

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565645号
(P3565645)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 63/10

C O 8 L 63/10

C O 8 K 3/24

C O 8 K 3/24

C O 8 K 5/09

C O 8 K 5/09

C O 8 L 33/02

C O 8 L 33/02

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3754

(22) 出願日 平成8年1月12日(1996.1.12)

(65) 公開番号 特開平9-194691

(43) 公開日 平成9年7月29日(1997.7.29)

審査請求日 平成14年7月8日(2002.7.8)

(73) 特許権者 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 大塚 雅彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 義光

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋性水分散体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エポキシ変性アクリルエマルジョン、(B) 重付加型ポリアミン、(C) カルボン酸ポリマー、および(D) 無機酸、低分子有機酸から選ばれる一種以上の酸、を含有し、(B) の塩基性窒素当量 1 に対して(C) および(D) の酸当量の合計が 0.1 から 1 の範囲内にあり、かつ(C) カルボン酸ポリマーと(D) 無機酸、低分子有機酸から選ばれる一種以上の酸との比率が酸当量比(C)/(D) が 1 から 10 である架橋性水分散体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ変性アクリルエマルジョンとアミン系硬化剤からなる組成物であり、さらに詳しくは、主剤と硬化剤との混合後のポットライフが長く、常温硬化性とのバランスが優れているばかりでなく、硬化後に優れた接着力、耐熱性、耐水性、耐溶剤性を与える架橋性水分散体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、省資源、地球環境に優しい材料の開発が進められている。特に溶剤の排出によるVOC規制等から、溶剤を使用する塗料、接着剤の分野では脱溶剤の動きが積極的である。溶剤系の代替として挙げられている材料の中で、特に開発が行われているのは水性化であ

る。この水性化の代表的なものとして、エマルジョンが挙げられ、例えば、熱可塑性のアクリルエマルジョン、酢ビエマルジョン、エチレン酢ビエマルジョン等が挙げられる。しかし、高度の接着力、耐熱性、耐水性、耐溶剤性が要求される用途においては、未だ溶剤系を使用せざるを得ない状況である。

【 0 0 0 3 】

これに対して、従来の熱可塑性エマルジョンではなく、熱硬化性のエポキシ樹脂を水性化して使用したり、また、熱可塑性エマルジョンとの組み合わせで上記の課題を解決する試みが進められている。

しかしながら、エポキシ樹脂を含有する水性分散体は、そのものを単独で使用するのではなく、通常、硬化剤を添加し硬化させることによって初めて性能が発揮される。したがって、一般に、エポキシ樹脂を含有する水性分散体は、主剤と硬化剤との2液からなり、その場合、熱可塑性エマルジョンでは問題とならない、主剤と硬化剤とを混合した後のポットライフが問題となる。ここでいうポットライフとは、主剤と硬化剤とを混合したあとの物性が保持される時間を示すものである。

【 0 0 0 4 】

エポキシ樹脂を常温硬化させる硬化剤は、多くはそのポットライフが1時間以内である。この場合、1時間以内に作業が終了するよう仕込み量・作業量の限定を行うことによってポットライフの問題を回避している。逆に言えば、ポットライフが長い硬化剤を使用した場合、常温硬化が困難となり、実用的には加熱により硬化させなければならない。したがって常温硬化性を維持し、ポットライフを延長させる配合系が強く望まれている。

【 0 0 0 5 】

これに対し、例えば特開昭59-6214号公報では、硬化剤のジアミンをシュウ酸で完全中和することにより、セメントモルタル系でのポットライフの延長を図っており、また特開平6-330011号公報では、乳化エポキシ樹脂をアクリルポリマーを用いてコアシェル化し、ポットライフの延長を図っている。

これらの改良により、従来のポットライフの問題はかなり解決されてきているものの、現在求められているより高度な硬化物性、および常温硬化とポットライフとの硬化性バランスを取ることは困難であった。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、ポットライフが長く、常温硬化性とのバランスが優れているばかりでなく、硬化後に優れた接着力、耐熱性、耐水性、耐溶剤性を与える架橋性水分散体組成物を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記課題を解決するために種々検討した結果、重付加型ポリアミンとカルボン酸ポリマーおよび、無機酸および/または低分子有機酸とを組み合わせ、かつ、アミンの塩基性窒素当量とカルボン酸ポリマー、無機酸および/または低分子有機酸との酸当量との比に着目することにより、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、(A)エポキシ変性アクリルエマルジョン、(B)重付加型ポリアミン、(C)カルボン酸ポリマー、および(D)無機酸、低分子有機酸から選ばれる一種以上の酸、を含有し、(B)の塩基性窒素当量1に対して(C)および(D)の酸当量の合計が0.1から1の範囲内にある架橋性水分散体組成物に関するものである。

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、エポキシ変性アクリルエマルジョンは、例えば下記のように、エポキシ樹脂存在下、ラジカル重合性モノマーを乳化重合することにより得ることができる。

すなわち、従来公知の乳化重合技術、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、水

10

20

30

40

50

、界面活性剤の存在下によって行われる。本発明の場合、例えば、エポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとを予め室温または加温下で十分に攪拌を行うことによって均一に溶解させ、これに界面活性剤、分散剤、保護コロイド、水溶性高分子等と水及びラジカル重合開始剤を加えて乳化分散液としたのち重合する方法が挙げられる。この方法以外にも、例えば、エポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーを別個に乳化分散させ重合に供する方法、エポキシ樹脂のみを乳化分散させラジカル重合性モノマーを直接重合させる方法等が挙げられ、また、重合開始剤の添加方法も乳化分散液と一緒に添加させたり、別個に添加させたりもできる。乳化重合時にラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂とは反応しても、しなくてもよい。好ましくは反応しないほうがよい。

【 0 0 1 0 】

本発明で使用されるエポキシ樹脂は、例えば、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、線状脂肪族エポキシサイド類、脂環族エポキシサイドなどが挙げられる。

(イ) グリシジルエーテル類としては、芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエーテル等が挙げられ、芳香族グリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノールのジグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、ピフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。該ビスフェノールのジグリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール A D、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A などのジグリシジルエーテルが挙げられ、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化フェノールノボラックなどのポリグリシジルエーテルが挙げられ、ピフェノールのジグリシジルエーテルとしては、例えば、ピフェノール、テトラメチルピフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族グリシジルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、テトラメチレングリコールなどのグリシジルエーテルが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

(ロ) グリシジルエステル類としては、芳香族グリシジルエステル、脂環式グリシジルエステルなどが挙げられる。芳香族グリシジルエステルとしては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などのジグリシジルエステルが挙げられ、脂環式グリシジルエステルとしては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸などのグリシジルエステルが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

(ハ) グリシジルアミン類としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、トリグリシジルアミノフェールなどが挙げられる。

(ニ) 線状脂肪族エポキシサイド類としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などが挙げられ、脂環族エポキシサイドとしては、例えば、3, 4 エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4 エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどが挙げられる。

【 0 0 1 3 】

これらのエポキシ樹脂の末端をアクリル酸またはメタクリル酸等の一塩基酸で一部反応させたものでもよい。

エポキシ樹脂は単独で使用してもよく、2 種類以上を組み合わせてもよい。好ましいエポキシ樹脂は、耐熱性、耐水性の観点からグリシジルエーテル類であり、さらに好ましくはビスフェノールのジグリシジルエーテルであり、とくに好ましくはピフェノール A、ピフェノール F のジグリシジルエーテルである。エポキシ樹脂のエポキシ当量は 100 ~ 1000 の範囲ものを用いることができ、常温硬化性、耐熱性、耐水性の観点から、好ましくは 150 ~ 3000 であり、さらに好ましくは 170 ~ 1000 である。

【 0 0 1 4 】

本発明において、ラジカル重合性モノマーとしては次のものを使用することができる。

例えば、芳香族不飽和化合物、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸アルキルエステル、不飽和カルボン酸、等を挙げることができる。

芳香族不飽和化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる

α 、 β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。

【0015】

アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられる。

10

【0016】

不飽和カルボン酸としては、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、モノアルキルイタコネート等が挙げられる。

上記以外のラジカル重合性モノマーも必要に応じて組み合わせてもよい。例えば、水酸基含有モノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート；アミド基含有モノマー、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド；メチロール基含有モノマー、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、ジメチロールメタクリルアミド；アルコキシメチル基含有モノマー、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド；エポキシ基含有モノマー、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート；多官能性モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、ポリオキシプロピレンジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート； α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸のモノまたはジエステル、例えば、マレイン酸モノまたはジブチル、フマル酸モノまたはジオクチル；ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル；不飽和ニトリル、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル；オレフィン、例えば、ブタジエン、イソブレン；塩素含有ビニルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレンなどを挙げることができる。

20

30

40

【0017】

ラジカル重合性モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上の混合物であってもよい。好ましくは、芳香族不飽和化合物、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル、不飽和モノカルボン酸の組み合わせを必須成分とするのがよい。さらに好ましくは、芳香族不飽和化合物としてはスチレンが挙げられ、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられ、不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0018】

50

ラジカル重合性モノマーとして好ましい芳香族不飽和化合物、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸アルキルエステル、および不飽和モノカルボン酸の組成比は、芳香族不飽和化合物が20～80重量%、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルが20～80重量%、不飽和モノカルボン酸が0.1～20重量%である。

【0019】

アクリルポリマーのTgは目的に応じて設定すればよいが、好ましくは-50 から80 である。-50 未満では硬化物の耐熱性が不十分であり、80 を越えると成膜性が不十分となる。さらに好ましくは-40 から50 である。なお、ここで言うTgとは、エポキシ樹脂を除いた全モノマーからの計算値を意味する。

【0020】

本発明において、エポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとの比率は、エポキシ樹脂1～60重量部に対してラジカル重合性モノマーが40～99重量部である。エポキシ樹脂が1重量部未満であると耐熱性、耐水性が不十分であり、また60重量部を越えると初期接着性が不十分となる。好ましくは、エポキシ樹脂が5～55重量部に対してラジカル重合性モノマーが45～95重量部である。

【0021】

使用する界面活性剤としては、先に挙げたイオン性、非イオン性の界面活性剤があり、イオン性界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、両性が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸、高級アルコールの硫酸エステル塩、液体脂肪油の硫酸エステル塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アミドの硫酸塩、脂肪族アルコールのリン酸エステル、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪族アミドのスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタリンスルホン酸塩等が挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、例えば、第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩、第四アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等が挙げられる。また、上記で挙げた非反応性の界面活性剤以外にも、反応性の界面活性剤も使用することができる。反応性界面活性剤としては、一分子中にラジカル重合性の官能基を有し、かつ、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル塩基から選ばれる一個以上の官能基を有するもの、または、一分子中にラジカル重合性の官能基を有し、かつ、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン複合タイプのアルキルエーテルまたはアルコールを有するものである。これらの界面活性剤は一種でも、また2種以上と組み合わせて使用してもよい。

【0022】

分散剤、保護コロイド、水溶性高分子としては、例えば、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-マレイイン酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-メタクリル酸共重合体塩、水溶性アクリル酸エステル共重合体塩、水溶性メタクリル酸エステル共重合体塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体、ポリメタクリルアミド共重合体等が挙げられる。

【0023】

重合開始剤としては、水溶性、油溶性の重合開始剤が使用できる。

水溶性の重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物-還元剤のレドックス系等が挙げられ、過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、等が挙げられ、過酸化物としては、例えば、過酸化水素、 t -ブチルハイドロパーオキシド、 t -ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシドが挙げられ、水溶性アゾビス化合物としては、例えば、2,2'-アゾビス(N-ヒドロキシエチルイソブチルアミド)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩化水素、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等が挙げられ、

10

20

30

40

50

過氧化物 - 還元剤のレドックス系としては、例えば、先の過氧化物に亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、L - アスコルビン酸、およびその塩、第一銅塩、第一鉄塩等の還元剤の添加が挙げられる。

【0024】

油溶性の重合開始剤としては、例えば、過氧化物、油溶性のアゾビス化合物等が挙げられ、過氧化物としては、例えば、過酸化ジブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンハイドロ過氧化物等が挙げられ、油溶性のアゾビス化合物としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

【0025】

本発明においては、重合で必要に応じてリン酸水素ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等のpH調整剤、t - ドデシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタンや低分子ハロゲン化合物等の分子量調整剤、キレート化剤、可塑剤、有機溶剤等を乳化重合の前・中・後に添加することができる。

重合温度は、例えば0 ~ 100 で、特に30 ~ 90 が好ましく、不活性雰囲気中、常圧下または必要に応じて加圧下で行われる。

【0026】

本発明に使用される重付加型ポリアミンとは、室井宗一、石村秀一著「入門エポキシ樹脂」新高分子文庫(1988年・[株]高分子刊行会発行)のページ70図3.1に示されるものを指し、例えば、直鎖脂肪族ポリアミン、ポリアミド、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、およびそれらの変性品が挙げられる。直鎖脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミンやこれらの変性品等が挙げられる。

【0027】

ポリアミドとしては、例えば、ダイマー酸等のジカルボン酸と先の直鎖脂肪族ポリアミンとの縮合品が挙げられる。脂環族ポリアミンとしては、例えば、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N - アミノエチルピペラジン、3, 9 - ビス(3 - アミノプロピル)2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンアダクト、ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタンやこれらの変性品等が挙げられる。

【0028】

芳香族ポリアミンとしては、例えば、m - キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m - フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンやこれらの変性品等が挙げられる。

その他ポリアミンとしては、ジシアンジミド、アジピン酸ジヒドラジッド等が挙げられる。これらの硬化剤は一種または二種以上と組み合わせてもよい。好ましくは、直鎖脂肪族ポリアミン、ポリアミド、脂環族ポリアミンであり、さらに好ましくは脂環族ポリアミンである。重付加型ポリアミンの添加量は、硬化性・硬化物性に依りて決められるが、好ましくは、エポキシ樹脂を含有する水分散体中のエポキシ基に対して0.5 ~ 1.5当量がよく、さらに好ましくは0.8 ~ 1.2当量である。

【0029】

本発明で使用されるカルボン酸ポリマーは、カルボキシル基を有するポリマーを指し、例えば、カルボキシル基を有する不飽和カルボン酸を重合することにより得られる。不飽和カルボン酸としては、例えば、一塩基酸、多塩基酸が挙げられ、一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。不飽和カルボン酸を重合する時、ラジカル重合性モノマーも必要に応じて、組み合わせても良い。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、芳香族不飽和化合物、 α 、 β 不飽和カルボン酸アルキルエステル、ビニルエステル、不飽和ニトリル、オレフィン等が挙げられる。

【0030】

カルボン酸ポリマーは通常のラジカル重合で得られ、例えば、溶剤を用いる溶液重合では必要に応じて重合後脱溶剤することにより使用でき、また、水を媒体とする乳化重合、水溶液重合では重合後そのまま使用できる。分子量は任意であるが、必要に応じて連鎖移動剤等を用いて分子量を調節してもよい。分子量が5000を越えると、エポキシ硬化剤との組み合わせにおいて粘度が高くなり取り扱いにくくなる。また500以下では耐水性が不十分となる。好ましい分子量としては1000から20000である。

【0031】

カルボン酸ポリマーの酸価は、好ましくは200から750であり、200未満ではポットライフが延長されず、750を越えると、アミンとの組み合わせにより粘度上昇し実用的ではない。さらに好ましくは300から600である。

10

本発明で使用される無機酸、低分子有機酸は、例えば、次のものを挙げることができる。

【0032】

無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。

低分子有機酸としては、一分子中に一個以上のカルボキシル基を有する分子量1000未満の化合物を指し、例えば、一塩基酸の蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等、多塩基酸のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、クエン酸等、芳香族カルボン酸の安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等、又、先に挙げた不飽和カルボン酸等が挙げられる。

【0033】

本発明においては、カルボン酸ポリマー(C)と、無機酸およびまたは低分子有機酸(D)との比率は、酸当量比(C)/(D)が1から10の範囲が好ましい。その比が1未満では硬化物の耐水性が不良となり、10を越えると硬化性が阻害される。さらに好ましくはその比が1.5から8である。

20

本発明において、重付加型ポリアミンとカルボン酸ポリマーおよび、無機酸およびまたは低分子有機酸との比率は、重付加型ポリアミンの塩基性窒素1当量に対し、酸成分の酸当量が0.1から1の範囲である。ここで言う塩基性窒素当量とは、重付加型ポリアミンに含まれる窒素原子1個あたりの分子量を指し、例えば、構造が既知のものでは分子量を窒素原子数で割って計算でき、また不明のものではアミン価より計算できる。また、酸当量とは酸成分中の水素原子1個あたりの分子量を指し、例えば、構造が既知のものでは分子量を酸性水素原子数で割って計算でき、また、カルボン酸ポリマーなどで構造の不明のも

30

【0034】

本発明において、重付加型ポリアミンの塩基性窒素1当量に対しカルボン酸ポリマーおよび、無機酸およびまたは低分子有機酸の酸当量が0.1未満では、ポットライフが十分ではなく、酸当量が1を越えると常温硬化性しなくなる。ポットライフ、常温硬化性の観点から、好ましくは、重付加型ポリアミンの塩基性窒素1当量に対し、酸成分の酸当量が0.3から0.8である。

【0035】

重付加型ポリアミンと酸成分は、例えば、予め混合しておいても、また、エポキシ樹脂含有水分散体に酸成分を混合し、その後重付加型ポリアミンを添加してもよく、その逆でもよい。好ましくは、重付加型ポリアミンとカルボン酸ポリマーは予め混合しておいて方がよい。

40

本発明の架橋性水分散体組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂硬化性向上のために促進剤、重付加型ポリアミン以外のエポキシ樹脂用硬化剤、性能向上のためにラテックス、タッキファイヤーやゴム成分、硬化性能をさらに向上させるためにメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのアミノ樹脂やレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂を添加してもよい。また、殺菌剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、流動調整剤、増粘剤、pH調整剤、界面活性剤、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等を添加してもよい。

【0036】

促進剤としては、第三級アミン、ルイス酸錯体が挙げられ、第三級アミンとしては、例え

50

ば、ジメチルベンジルアミン、2, 4, 6 - トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメチルフェノール等の第三級アミノ基含有化合物やこれらの変性品や、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物やこれらの変性品等が挙げられ、ルイス酸錯体としては、三フッ化ホウ素のアミン錯体が挙げられる。促進剤として好ましいのは、第三級アミンであり、より好ましくは2, 4, 6 - トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメチルフェノールである。

【0037】

2, 4, 6 - トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメチルフェノールの添加量は、使用されるエポキシ樹脂に対して0.1 ~ 10部であり、好ましくは0.5 ~ 7部である。0.1部未満では硬化性の向上が認められず、10部を越えるとポットライフが不十分となる。

10

重付加型ポリアミン以外のエポキシ樹脂用硬化剤としては、酸無水物系、ポリメルカプタン等が挙げられ、酸無水物系としては、例えば、1官能性として無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸やこれらの変性品が挙げられ、ポリメルカプタンとしては、例えば、チオグリコール酸と多価アルコールとの縮合物やポリサルファイド等が挙げられる。

【0038】

性能を向上させるためのラテックスとしては、アクリルラテックス、スチレンブタジエンラテックス、クロロプレンラテックス、ウレタンラテックス、エチレン酢ビラテックス、酢ビラテックス等が挙げられる。

20

タッキファイヤーとしては、例えば、ロジン系、ロジン誘導体系、テルペン樹脂系、テルペン誘導体系等の天然系タッキファイヤーや、石油樹脂系、スチレン樹脂系、クマロンインデン樹脂系、フェノール樹脂系、キシレン樹脂系の合成樹脂系のタッキファイヤー等が挙げられる。これらのタッキファイヤーは、水分散または水溶液の形で添加することが好ましい。ゴム成分としては、例えば、液状ニトリルゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

【0039】

本発明の架橋性水分散体組成物を、例えば接着剤として応用する場合、先ず、本発明組成物の全成分を混合し、その後被着体に塗布し、塗布面を張り合わせた後硬化させる方法、また、一方の被着体に(A)成分を塗布し、もう一方の被着体に(B)と(C)と(D)とからなる成分を塗布し、該両被着体の塗布面を重ね合わせた後硬化させる方法、また、被着体の一方に(A)成分を塗布し、その後(B)と(C)と(D)とからなる成分を更に塗布し、次に、もう一方の被着体を重ね合わせて張り合わせた後硬化させる方法等を用いることができる。これらの硬化方法をとる場合、塗布後常温または加熱により水を揮散した後、常温で硬化を進めてもよく、また、加熱により硬化を進めてもよい。また、塗布後水を揮散せずに被着体を張り合わせ、常温または加熱により硬化を進めてもよい。

30

【0040】

本発明の架橋性水分散体組成物は、接着剤、粘着剤はもとより、塗料、印刷インキ、ガスバリア性包装材料、加工紙、繊維加工剤、建築材料などに使用することができる。接着剤としては、例えば、木材、合板、パーティクルボード、石膏ボード、鉄、アルミ等の金属、プラスチックフィルム、プラスチックフォーム、プラスチックの不織布、皮革、木綿、麻等の布、ガラス繊維、ガラス布、FRP等の接着が挙げられる。粘着剤分野としては、例えば、テープ、ラベル、壁紙、床材等が挙げられ、塗料分野としては、例えば、コンクリート、木材、金属、フロアポリッシュ等が挙げられ、繊維加工剤としては、例えば、不織布、カーペット、電気植毛布、積層布、タイヤコード等が挙げられ、建築材料としては、例えば、シーリング材、ラテックスセメント、防水材等が挙げられる。

40

【0041】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。な

50

お、特に指定のない限り、部は重量基準とする。

また、評価方法は以下の通りである。

〔ポットライフの評価〕

ポットライフの評価は、配合品（水分散体組成物）の配合直後と30で8時間放置した後の、（a）配合品の粘度変化率の測定と、（b）接着性能の測定を行った。

（a）粘度変化

B型粘度計を使用して、25での粘度を測定し、その変化率を求めた。変化率200%以内を合格と判定する。

（b）接着性能

<塗布・接着>

増粘剤により配合品の粘度を100Psに調整した後、ワイヤーバー#75を用いて1インチ幅の9号キャンバスに塗布し、20で20分乾燥させる。その後、配合品が乾燥した面を張り合わせ、4.5kgのローラーを1回往復させた。

<初期接着強さ>

張り合わせた後、20で1時間放置したサンプルを用い、テンシロン引っ張り試験機でハクリ強さを測定した。2.0kg/inch以上を合格と判定する。引っ張り速度は50mm/minとした。

<養生接着強さ>

張り合わせた後、20で2日放置したサンプルを用い、テンシロン引っ張り試験機で180°ハクリ強さを測定した。4.0kg/inch以上を合格と判定する。引っ張り速度は50mm/minとした。

<耐熱クリープ>

張り合わせた後、20で2日放置したサンプルを、80雰囲気下で200gの重りを使用して引っ張り、24時間放置後に重りが落下しなければ合格とし、落下の場合不合格と判定した。

<耐水性>

張り合わせた後、20で2日放置したサンプルを、蒸留水に1日浸漬させ、その後速やかにテンシロン引っ張り試験機でハクリ強さを測定した。2.0kg/inch以上を合格と判定する。引っ張り速度は50mm/minとした。

【0042】

【参考例1～6】

（エポキシ変性アクリルエマルジョンの調整）

表1に示すラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂の混合物1000部に、エマルゲン950〔花王（株）製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〕の25%水溶液80部、レベノールWZ〔花王（株）製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム〕の25%水溶液40部、過硫酸アンモニウム2部、蒸留水430部を添加し、ホモキサールで攪拌を行いプレ乳化物を作製した。別に、攪拌機付きフラスコに蒸留水400部、エマルゲン950の25%水溶液20部を仕込み、80に昇温し、過硫酸アンモニウム1部を水50部に溶解したものを添加する。これに、前記プレ乳化物を4時間かけて連続滴下する。次いで、過硫酸アンモニウム0.5部を水50部に溶解したものを添加し、同温度で1時間重合を続けた。その後、30以下まで冷却し、25%濃度のアンモニア水でpHを7に調整して固型分50%のエマルジョンを得た。重合後の粘度、及びアクリルポリマーの計算Tgを表1に併せて示す。

【0043】

【実施例1～14】

参考例1～6で得たエポキシ変性アクリルエマルジョンを用い、表2、表3に示す配合を行い水分散体組成物を作製した。配合方法は、アミン硬化剤とカルボン酸ポリマー、無機酸、低分子有機酸とを予め混合し、その後、エポキシ変性アクリルエマルジョンにその混合物を投入させた。その後、必要に応じてアミノフェノール化合物を添加した。

【0044】

10

20

30

40

50

ポットライフの評価結果を表4、表5に示した。

【0045】

【比較例1～5】

配合を表6のようにしたこと以外は、実施例1と同様に行った。表7にその評価結果を示す。

【0046】

【表1】

	参考例					
	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂A	100	300	500	300	300	200
エポキシ樹脂B						100
St	200	200	150	100	400	200
n-BA	670	480	340	580	280	480
MAA	30	20	10	20	20	20
粘度 (cPS)	3500	3000	2500	3500	3000	2700
Tg (°C)	-28	-20	-20	-38	19	-20

(注) :

エポキシ樹脂A : 旭チバ(株)製 アラルダイトAER260 ビスフェノールA型 エポキシ当量190
 エポキシ樹脂B : ダウケミカル日本(株)製 D. E. N. 438 フェノールノボラック型 エポキシ当量180
 St : スチレン、n-BA : n-ブチルアクリレート、MAA : メタクリル酸

【0047】

【表2】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
参考例6	100	100	100	100	100					
参考例1						100				
参考例2							100			
参考例3								100		
参考例4									100	
参考例5										100
IPDA	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	1.2	3.6	6.0	3.6	3.6
カルボン酸ポリマーA	1.8	3.5	5.3	1.8	3.5	1.2	3.5	5.8	3.5	3.5
20%塩酸水溶液	0.7	1.3	2.0			0.4	1.3	2.2	1.3	1.3
20%酢酸水溶液				1.0	2.1					
酸当量 塩基性窒素当量	$\frac{0.25}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.75}{1.0}$	$\frac{0.25}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$
酸当量比	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

酸当量比：カルボン酸ポリマー／（無機・有機酸）

IPDA：イソホロンジアミン

カルボン酸ポリマーA：東亜合成製 A-10SL 分子量6000 固形分40% 酸価570mg KOH/g

【 0 0 4 8 】

【 表 3 】

	実施例			
	11	12	13	14
参考例2	100	100	100	100
IPDA	3.6	3.6	3.6	3.6
カルボン酸ポリマーA	1.3	2.6	3.5	3.5
20%塩酸水溶液	0.5	1.0	1.3	
20%酢酸水溶液	0.8	1.6		2.1
アンカミンK54			3	3
酸当量 塩基性窒素当量	$\frac{0.25}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$
酸当量比	1.0	1.0	2.0	2.0

酸当量比：カルボン酸ポリマー／（無機・有機酸）
 アンカミンK54：ACIジャパンリミテッド製 トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール
 カルボン酸ポリマーB：東亜合成製 A-107SL 分子量2000 固形分60% 酸価520mg KOH/g

【 0 0 4 9 】

【 表 4 】

10

20

30

40

	粘度変化率 (%)	接着性能						
		配合直後				30℃/8hr 放置後		
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ
実施例1	80	3. 2	6. 3	合格	5. 0	3. 3	6. 0	合格
実施例2	50	3. 0	5. 7	合格	4. 8	3. 1	5. 8	合格
実施例3	30	2. 8	5. 4	合格	4. 5	3. 0	5. 5	合格
実施例4	70	3. 0	6. 0	合格	3. 5	2. 8	5. 8	合格
実施例5	50	2. 9	5. 5	合格	3. 7	2. 8	5. 5	合格
実施例6	30	3. 4	5. 2	合格	4. 0	3. 3	5. 0	合格
実施例7	60	3. 0	5. 4	合格	4. 5	3. 2	5. 3	合格
実施例8	90	2. 7	6. 2	合格	5. 0	2. 6	6. 0	合格
実施例9	70	3. 0	5. 0	合格	4. 5	3. 0	5. 1	合格
実施例10	40	2. 8	7. 5	合格	5. 2	2. 9	7. 0	合格

【 0 0 5 0 】

【 表 5 】

	粘度変化率 (%)	接着性能						
		配合直後				30℃/8hr 放置後		
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ
実施例11	90	3. 5	5. 2	合格	3. 2	3. 4	5. 1	合格
実施例12	60	3. 4	4. 9	合格	3. 2	3. 3	4. 8	合格
実施例13	150	3. 0	6. 0	合格	5. 8	2. 8	5. 8	合格
実施例14	120	3. 2	5. 8	合格	5. 5	3. 0	5. 6	合格

【 0 0 5 1 】

【 表 6 】

10

20

30

40

	比較例				
	1	2	3	4	5
参考例2	100	100	100	100	100
IPDA	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
カルボン酸ポリマーA		11.4	6.2	1.7	
20%塩酸水溶液			3.9	2.6	
シュウ酸					1.9
酸当量 塩基性窒素当量	$\frac{0}{1.0}$	$\frac{1.1}{1.0}$	$\frac{1.1}{1.0}$	$\frac{0.5}{1.0}$	$\frac{1.0}{1.0}$
酸当量比	---	---	1.2	0.5	0

酸当量比：カルボン酸ポリマー／（無機・有機酸）

【 0 0 5 2 】

【 表 7 】

	粘度変化率 (%)	接着性能							
		配合直後				30℃/8hr放置後			
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	
比較例1	300	3.2	6.0	合格	4.5	0.5	1.5	不合格	
比較例2	40	3.0	3.0	不合格	0.2	3.0	3.0	不合格	
比較例3	40	3.0	3.2	不合格	1.0	3.1	3.3	不合格	
比較例4	50	2.8	5.0	合格	1.5	3.0	5.1	合格	
比較例5	40	1.0	3.0	不合格	1.0	1.0	3.0	不合格	

【0053】

【発明の効果】

本発明の水分散体組成物は、重付加型ポリアミンにカルボン酸ポリマーおよび、無機酸および/または低分子有機酸を特定の割合で配合させるため、これらの酸成分を配合してい

10

20

30

40

50

ないものに比べ、ポットライフが改良されるばかりでなく、高度のコンタクト性をも有している。また、常温でのエポキシ樹脂の硬化もスムーズに進行するため、養生後の接着力、耐熱性、耐水性のレベルも高い。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭57-115418(JP,A)
特開昭56-157446(JP,A)
特開昭53-098357(JP,A)
特開昭52-051498(JP,A)
特開平09-169832(JP,A)
特開平07-138445(JP,A)
特開平05-039455(JP,A)
特公昭36-014033(JP,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)

C08L 63/00-63/10

C08L 33/02