制限なく長時間の塗り置きができる水性接着剤組成物を提供することを目的とする。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、一液タイプで実用的な水性接着剤を鋭意研究した結果、特定の水性ウレタンと塩基性化合物で中和されたカルボン酸基含有ポリオレフィンの水性分散液とを特定の範囲で配合することにより最適な一液タイプの接着剤になることを見だし、本発明を完成させるに至った。

10

20

30

40

50

## 【0014】

すなわち、本発明は少なくとも一部がアルカリ金属塩で中和されたカルボン酸基含有ポリオレフィン水分散液(A)とスルホン酸基含有ポリウレタン樹脂水分散液(B)とからなる水性接着剤組成物であり、ポリオレフィンの水分散液(A)とポリウレタン樹脂の水分散液(B)との割合が、固形分重量比で80~20:20~80である水性接着剤組成物であり、好ましくはカルボン酸基含有ポリオレフィン水分散液(A)のカルボン酸基の20~75%がアルカリ金属塩で中和されていることを特徴とする一液タイプ水性接着剤組成物を提供するものである。

## 【0015】

本発明のカルボン酸基含有ポリオレフィンの水分散液(A)は、-オレフィンとカルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体とを反応させて得られる共重合体を塩基性化合物で中和して水に分散させることにより得ることができる。

10

## 【0016】

-オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

## 【0017】

カルボン酸基含有ポリオレフィンの水分散液(A)の市販品としては、例えば住友精化製のザイクセンシリーズ、東邦化学製のハイテックシリーズ等を挙げることができる。また、共重合ポリマーが金属イオン架橋されたアイオノマーと称されるタイプのものも本発明のカルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体として使用することが可能である。このアイオノマーの市販品としては、例えば三井石油化学製のケミパールシリーズが挙げられる。

20

## 【0018】

中和に用いる塩基性化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩が、水分散液(A)の安定性と金属への密着性がより良好である点で好ましい。

## 【0019】

本発明のスルホン酸基含有ポリウレタンの水分散液(B)は、分子内にスルホン酸基を含有するポリウレタンの水分散液であれば、どんなものでもかまわない。その製造方法としても、公知の方法で得ることができる。例えば、特公昭44-27904号公報、特公昭54-16998号公報、あるいは"Angewandte Chemie" 82、53(1970)等に関示された製法を挙げることができる。

30

## 【0020】

特公昭44-27904号公報の記載の方法は、ポリイソシアネート基含有のポリウレタンプレポリマーを作り、これにイソシアネート基と反応する官能基及びスルホン酸基等の塩類状基を有する化合物を反応させることによりスルホン酸基含有ポリウレタンを製造する技術である。

## 【0021】

特公昭54-16998号記載の方法は、ポリイソシアネートを、120より低い融点または軟化点を有するスルホネート基含有ジオールとを反応させることによるスルホン酸基が0.1~6重量%含有するポリウレタンを製造する技術である。

40

## 【0022】

"Angewandte Chemie" 82、53(1970)記載の方法は、2級アミノ基を含むウレタンポリマー鎖に塩基の存在下でスルトンを反応させて、スルホン酸基含有ポリウレタンを製造する技術であり、またこの場合の水溶性の方法としてポリウレタンアイオノマーの極性溶媒溶液に水を注ぎ、脱溶剤して分散させる技術が開示されている。

## 【0023】

スルホン酸基含有ポリウレタンの水分散液(B)の市販品としては、例えばバイエルA

50

G製のインプラニールシリーズ、大日本インキ化学工業製のハイドランHW-900シリーズを挙げることができる。

【0024】

カルボン酸基含有ポリウレタンの水分散液や乳化剤で安定化されたものはカルボン酸基含有ポリオレフィンの水分散液(A)との混合安定性に劣ったり、耐水性不良となることから好ましくない。

【0025】

またポリウレタンの分子構造は、特に制限されないが、THFやMEKに溶解しない3次元ゲル構造をとっているものが好ましい。すなわちポリウレタンの硬化皮膜のTHFに対する溶出率が、25%以下であるものが好ましい。25%を超えると耐溶剤性が悪化する。

10

【0026】

本発明は、特にこの3次元ゲル構造を有するスルホン酸基含有ポリウレタン水分散液と特定のポリオレフィン水分散液と組み合わせることにより、硬化剤を併用しない一液タイプの接着剤であっても耐熱強度に優れることを特徴とする。

【0027】

本発明のポリオレフィン水分散液(A)とポリウレタン水分散液(B)の配合比率は、固形分重量比で(A):(B)=80~20:20~80である。ポリオレフィン水分散液(A)が80部を越えて使用された場合、接着層の耐熱強度が劣り、また接着層が脆く衝撃強度に問題がでてくる。一方ポリオレフィン水分散液(A)が20部以下である場合には、金属との密着性と熱による流動性に劣り、一液の使用にて十分な強度を得ることが困難である。

20

【0028】

本発明の接着剤は必要に応じてレベリング剤や増粘剤を配合して使用することができる。レベリング剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、コハク酸エステル系界面活性剤、エタノール、イソプロピルアルコール等の各種溶剤、アセチレン誘導體等が挙げられる。

【0029】

増粘剤としては、例えばポリアクリル酸、カルボキシル化合成ゴムラテックス等のアルカリ増粘タイプ、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子タイプ、界面活性剤タイプ等を挙げることができる。これらのうち耐水性を損なわない点でアルカリ増粘タイプが好ましい。

30

【0030】

本発明の一液タイプ水性接着剤組成物は、金属やプラスチックフォーム、プラスチックフィルム等の基材に各種方法で塗布できる。

塗布の方法は、特に制限されないが、一般にはナイフコーターやロールコーター、バーコーター、スプレー等により行い、乾燥させ、皮膜を被着体に形成させる。

【0031】

本発明は、この状態で被着体は何日も保管できるので、接着は必要に応じて好きな時に行えばよく、塗り置きができるという優れた特徴を有する。

例えば、金属/金属の接着の場合は、両面塗布もしくは片面塗布された金属同士を張り合わせ、加熱プレスをする。金属/ポリエチレンフォームの接着の場合は接着剤を塗布したポリエチレンフォームに予め120~140に加熱された金属を軽くロールラミネーションすることで接着ができる。このように本発明の一液タイプ水性接着剤を用いて上記接着方法にて非常に耐久性に優れる接着物性を得ることができる。

40

【0032】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を説明する。なお例中の部および%はすべて重量基準とする。

【0033】

実施例1

50

ハイドランHW - 920 (大日本インキ化学工業製 スルホン酸基含有水性ポリウレタン)とザイクセンNC (住友精化製 カルボキシル基含有ポリオレフィン水分散液)とを固形分比で50/50に配合し、これにレベリング剤としてメガファックF - 812 (大日本インキ化学工業製)とアルカリ増粘タイプの増粘剤ボンコートHV (大日本インキ化学工業製)を配合して安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S1という)を得た。(固形分37.4%、粘度540 mPa・s、pH9.1)

#### 実施例2

インプラニールDLP - R (バイエルAG製 スルホン酸基含有水性ポリウレタン)とケミパールS - 100 (三井石油化学製 カルボキシル基含有ポリオレフィン水分散液)を固形分比で50/50に配合し、これにレベリング剤としてメガファックF - 812を添加し、安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S2という)を得た。(固形分35.2%、粘度60.0 mPa・s、pH9.9)

10

#### 実施例3

実施例2で得た一液水性接着剤S2にハイドランAP - 60LM (大日本インキ化学工業製)を固形分比で50/50に配合し、安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S3という)を得た。(固形分38.2%、粘度250 mPa・s、pH8.9)

#### 比較例1

ハイドランHW - 311 (大日本インキ化学工業製 カルボキシル基含有水性ポリウレタン)とケミパールS - 100とを固形分比で50/50に配合したところゲル化した (以下S4という)。

20

【0034】

#### 比較例2

ボンディック1230NS (大日本インキ化学工業製 強制乳化タイプ水性ウレタン)にレベリング剤としてメガファックF - 812とアルカリ増粘タイプの増粘剤ボンコートHVを配合して水性接着剤 (以下S5という)を得た。(固形分45%、粘度1200 mPa・s、pH9.2)

#### 比較例3

ハイドランHW - 920とケミパールS - 100とを固形分比で90/10に配合し、これにレベリング剤としてメガファックF - 812とアルカリ増粘タイプの増粘剤ボンコートHVを配合して安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S6という)を得た。(固形分46.1%、粘度620 mPa・s、pH8.8)

30

#### 比較例4

インプラニールDLP - RとケミパールS - 100 (三井石油化学製)を固形分比で10/90に配合し、レベリング剤としてメガファックF - 812を添加し、安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S7という)を得た。(固形分28.5%、粘度190 mPa・s、pH9.7)

#### 比較例5

ハイドランHW - 920とハイテックS - 3121 (東邦化学製 アンモニア中和されたカルボキシル基含有ポリオレフィン水分散液)とを固形分比で50/50に配合し、レベリング剤としてメガファックF - 812を添加し、安定な一液タイプ水性接着剤 (以下S8という)を得た。(固形分33.3%、粘度90 mPa・s、pH9.0)

40

上記実施例及び比較例で得られた樹脂の物性、性能を表1にまとめて示した。

【0035】

【表1】

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
水性接着剤	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8
SUS-アルミ 180°剥離強度 (kg/inch) <sup>1)</sup>	13.3	14.4	12.4	-	6.6	8.1	11.6	9.3
PEF-ホリテ <sup>®</sup> 鋼板 接着強度 <sup>2)</sup>	PEF 材破	PEF 材破	PEF 材破	-	接着 せず	接着 せず	接着 せず	接着 せず
耐熱性(%) <sup>3)</sup>	85	83	72	-	19	88	60	62
耐水性(%) <sup>4)</sup>	89	92	72	-	54	90	89	73
耐THF性 <sup>5)</sup> 溶出率(%)	3.9	10.9	15.1	-	14.5	17.3	9.6	52
辺膨張率(%)	25	30	36	-	55	63	12	146

1) 基材: SUS304-A1050P

SUSに片面塗布(塗布量 $40\text{ g/m}^2\text{ dry}$ )、 $120 \times 3$ 分乾燥、 $200 \times 50\text{ Kg/cm}^2 \times 1$ 分プレス

2) 基材: ポリエチレンフォーム(40倍発泡) - ボンデ鋼板(BT-37)

PEFに片面塗布(塗布量 $20\text{ g/m}^2\text{ dry}$ )、 $105 \times 30$ 秒乾燥

$140$  に加熱した鋼板をロールで圧着

材破とは剥離の際ポリエチレンフォームが破壊した状態をいう

3) 1)と同様の条件で得られた試験片の剥離強度を $100$  の雰囲気下で測定1)での強度を $100$ としたときの相対値を示す

4) 1)と同様の条件で得られた試験片を一昼夜水(常温)に浸漬後剥離強度を測定、1)での強度を $100$ としたときの相対値を示す

5) フィルム処理条件: 常温で乾燥後、 $140 \times 5$ 分処理。厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2 \times 2\text{ cm}^2$ のフィルムを常温THF中に63時間浸漬後の値を示す

【0036】

【発明の効果】

本発明の接着剤組成物は金属の接着剤として、硬化剤を必要としないで、十分満足できる常態、耐水、耐熱強度、耐溶剤性を発現する。予め被着体に塗布しておき乾燥後はいつでも一定条件下でラミネーション可能であり、いわゆる塗り置き可能な接着剤といえる。

10

20

30

40

50

**【 0 0 3 7 】**

本発明における金属接着用組成物を用いてなる最終製品は、従来のポリマーを接着剤として用いたものに比べ、耐溶剤性と強度に優れている。しかも硬化剤を併用する2液タイプと異なり、硬化剤の併用をあえて必要としないので接着剤組成物の経時安定性が極めて良好である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-212432(JP,A)  
特開昭54-127442(JP,A)  
特開平02-110149(JP,A)  
特開平5-86343(JP,A)  
特表平11-507675(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J1/00-201/00

C08L1/00-101/14