

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3944782号
(P3944782)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04	
CO9D 5/00	(2006.01)	CO9D 5/00	D
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 5/00	Z
CO9J 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04	
		CO9J 175/04	

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-321194 (P2003-321194)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成15年9月12日(2003.9.12)		大日本インキ化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-89511 (P2005-89511A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成17年4月7日(2005.4.7)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成18年7月11日(2006.7.11)		弁理士 河野 通洋
早期審査対象出願		(72) 発明者	久場 一生
前置審査			大阪府堺市鳳西町1-80-1-607
		(72) 発明者	北田 満
			大阪府大阪市鶴見区横堤3-2-18
		審査官	中島 庸子
		(56) 参考文献	特開2004-018635 (JP, A)
)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂水性分散体、それを含有してなる水性接着剤、及び水性プライマーコート剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオン性基を有する自己乳化性のポリウレタン樹脂(A)、及び、60以下の流出開始温度(X)と0~50の結晶化温度(Y)とを有し、かつ疎水性を有し、実質的に直鎖状のポリウレタン樹脂(B-PU)を含有する分散粒子、及び水性媒体を含有する水性分散体であって、

前記ポリウレタン樹脂(A)と前記ポリウレタン樹脂(B-PU)の割合が、重量比で(A)/(B-PU)=99/1~50/50の範囲であり、前記ポリウレタン樹脂(B-PU)が、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、または -カプロラクトンと、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、またはテトラエチレングリコールとを必須成分として反応させて得られる直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオール60~95重量%とジイソシアネート(b-6)5~20重量%とを必須成分として反応させて得られることを特徴とするポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項2】

前記ポリウレタン樹脂(B-PU)のイオン性基の含有量が50mmol/kg以下で、繰り返し単位が5以上のエチレンオキサイド[(CH₂CH₂O)_n; n=5以上]構成単位の含有量が5重量%以下である、請求項1に記載のポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項3】

10

20

表面張力が40 mN / m以下である請求項1に記載のポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項4】

請求項1～3の何れか一項に記載のポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする靴用水性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性、耐熱性、及び塗布作業性等に優れ、プラスチック、皮革、ゴム、発泡体、繊維製品、紙、ガラス及び金属等の各種基材に対して水性接着剤あるいは水性プライマーコート剤として適用可能なポリウレタン樹脂水性分散体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来よりポリ塩化ビニル(PVC)等のプラスチック、皮革、ゴム、樹脂発泡体、繊維製品、ガラス及び金属等の各種基材を接着する際には、有機溶剤を含んだいわゆる溶剤系接着剤が広く利用されてきた。また、例えば皮革、繊維製品など接着剤が浸透しやすい基材が使用される場合は、かかる基材に直接接着剤を塗布しても基材に浸透してしまい、十分な接着層を設けることができないため、樹脂の浸透を防止する目的で、プライマーコート剤を塗布し予め目止め処理が施された上で、接着剤が使用されている。

【0003】

近年においては、環境調和の観点から、前記溶剤系接着剤や溶剤系プライマーコート剤から、水性接着剤や水性プライマーコート剤、特にポリウレタン樹脂水溶液又は水分散体を用いた接着剤やプライマーコート剤への代替が進展しつつある。かかる水性接着剤等を使用して接着する場合、様々な生産ラインや加工温度等の異なる条件下で加工が行われるが、それぞれの加工条件において接着直後及び経時で高い接着強度を発現することが重要である。

20

【0004】

前記有機溶剤や水を含んだ接着剤を使用した接着加工方法としては、ドライラミネーションやウェットラミネーションが代表的方法であるが、熱源を用いた乾燥による効率的な溶剤除去が可能であることから、近年においては、ドライラミネーションが溶剤系接着剤を中心として接着加工の主流となっている。

30

【0005】

前記ドライラミネーションは、基材に接着剤を塗布し、接着剤に含まれる有機溶剤や水を除去する乾燥工程を経た後、基材を貼り合わせる方法である。当該ドライラミネーションに使用される接着剤には、特に前記乾燥工程において接着剤が十分に溶解すること、及び高い接着強度が得られることが要求される。さらに、水性接着剤の場合水の乾燥速度の遅さが問題となるため、接着剤の高濃度化が不可欠である。

【0006】

また、ドライラミネーションにおいて例えば、EVA発泡体等など耐熱性の低い基材が使用される場合には、基材の熱変形を防止するために、乾燥温度を例えば50～70程度にする必要がある。この場合、かかる低温の乾燥温度においても接着剤が十分に溶解することが極めて重要である。

40

【0007】

例えば、靴接着加工の分野においては、プライマーコート剤や接着剤の水性化に対する要請が、近年非常に高まっており、前記諸条件を具備する接着剤等が産業界から強く望まれているが、未だ完成されていないのが現状である。

靴接着加工では、靴の形状及び使用される基材の材質が多岐にわたるため、ソール(靴底)とミッドソール(中底)に代表される各種の接着工程では、刷毛を用いた人手による塗布作業が主流である。さらに、靴に使用される基材の材質及び生産効率の点からドライラミネーション加工が一般的である。

【0008】

50

この場合、靴の各種基材に接着剤を塗布してから、貼り合わせて圧着加工等を行うまでの間、接着性を失うことのない程度の十分なタックタイム（「貼り合わせ可能時間」ともいう。）を有し、かつ刷毛塗り性等の塗布作業性に優れることが重要となる。

また、貼り合わせ直後から高い接着強度を有すること、すなわち初期接着性の発現が極めて重要である。この初期接着性が不足すると、例えば湾曲した形状を有する基材では、貼り合わせても基材の復元力に耐えきれず接着部分に剥離が生じるという問題がある。

【0009】

さらには、接着工程を経て完成品となった靴が、輸送中或いは保管中に高温条件に曝されても、高い接着強度を保持できる耐熱性、耐加水分解性等の耐久性も要求される。

【0010】

前記のように、靴接着加工の分野では、塗布作業性に優れ、適度なタックタイムを有し、特に50～70程度の低温乾燥条件においても十分に接着剤が溶融し、貼り合わせ直後から高い接着強度が発現し、耐熱性に優れるといった数多くの要求特性を高度なレベルで総て具備する接着剤が要求される。

特に、低温での溶融性と貼り合わせ直後から高い接着強度を得ること（初期接着性）は接着剤の設計上相反する性質のものであり、両特性を両立させることは極めて困難である。

【0011】

例えば、エチレンオキサイド単位を有し、水酸基価が10～130であり、末端にイソシアネート基を有する親水性のウレタンプレポリマーを分散剤として使用することを特徴とする、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、分散剤、水等からなるポリウレタン樹脂水分散体の製造方法が開示されている（特許文献1）。

しかしながら、かかる製造方法で得られるポリウレタン樹脂水分散体は、エチレンオキサイド単位を親水性のウレタンプレポリマー中に40～98重量%と多量に含有する。従って、前記ポリウレタン樹脂水分散体を水性接着剤として使用しようとした場合に、所望の接着強度を得るために、例えば樹脂固形分を40重量%程度と高くしようとしても水性接着剤が増粘し塗装作業性が著しく悪くなり実用に供することはできなかった。

さらには、接着加工後の耐水剥離強度の低下が顕著となり、水性接着剤として要求される耐水性及び接着強度を十分に満足できるものではなかった。

【0012】

また、実質的に水不溶性の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、自己乳化性の水溶性ポリウレタンの存在下に水に分散させ、次いで鎖伸長剤を添加し反応させることを特徴とするポリウレタン水分散体の製造方法が開示されている（特許文献2）。

しかしながら、この文献に開示されている種々の具体的な製造方法により得られるポリウレタン水分散体をドライラミネーションの接着剤に適用しても、いずれも貼り合わせ直後の接着強度が不十分で、湾曲形状を有する基材などの場合には、接着部分が剥離するという問題が生じる。

【0013】

以上述べたように、塗布作業性、適度なタックタイム、低温溶融性、初期接着性、耐久性といった数多くの要求特性を高度なレベルで総て具備する水性接着剤及び水性プライマーコート剤は、未だ完成されていない。

【0014】

【特許文献1】特開昭58-38723号公報（第1頁特許請求の範囲「請求項1」～第5頁左欄下14行目）

【特許文献2】特開平2-20511号公報（第1頁特許請求の範囲「請求項1」～第5頁左欄下12行目）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、各種基材への塗布作業性に優れ、特に50～70程度の低温乾燥条件でも十分に接着剤が溶融し、乾燥後に貼り合わせた直後から高い接着強度が得られ、更に接着加工後の耐熱性にも優れる水性接着剤及び水性プライマーコート剤を得ることが可能なポリウレタン樹脂水性分散体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、自己乳化性のポリウレタン樹脂と60以下の流出開始温度を有する疎水性樹脂とを含有する分散粒子を有する水分散体を接着剤として使用すると、比較的低温条件での乾燥工程に適應できる、低い流出開始温度を有する疎水性樹脂により該接着剤が可塑化されるため該接着剤の迅速な溶融が促進されることを見出した。

10

【0017】

また、前記ポリウレタン樹脂に水分散性を持たせるための親水性を付与するにあたって、アニオン性基を導入することにより、良好な低温乾燥性や接着強度を得る目的で水分散体を高濃度化しても、ノニオン性基を導入した場合のように極端に増粘することがなく、良好な塗布作業性が得られることを見出した。

【0018】

前記手法により、低温乾燥条件における接着剤の溶融性を高めることができたが、それにともなって、基材貼り合わせ直後の接着強度が逆に低下するという問題に直面した。さらなる検討の結果、前記疎水性樹脂の結晶化速度が基材貼り合わせ直後の接着強度に大きく影響することが判明した。すなわち、60以下の流出開始温度を有し、さらに溶融状態にある前記疎水性樹脂を冷却させた場合に高い温度で結晶化する樹脂を選択することにより、前記親水性のポリウレタン樹脂と前記疎水性樹脂との複合体自体の結晶化速度が向上するため、貼り合わせ直後からの高い接着強度の発現が可能となり、優れた初期接着性が得られることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

20

【0019】

即ち、本発明は、アニオン性基を有する自己乳化性のポリウレタン樹脂(A)、及び60以下の流出開始温度(X)と0～50の結晶化温度(Y)とを有する疎水性樹脂(B)を含有する分散粒子、及び水性媒体を含有することを特徴とするポリウレタン樹脂水性分散体、を提供する。

30

【0020】

好ましくは、前記疎水性樹脂(B)のイオン性基の含有量は50mmol/kg以下で、繰り返し単位が5以上のエチレンオキサイド〔(CH₂CH₂O)_n; n≧5〕構成単位の含有量は5重量%以下である。

【0021】

また、本発明は、前記ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性接着剤を提供するものである。

【0022】

さらに、本発明は、前記ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性プライマーコート剤を提供するものである。

40

【0023】

本発明でいう前記「流出開始温度(X)」なる技術用語は、被測定物である樹脂の乾燥皮膜を試料として、フローテスターを用いて、40にて10分保持した後、ダイ1mm×1mm長、荷重10kg、3/分の昇温速度にて昇温し、試料の熱膨張によるピストンの僅かな上昇が行われた後、再びピストンが明らかに降下し始める流出開始温度()を意味するものである。

なお本明細書では、フローテスターとして株式会社島津製作所製CFT-500D CAPILLARY RHEOMETERを使用して測定された流出開始温度(X)を採用した。

【0024】

50

また、本発明でいう前記「結晶化温度（Y）」なる技術用語は、被測定物である樹脂の乾燥皮膜を試料として、示差走査熱量計（DSC）を用いて、以下の条件にて測定を行い、降温工程時に現れる発熱ピークの頂点の温度を意味するものである。

〔示差走査熱量計の測定条件〕

昇温工程（ 0 60 : 昇温速度 3 /分）

降温工程（60 - 20 : 降温速度 3 /分）

* 昇温工程から降温工程に移るまでの保持時間 = 1分以内

なお、本明細書では、示差走査熱量計としてT Aインスツルメント株式会社製DSC Q100を使用して測定された結晶化温度（Y）を採用した。

【発明の効果】

10

【0025】

本発明によれば、各種基材に対する塗布作業性に優れ、低温乾燥条件においても十分に溶融し、乾燥後の基材を貼り合わせた直後及び経時後の接着性に優れ、しかも耐熱性にも優れる水性接着剤を得ることが可能なポリウレタン樹脂水性分散体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明のポリウレタン樹脂水性分散体は、アニオン性基を有する自己乳化性のポリウレタン樹脂（A）、及び60以下の流出開始温度（X）と0～50の結晶化温度（Y）とを有する疎水性樹脂（B）を含有する分散粒子、及び水性媒体を含有してなるものである。

20

【0027】

前記分散粒子に含有される前記ポリウレタン樹脂（A）と疎水性樹脂（B）との間に実質的に化学結合を形成させないほうが、本発明により奏される低温乾燥条件でも十分に接着剤が溶融し、かつ初期接着性に優れるという効果をより高めることができることから好ましい。

【0028】

次に、本発明で使用する分子内にアニオン性基を有する自己乳化性のポリウレタン樹脂（A）について説明する。

【0029】

30

本発明で使用するポリウレタン樹脂（A）は、水分散性を持たせるための親水基として、カルボキシル基又はスルホン酸基やそれらの塩に代表されるアニオン性基を分子内に有する。

ポリウレタン樹脂（A）に含まれるアニオン性基の含有量は、該ポリウレタン樹脂（A）を水分散体にしたときの粒子径と強い相関性を有しており、前記アニオン性基の含有量が、ポリウレタン樹脂（A）に対して、50～1000mmol/kgの範囲となるように調製することが好ましい。かかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく、分散粒子が長期間の保存時においても凝集や沈殿を起こさず安定である、良好な粒子の分散安定性を得ることができる。

【0030】

40

かかるアニオン性基を有する自己乳化性のポリウレタン樹脂（A）を製造する方法としては、公知の手法を採用することができる。

例えば、(i)カルボキシル基又はスルホン酸基やそれらの塩に代表されるアニオン性基を含有するポリオールを必須成分とするポリオールとポリイソシアネートとを反応させてアニオン性基を有するポリウレタン樹脂（A）を製造する方法、

【0031】

(ii)前記(i)において、ポリオールが有する水酸基に対して、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が過剰となる条件でポリオールとポリイソシアネートとを反応させてイソシアネート基を含有するプレポリマーを製造し、さらにポリアミン等を反応させて鎖伸長（高分子量化）させることによりアニオン性基を有するポリウレタン樹脂（A）を製

50

造する方法、

【0032】

(iii)アニオン性基を有しないポリオールを使用し、ポリオールが有する水酸基に対して、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が過剰となる条件でポリオールとポリイソシアネートとを反応させてイソシアネート基を含有するプレポリマーを製造し、例えばジアミノスルホネート等のアニオン性基を有するポリアミンを反応させて鎖伸長（高分子量化）させることによりアニオン性基を有するポリウレタン樹脂（A）を製造する方法、

【0033】

(iv)例えばジアミノスルホネート等のアニオン性基を有するポリアミンとポリイソシアネートとを反応させてアニオン性基を有するポリウレタン樹脂（A）を製造する方法などを採用することができる。

10

【0034】

また、ポリウレタン樹脂（A）がアニオン性基としてカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する場合、それらの一部又は全部を中和することにより、良好な水分散性を付与することができる。その際、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、更にNa、K、Li、Ca等を含む金属塩基化合物から選ばれる少なくとも1種の中和剤を使用することができる。中和率としては、好ましくは中和剤／アニオン性基 = 0.5 ~ 3.0（モル比）、より好ましくは中和剤／アニオン性基 = 0.9 ~ 2.0（モル比）の範囲で使用することが望まれる。かかる範囲であれば、耐水性を損なうことなく安定した自己乳化性を付与することができる。

20

【0035】

前記(i)又は(ii)の手法において、アニオン性基を含有するポリオールとして使用することができるカルボキシル基を含有するポリオールとして代表的なものを例示すると、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸、2, 2'-ジメチロールブタン酸、2, 2'-ジメチロール酪酸、2, 2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。また、これらカルボキシル基を含有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールも使用することができる。

【0036】

また、前記(i)又は(ii)の手法において、アニオン性基を含有するポリオールとして使用することができるスルホン酸基を含有するポリオールとして代表的なものを例示すると、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸、及び／又はそれらとNa、K、Li、Ca等の金属イオン、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種とのスルホン酸塩と、各種ポリオールとを反応させて得られる芳香族スルホン酸基及び／又はそれらの塩を含有するポリエステルポリオールが挙げられる。

30

【0037】

また、前記アニオン性基を含有するポリオールの他に、エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、更に少なくとも1個以上の活性水素原子含有基を含有する数平均分子量300~10,000のポリアルキレングリコール等のノニオン基含有ポリオールを併用することができる。ノニオン基含有量としては、ポリウレタン樹脂（A）全体の10重量%以下となるように調製することが好ましい。かかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく、良好な水分散安定性を得ることができる。

40

【0038】

本発明で使用するポリウレタン樹脂（A）を製造する際には、前記アニオン性基を含有するポリオールの以外の高分子量ポリオールや低分子量ポリオールを使用することもできる。

【0039】

前記ポリウレタン樹脂（A）の製造において使用可能な高分子量ポリオールとは、水酸基価が好ましくは10~350の範囲であり、より好ましくは水酸基価20~300の範

50

困である。

なお、ここで云う「水酸基価」とは、試料 1 g をアセチル化する際に、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数である。

【 0 0 4 0 】

前記高分子量ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられ、これら高分子量ポリオールを単独使用、或いは 2 種以上を併用、或いは共重合物で使用しても構わない。特に、広範囲の基材に対する優れた接着性と価格面からポリエステルポリオールを主体として使用することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

前記ポリエステルポリオールとしては、公知のポリカルボン酸と或いはそれらの諸反応性誘導体と、公知の例えば分子量 300 以下の低分子量ポリオールを公知の方法で反応させることにより製造することができる。

【 0 0 4 2 】

前記ポリカルボン酸としては、例えば、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、多官能成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物或いはエステル形成性誘導体、またテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの酸無水物もしくはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体を使用することができる。これらポリカルボン酸は単独使用でもよく 2 種以上を併用してもよい。

また、環状エステルとしては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等を使用することができる。

【 0 0 4 3 】

一方、前記ポリエステルポリオールを製造する際に使用可能な低分子量ポリオールを例示すると、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等の脂環式ジオール、ビスフェノール A、ヒドロキノン、ビスヒドロキシエトキシベンゼンおよびそれらのアルキレンオキシド付加体のポリオール、また多官能成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール等が挙げられる。これら低分子量ポリオールは単独使用でもよく 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 4 】

また、ポリウレタン樹脂(A)の製造において使用可能な前記ポリエーテルポリオールを例示すると、活性水素原子(反応性水素原子)を有する化合物の存在下に、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、テトラヒドロフラン又はエピクロルヒドリンなどのような種々の三員環もしくは四員環のエーテル化合物の単独或いは 2 種以上の混合物を開環重合させて得られる重合体が挙げられる。

具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、これらは単独使用でもよく 2 種以上を併用してもよい。

また、一部メタノール、ブタノール等のモノアルコールにてブロック化されたポリエー

10

20

30

40

50

テルモノオールについては、高分子量化を阻害しない範囲で使用しても構わない。

【 0 0 4 5 】

前記ポリウレタン樹脂 (A) の製造において使用可能なポリカーボネートポリオールを例示すると、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール等のようなジオール類と、ジメチルカーボネート等によって代表されるようなジアルキルカーボネート或いはエチレンカーボネート等によって代表されるような環式カーボネートとの反応生成物等が挙げられる。これらポリカーボネートポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 6 】

また、前記ポリウレタン樹脂 (A) を製造する際に使用することができる低分子量ポリオールとしては、前記ポリエステルポリオールを製造する際に使用可能な低分子量ポリオールの具体例として記載したものと同様のものが挙げられる。

更に、ポリウレタン樹脂 (A) の凝集力を阻害しない範囲で、モノアルコールを併用しても構わない。モノアルコールの代表的なものを例示すると、メタノール、エタノール、n - ブタノール、イソプロパノール、n - ヘキサノール等の分子量300以下のモノアルコールが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記したようにポリウレタン樹脂 (A) を製造するにあたって、予めイソシアネート基を含有するプレポリマーを製造し、これにポリアミンを反応させて鎖伸長させて高分子量化したり、あるいは、ポリアミンとポリイソシアネートとを反応させる方法を採用することができるが、この際、ポリアミンとしては下記に例示するような分子量300以下のポリアミンを使用することができる。

【 0 0 4 8 】

すなわち、1, 2 - ジアミノエタン、1, 2 - 又は1, 3 - ジアミノプロパン、1, 2 - 又は1, 3 - ないしは1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、N, N' - ビス - (2 - アミノエチル) ピペラジン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン (イソホロンジアミン)、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - ブチルシクロヘキシル) メタン、1, 2 - 、1, 3 - 若しくは1, 4 - ジアミノシクロヘキサン又は1, 3 - ジアミノプロパン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、更にはヒドラジン、又はアジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジン誘導体、N - (2 - スルホエチル) エチレンジアミンの金属塩や2 - (- アミノアルキル - アミノプロピオンアミド) - アルカンスルホン酸塩等のジアミノスルホネート等を使用することができる。

【 0 0 4 9 】

更に、分子内にアミノ基とアルコール性の水酸基を併有するアミノアルコールも使用することができるが、例えば、エタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、N - メチルジイソプロパノールアミン、N - エチルジエチレンアミン、N - エチルジイソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

前記ポリアミンとしては、耐久性を阻害しないためにも官能基 (アミノ基) 数が2以上のものを使用することが好ましく、この場合に官能基数が2以上のポリアミンを単独使用してもよく、あるいは2種類以上を併用し平均官能基数を2以上にして使用してもよい。

前記イソシアネート基を含有するプレポリマーを鎖伸長させて高分子量化する場合、ポリアミンの使用量としては、イソシアネート基に対して、好ましくは1.9当量比以下であり、より好ましくは0.5 ~ 1.9等量比、最も好ましくは0.6 ~ 1.0当量比の範囲である。かかる範囲で分子量300以下のポリアミンを使用し鎖伸長を行えば、好適な範囲に高分子量化が可能となり、優れた耐久性及び耐光性が発現できる。但し、ポリアミ

10

20

30

40

50

ンを使用しない場合であってもよい。

【0051】

前記したポリウレタン樹脂(A)を製造する方法においては、公知のポリイソシアネートを使用することができる。

例えば、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ないしは1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(別名イソホロンジイソシアネート;IPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(別名水添MDI)、2-ないしは4-イソシアナトシクロヘキシル-2'-イソシアナトシクロヘキシルメタン、1,3-ないしは1,4-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル)メタン、1,3-ないしは1,4- , , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,4-ないしは2,6-ジイソシアナトトルエン、2,2'-、2,4'-ないしは4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-ないしはm-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートまたはジフェニル-4,4'-ジイソシアネートなどである。

これらの中でも、とりわけ機械的強度などの点を考慮する場合は芳香族ジイソシアネートの使用が望ましく、また、とりわけ耐久性や耐光性などの点を考慮する場合は、脂肪族ないしは脂環式ジイソシアネート化合物の使用が望ましい。

【0052】

ポリウレタン樹脂(A)におけるイソシアネート基含有量は、8~30重量%の範囲が好ましい。かかる範囲であれば、ウレタン分子の凝集力が好適な範囲となり、高い接着強度発現が可能となる。

【0053】

次に、本発明で使用する疎水性樹脂(B)について説明する。

前記疎水性樹脂(B)は、60以下の流出開始温度(X)と0~50の結晶化温度(Y)とを有し、前記自己乳化性のポリウレタン樹脂(A)とともに水性媒体中に存在する分散粒子を構成するものである。

【0054】

疎水性樹脂(B)が60以下の流出開始温度(X)を有することにより、本発明のポリウレタン樹脂水分散体を接着剤あるいは水性プライマーコート剤として使用した場合に、比較的低温度条件(例えば、50~70程度)での乾燥工程においても、低い流出開始温度(X)を有する疎水性樹脂(B)により該接着剤が可塑化されるため該接着剤を迅速に溶融させることができる。

【0055】

また、疎水性樹脂(B)が0~50の結晶化温度(Y)を有することにより、本発明のポリウレタン樹脂水分散体を接着剤あるいは水性プライマーコート剤として使用した場合に、前記接着剤あるいは前記水性プライマーコート剤が塗布された基材を比較的低温度条件(例えば、50~70程度)で乾燥させた後、貼り合わせを行った際、樹脂の結晶化速度が速くなるため、貼り合わせ直後から高い接着強度の発現が可能になる。

【0056】

なお、実際に樹脂が溶融状態から降温される際に結晶化する温度は、主として降温速度等の条件によって変動するものである。すなわち、疎水性樹脂(B)が有する結晶化温度(Y)が室温以下であっても、当該結晶化温度(Y)は、前記した特定の測定条件において結晶化する温度であり、実際に接着剤が使用される環境においては室温以上の温度においても十分に結晶化することは起こり得る。

【0057】

本発明で使用する疎水性樹脂(B)は、親水性基や親水性構成単位を有さないか、あるいはそれらの含有量が小さい樹脂であって、具体的には、1)イオン性基の含有量が50m

10

20

30

40

50

m o l / k g 以下、2)繰り返し単位が5以上のエチレンオキシド〔(C H₂ C H₂ O)_n ; n 5〕構成単位の含有量が5重量%以下、の両方の条件を満足する樹脂であることが好ましい。

かかる条件を満足すれば、水との親和性が低くなり、本発明のポリウレタン樹脂水分散体の耐水性を低下させることがない。

【0058】

また、疎水性樹脂(B)は、1000~20,000の範囲の数平均分子量を有することが好ましく、2,000~16,000の範囲の数平均分子量を有することがより好ましい。

疎水性樹脂(B)が有する数平均分子量及び流出開始温度(X)が前記範囲であれば、比較的低温条件(例えば、50~70程度)での乾燥工程で皮膜が十分溶解し、且つ樹脂の凝集力を適度に緩和でき、適度なタックタイムと優れた接着強度及び耐熱性を得ることが可能となる。

10

【0059】

なお、本明細書でいう数平均分子量(M_n)なる技術用語とは、溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)を使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定し、標準ポリスチレンを使用して作成した検量線から求めた数値を意味するものである。

【0060】

本発明で使用する疎水性樹脂(B)としては、60以下の流出開始温度(X)と0~50の結晶化温度(Y)とを有する疎水性の樹脂を使用することができるが、なかでも本発明の効果をより良好に奏させるためには、脂肪族ポリエステル樹脂、脂肪族ポリカーボネート樹脂、及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の実質的に直鎖状の疎水性樹脂を使用することが好ましい。

20

【0061】

これらの中でも、とりわけ良好な接着性と幅広い用途への適用性などの観点から、疎水性樹脂(B)として脂肪族ポリエステル樹脂(B-PE)及びポリウレタン樹脂(B-PU)が好ましく、より好ましくはポリウレタン樹脂(B-PU)を単独で使用することで、本発明のポリウレタン樹脂水分散体を接着剤あるいは水性プライマーコート剤として使用した場合に、最も高い凝集力を得ることができ、結果として高い接着強度の発現が可能となるため好適である。

30

【0062】

前記疎水性樹脂(B)としての脂肪族ポリエステル樹脂としては、炭素数2~10の直鎖状の脂肪族ジカルボン酸及び ϵ -カプロラクトンから選ばれる少なくとも1種のカルボン酸(b-1)と、炭素数2~6の直鎖状の脂肪族ジオール(b-2)とを必須成分として、公知の手法により反応させて得られる、実質的に直鎖状の脂肪族ポリエステル樹脂(B-PE)が好ましい。

【0063】

前記カルボン酸(b-1)としては、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸に代表される直鎖状(側鎖を有さない。)の脂肪族ジカルボン酸、さらに、環状エステルとして ϵ -カプロラクトンを使用することができる。これらカルボン酸は単独使用でもよく2種類以上を併用してもよい。

40

かかるカルボン酸(b-1)の使用量は、ポリエステル樹脂を製造する際に使用する全ポリカルボン酸の80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。かかる範囲であれば脂肪族ポリエステル樹脂(B-PE)の結晶性が好適となり、結晶化に伴う接着物性の向上が可能となる。

【0064】

また、前記ジオール(b-2)としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪

50

族ジオールを使用することができ、これらは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

ジオール (b - 2) の使用量は、ポリエステル樹脂を製造する際に使用する全ポリオールの80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。かかる範囲であれば脂肪族ポリエステル樹脂 (B - PE) の結晶性が好適となり、結晶化速度の向上が可能となる。

【0065】

また、脂肪族ポリエステル樹脂 (B - PE) の分子量及び流出開始温度を制御するには、カルボン酸 (b - 1) とジオール (b - 2) との使用比率を、モル比でカルボン酸 (b - 1) : ジオール (b - 2) = 1 : 1.02 ~ 1 : 1.3 のジオール過剰系、或いはカルボン酸 (b - 1) : ジオール (b - 2) = 1.02 : 1 ~ 1.3 : 1 のカルボン酸過剰系で反応させることにより調整することが望ましい。また、炭素数1 ~ 20のモノアルコール、及び炭素数1 ~ 20のモノアルコールにてブロック化されたポリエーテルモノオールを脂肪族ポリエステル樹脂 (B - PE) 製造時に使用することで分子量及び流出開始温度を制御することもできる。

10

かかる分子量及び流出開始温度の範囲であれば、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を構成する分散粒子中の樹脂の熱溶融性が高められ接着直後の初期接着性が良好になり、更に貼り合わせ後では結晶化に伴う接着物性の向上が可能となる。

【0066】

疎水性樹脂 (B) としての脂肪族ポリカーボネート樹脂としては、炭素数2 ~ 6の直鎖状の脂肪族ジオール (b - 3) とジメチルカーボネートに代表されるジアルキルカーボネート (b - 4) とを、公知の手法により反応させて得られるもので、水酸基価10 ~ 220、より好ましくは20 ~ 150を有する、実質的に直鎖状の脂肪族ポリカーボネート樹脂 (B - PC) が好ましい。

20

この際、前記炭素数2 ~ 6の直鎖状の脂肪族ジオール (b - 3) としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコールなどを使用することができる。

【0067】

前記ジアルキルカーボネート (b - 4) に対して過剰量の前記直鎖状の脂肪族ジオール (b - 3) を反応させることにより、分子末端に水酸基を有する脂肪族ポリカーボネート樹脂 (B - PC) とすることで、分子量及び流出開始温度を制御することが可能となる。かかる範囲であれば、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を構成する分散粒子中の樹脂の熱溶融性が高められ接着直後の初期接着性が良好になり、更に貼り合わせ後では結晶化に伴う接着物性の向上が可能となる。

30

【0068】

本発明で使用する疎水性樹脂 (B) としてのポリウレタン樹脂 (B - PU) は、公知の手法により、直鎖状の脂肪族ポリオール (b - 5) とジイソシアネート (b - 6) とを必須成分として、公知の手法により反応させて得られる実質的に直鎖状のポリウレタン樹脂 (B - PU) が好ましい。

前記直鎖状の脂肪族ポリオール (b - 5) としては、直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオールや前記分子末端に水酸基を有する直鎖状の脂肪族ポリカーボネート樹脂 (B - PC) を使用することができる。

40

【0069】

前記脂肪族ポリオール (b - 5) としての直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオールは、前記カルボン酸 (b - 1) と前記ジオール (b - 2) とを必須成分として、公知の手法により反応させて得られるポリエステルポリオールを使用することができる。

この際、前記カルボン酸 (b - 1) の使用量は、前記直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオールを製造する際に使用する全ポリカルボン酸の80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。また、前記ジオール (b - 2) の使用量は、前記直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオールを製造する際に使用する全ポリオールの8

50

0モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。かかる範囲であれば、直鎖状の脂肪族ポリエステルポリオール^(b-5)の結晶性が好適となり、得られるポリウレタン樹脂(B-PU)の結晶性もまた好適なものとすることができる。

【0070】

また前記ジイソシアネート(b-6)としては、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアナトトルエン、2,2'-、2,4'-又は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)などを使用することができる。

【0071】

ポリウレタン樹脂(B-PU)を製造する際には、前記脂肪族ポリオール(b-5)を60~95重量%、前記ジイソシアネート(b-6)を5~20重量%の配合比で反応させることが好ましい。かかる配合比で反応させれば、ポリウレタン樹脂の結晶性が好適となり、結晶化速度の向上が可能となる。

また、ポリウレタン樹脂(B-PU)を製造する際には、前記脂肪族ポリオール(b-5)、前記ジイソシアネート(b-6)以外の公知公用のポリオール、ポリイソシアネート、ポリアミン、アミノアルコールを使用することもできる。

【0072】

また、ポリウレタン樹脂(B-PU)を製造する際に、炭素数1~20のモノアルコール、及び炭素数1~20のモノアルコールにてブロック化されたポリエーテルモノオールを使用することで、ポリウレタン樹脂(B-PU)が有する分子量及び流出開始温度を制御することができる。

【0073】

また、イソシアネート基/活性水素原子含有基との当量比において、イソシアネート基/活性水素原子含有基=1未満(活性水素原子含有基がイソシアネート基に対し過剰。)の条件で反応させることにより、分子量及び流出開始温度を制御することができる。

かかるポリウレタン樹脂(B-PU)を使用することで、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を構成する分散粒子中の樹脂の熱溶融性が高められ接着直後の初期接着性が良好になり、更に貼り合わせ後ではポリウレタン樹脂の結晶化に伴う接着物性の向上が可能となる。

【0074】

また、疎水性樹脂(B)としてポリウレタン樹脂(B-PU)を使用する場合、基本的にはイソシアネート基が残存しないポリウレタン樹脂を使用することが、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体が有する優れた性能をより効果的に発揮させることができることから好ましいが、製造時点で残存する若干のイソシアネート基を含むポリウレタン樹脂を使用することもできる。

【0075】

次に、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法について説明する。

本発明のポリウレタン樹脂水性分散体は、公知の種々の手法を組み合わせることで製造することができる。

例えば、ポリイソシアネートとカルボキシル基及び/又はスルホン酸基を有するポリオールとを反応させてアニオン性基を有するポリウレタン樹脂(A)を製造し、得られたポリウレタン樹脂(A)と、予め溶融させた疎水性樹脂(B)を混合して均一に溶融した後、中和を行い、水或いは乳化剤を含む水溶液を該混合物中に加え乳化分散を行う方法、

【0076】

ポリイソシアネートとカルボキシル基及び/又はスルホン酸基を有するポリオールとを、ポリオールが有する水酸基に対して、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が過剰となる条件で反応させてイソシアネート基を含有するプレポリマーを製造し、得られたプレポリマーと、予め溶融させた疎水性樹脂(B)を混合した後、該混合物を中和し、水又は乳化剤を含む水溶液を該混合物中に加え乳化分散を行い、該乳化分散液中にポリアミンを加えて前記プレポリマーを鎖伸長(高分子量化)させる(ポリウレタン樹脂(A)が

10

20

30

40

50

生成する。)方法、

【0077】

ポリイソシアネートとポリオールとを、ポリオールが有する水酸基に対して、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が過剰となる条件で反応させてイソシアネート基を含有するプレポリマーを製造し、アニオン性基を有するポリアミンを用いて鎖伸長を行いポリウレタン樹脂(A)を製造し、次いで得られたポリウレタン樹脂(A)と、予め溶解させた疎水性樹脂(B)とを混合後、水或いは乳化剤を含む水溶液を該混合物中に加え乳化分散を行う方法、などが挙げられる。

【0078】

前記、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法について、より具体的な例を示して説明する。 10

【0079】

<ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法の例 - 1 >

分子内に活性水素原子含有基を含まない有機溶剤中で、通常好ましくは30~150、より好ましくは50~120の条件下で、有機ポリイソシアネートとポリオールをイソシアネート基(以下NCO基と略記)と水酸基(以下OH基と略記)との当量比が、通常好ましくはNCO基:OH基=(3~1):1、より好ましくは(2~1):1の範囲で、ワンショット法或いは多段法により、NCO基が残存するプレポリマーとする。

この際、ポリオール原料としてカルボキシル基及び/又はスルホン酸基を含むポリオールを使用することでアニオン性基を有するプレポリマーを得ることができる。得られたプレポリマーと、予め溶解した疎水性樹脂(B)を混合して均一に溶解する。特に親水基を含有するプレポリマーと疎水性樹脂(B)を混合した際、NCO基と疎水性樹脂の活性水素原子含有基が反応しないように60以下に保つことが重要である。 20

【0080】

次いで該混合物を中和した後、水或いは乳化剤を含む水溶液を該混合物中に滴下または分割投入することにより乳化分散を行う。この際、水との副反応を抑制するために60以下で乳化を行うことが重要である。

【0081】

次いで得られたNCO基が残存する乳化分散液中にアミン化合物を含む水溶液を加えることにより鎖伸長(高分子量化)を行う。この際、プレポリマーの残存NCO基に対し、アミン基(以下NH基と略記)が当量比として、通常好ましくはNCO基:NH基=1:(0.5~1.2)、より好ましくは1:(0.5~1.0)で行うことにより、高分子量化が可能となり耐久性が向上する。 30

また、得られた乳化分散液を必要に応じて脱溶剤することで、より有害性の少ない水性分散体を得ることができる。

【0082】

<ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法の例 - 2 >

有機ポリイソシアネートとポリオールをNCO基とOH基との当量比が、通常好ましくはNCO基:OH基=(3~1):1、より好ましくは(2~1):1の範囲で、ワンショット法或いは多段法により、有機溶剤を含まないNCO基が残存するプレポリマーとする。プレポリマー化が終了した後、アセトンを加えてプレポリマー溶液とする。この溶液にジアミノスルホネート化合物(スルホン酸塩基を含むジアミン)を用いて鎖伸長を行う。次いで得られたポリウレタン樹脂溶液と、予め溶解した疎水性樹脂(B)とを混合した後、水或いは乳化剤を含む水溶液を該混合物中に滴下または分割投入することにより乳化分散を行う。次いで得られた乳化分散液を必要に応じて脱溶剤することで、より有害性の少ない水性分散体を得ることができる。 40

【0083】

<ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法の例 - 3 >

分子内に活性水素原子含有基を含まない有機溶剤中で、通常好ましくは30~150、より好ましくは50~120の条件下で、有機ポリイソシアネートとポリオールをN 50

CO基とOH基との当量比が、通常好ましくはNCO基：OH基 = (1 . 1 ~ 0 . 9) : 1、より好ましくは(1 . 05 ~ 1) : 1の範囲で、ワンショット法或いは多段法により、残存するNCO基が無くなるまで反応させ、ポリウレタン樹脂溶液とする。この際、ポリオール原料としてカルボキシル基及びノ又はスルホン酸基を含むポリオールを使用することでアニオン性基を含有するポリウレタン樹脂を得ることができる。得られたポリウレタン樹脂(A)と、予め熔融した疎水性樹脂(B)を混合して均一に熔融した後中和を行い、水或いは乳化剤を含む水溶液を該混合物中に滴下または分割投入することにより乳化分散を行う。次いで得られた乳化分散液を必要に応じて脱溶剤することで、より有害性の少ない水性分散体を得ることができる。

【0084】

本発明で使用するポリウレタン樹脂(A)と疎水性樹脂(B)の割合は、重量比で、ポリウレタン樹脂(A) / 疎水性樹脂(B) = 99 / 1 ~ 50 / 50、好ましくは95 / 5 ~ 50 / 50の範囲である。ポリウレタン樹脂(A)と疎水性樹脂(B)の割合がかかる範囲であれば、水分散性を損なうことなく安定な粒子形成が可能となり、更に樹脂の凝集力が好適な範囲となり、低温で加工を行ったときの初期接着性が向上する。

【0085】

前記本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を製造する際に使用する有機溶剤としては、乳化時の微粒子形成、及び脱溶剤後のポリウレタン樹脂水性分散体中に含まれる残留溶剤を除去することを考慮すると、沸点150 以下の有機溶剤を使用することが好ましい。

【0086】

前記沸点150 以下の有機溶媒を例示すると、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1, 2 - ジクロルエタン、1, 1, 2 - トリクロルエタン、テトラクロルエチレン等が挙げられ、これらは単独使用でもよく混合溶媒でもよい。この中でポリウレタン樹脂に対する溶解性の高い溶媒として、特にアセトン、メチルエチルケトンを用いることは好適である。更に乳化分散性を高める目的で、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶剤を高分子量化を阻害しない範囲で乳化分散時に使用しても構わない。

また、造膜助剤としてN - メチル - 2 - ピロリドン、エチルセロソルブ、n - ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル等の溶剤を、使用するポリウレタン樹脂(A)と疎水性樹脂(B)の総量に対して50重量%以下の含有量で使用することができる。

【0087】

前記したように、本発明のポリウレタン樹脂水分散体を製造する際には乳化剤を使用することもできる。かかる乳化剤を例示すると、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル型、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレート型、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ソルビタン誘導体型、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル型等のノニオン系乳化剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩型、ジアルキルサクシネートスルホン酸塩型等のアニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、及び両性イオン系乳化剤が挙げられる。

【0088】

これら乳化剤の中でもノニオン系乳化剤、及びノ又はアニオン系乳化剤が好ましく、乳化剤の含有量はポリウレタン樹脂(A)に対して、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは0.01 ~ 5重量%である。かかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく安定な粒子形成が可能となる。これら乳化剤を使用する場合、乳化分散工程前のポリウレタン溶液、あるいはイソシアネート基が残存するプレポリマーに添加した後、乳化分散することが好ましいが、乳化分散工程終了後に添加しても構わない。

【0089】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体において、特に浸透性、展延性等の塗布作業性など

10

20

30

40

50

の優れた性能を実現するためには、乳化剤の含有量を調整することにより、本発明のポリウレタン樹脂水分散体の表面張力を40 mN/m以下にすることが好ましい。

【0090】

前記表面張力を制御する目的で乳化剤を使用する場合、乳化剤の含有量としては使用するポリウレタン樹脂(A)と疎水性樹脂(B)の総量に対して、好ましくは0.1~5.0重量%、より好ましくは0.1~2.0重量%である。かかる範囲であれば耐水性を損なうことなく本発明のポリウレタン樹脂水分散体の表面張力を低下させることが可能となり、基材に対する濡れ性(レベリング性)及び浸透性が向上する。

【0091】

本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を製造する際に必要ならばウレタン化触媒を使用することができ、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、又はN-メチルモルホリン等の種々の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、又はオクチル酸錫等の種々の金属塩、ジブチルチンジラウレート等の種々の有機金属化合物などが挙げられる。

10

【0092】

本発明の水性接着剤及び水性プライマーコート剤は、前記した本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を含有してなるものであり、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体それ自体を単独でそれぞれ水性接着剤あるいは水性プライマーコート剤として使用することができる。また、同一設計のポリウレタン樹脂水性分散体を含有してなる組成物を、水性接着剤としても水性プライマーコート剤としても使用することもできる。

20

【0093】

本発明の水性接着剤及び水性プライマーコート剤は、前記本発明のポリウレタン樹脂水性分散体以外のポリウレタン樹脂水分散体、SBRラテックス樹脂やアクリルエマルジョンに代表されるポリウレタン樹脂以外の水性分散体を、〔ポリウレタン樹脂水性分散体の固形分/全固形分×100〕で表される比率で、好ましくは1~100重量%の範囲で、より好ましくは50~100重量%の範囲で併用しても構わない。

【0094】

更に、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体の凝集性を阻害しない範囲で、通常的水性接着剤又は水性プライマーコート剤に使用される副資材及び添加剤、例えば、可塑剤、粘着付与剤(例えばロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂等)、充填剤、顔料、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、防腐剤等を使用することも可能である。

30

【0095】

本発明のポリウレタン樹脂水性分散体はこのもの単独でも使用できるが、更に耐久性を向上させる目的で、アミノ樹脂、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ポリイソシアネートのような2官能以上のものを架橋剤として使用することもできる。これらの中でもポリイソシアネートが好ましく、ポリウレタン樹脂固形分に対して、好ましくは50重量%以下で使用できる。

【0096】

上記ポリイソシアネートの代表的なものを例示すると、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の3量体からなるポリイソシアネート、又は該ポリイソシアネートとエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、鎖状高級アルコール等の低分子活性水素化合物等からなるイソシアネート基末端の化合物が挙げられる。

40

【0097】

本発明の水性接着剤は、接着強度、低温での加工条件(乾燥温度)、幅広い基材への接着性、耐熱性に優れ、ポリ塩化ビニル(PVC)等のプラスチック、皮革、ゴム、発泡体、繊維製品、金属、ガラス等に広範囲に用いられ有用である。

50

また、本発明の水性プライマーコート剤は、接着強度、耐熱性、基材への浸透性、レベリング性等に優れ、ポリ塩化ビニル（PVC）等のプラスチック、皮革、ゴム、発泡体、繊維製品、金属、ガラス等に広範囲に用いられ有用である。

【0098】

以下、本発明を実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」は特に断わりのない限り、全て重量基準であるものとする。

本発明のポリウレタン樹脂水性分散体に関する評価方法について、以下に説明する。

【0099】

[初期接着性の評価方法]

2枚の基材にポリウレタン樹脂水性分散体からなる水性接着剤を刷毛にて塗布し、乾燥（50 × 6分）後、2枚の基材同士を貼り合わせ、更に、ゴムローラーで圧着した。1分後に手で接着面を剥離し、接着剤の凝集破壊の程度を目視観察して接着剤同士の食い込み状態から初期接着性の良否を以下の基準に従い評価した。 10

【0100】

接着基材の種類：

- 1) ポリ塩化ビニル（PVC）シート
- 2) 加硫ゴム（SBR）シート

【0101】

：剥離時に接着剤同士が糸を引きながら凝集破壊し、基材と接着剤との界面剥離がない状態。 20

：剥離時に接着剤同士が糸を引きながら凝集破壊し、基材と接着剤との界面剥離が一部見られる状態。

：剥離時に接着剤同士の糸引きがなく、基材と接着剤とが界面で剥離する。

×：抵抗感がなく容易に剥離する状態。

【0102】

[レベリング性の評価方法]

上記と同様にして刷毛を用いて基材にポリウレタン樹脂水性分散体からなる水性接着剤を塗布し、以下の基準に従い、接着剤の液面の均一塗布性の良否を目視評価した。

【0103】

：接着剤の液面が平滑。 30

：接着剤の液面がほぼ平滑。

：接着剤の液面の高さにムラがある。

×：接着剤の液面が平滑でなく、部分的にハジキがある。

【0104】

[刷毛塗り性の評価方法]

ポリウレタン樹脂水性分散体からなる水性接着剤を刷毛を用いて基材に塗布した際の接着剤の展延性の良否を、目視観察で以下の基準に従い評価した。

【0105】

：軽く、均一に塗布ができる。

：軽く、ほぼ均一に塗布ができる。 40

：塗布が重く、均一な塗布が難しい。

×：塗布が重く、均一な塗布ができない。

【0106】

[タックタイムの測定方法]

2枚の基材の両面にポリウレタン樹脂水性分散体からなる水性接着剤を塗布し、所定時間乾燥後、乾燥機から取り出し、1分、3分、5分、7.5分、及び10分の各時間後に2枚の基材を貼り合わせ、ゴムローラーで圧着した。室温下で1.5kgの荷重を吊るし、基材の標線間10cm、30秒間のクリープ試験（180度）を行った。貼り合わせの全面（10cm）が剥離したものは不合格とした。全面剥離しない最長時間をその試料のタックタイム（分）とした。 30

【 0 1 0 7 】

〔初期接着強度の評価方法〕

ポリウレタン樹脂水分散体の接着剤を刷毛で2mm(厚さ)×20mm(幅)×300mm(長さ)の2枚の基材に100g/m²塗布した後、50℃にて6分間熱風循環乾燥機に入れ再活性する。この乾燥機より取り出した接着基材の接着面同士をゴムローラーで加圧して貼り合わせて、貼り合わせてから2分後の剥離強度をデジタルフォースゲージにて測定した。

【 0 1 0 8 】

接着基材の種類：

- 1) PVCシート
- 2) SBRシート

10

【 0 1 0 9 】

〔経時剥離強度の評価方法〕

初期接着強度の評価の場合と同様にして作製した貼り合わせ試験片について、貼り合わせ2時間後、及び貼り合わせ1日後の剥離強度を引張試験機で引張速度100mm/分の測定条件にて180度剥離強度を測定した。

【 0 1 1 0 】

接着基材の種類：

- 1) PVCシート
- 2) SBRシート

20

【 0 1 1 1 】

〔耐熱クリープ性の評価方法〕

初期接着強度の評価の場合と同様にして作製した貼り合わせ試験片について、3日間室温にて養生硬化させた。該試験片に1kgのおもりを吊して、70℃にて30分間熱風循環乾燥機に入れ、180度方向の耐熱クリープ試験を行った。100mmの標線間を剥離した距離(mm)、又はおもりが落下した時間を測定した。

【 0 1 1 2 】

〔数平均分子量(Mn)〕

溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)を使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(測定機種：東ソー高速GPC HLC-8220)にて測定し、標準ポリスチレンを使用して作成した検量線から求めた。

30

【 0 1 1 3 】

〔流出開始温度(X)〕

疎水性樹脂(B)の乾燥皮膜を試料として、フローテスター(株式会社島津製作所製CFT-500D CAPILLARY RHEOMETER)を用いて、40℃にて10分保持した後、ダイ内径1mm×1mm長、荷重10kg、3℃/分の昇温速度にて昇温し、試料の熱膨張によるピストンの僅かな上昇が行われた後、再びピストンが明らかに降下し始める流出開始温度(X)を測定した。

なお、試料の流出開始温度(X)が40℃以下である場合は、前記40℃にて保持している間にもダイより試料が流出し正確な流出開始温度(X)を求めることができないが、この場合、試料の流出開始温度(X)を「40℃以下」と評価した。

40

【 0 1 1 4 】

〔結晶化温度(Y)〕

樹脂の乾燥皮膜を試料として、示差走査熱量計(DSC)(TAインスツルメント(株)製DSC Q100)を用いて、以下の条件にて測定を行い、降温工程時に現れる発熱ピークの頂点の温度を求めた。

- ・昇温工程(0℃→60℃：昇温速度 3℃/分)
- ・降温工程(60℃→-20℃：降温速度 3℃/分)
- * 昇温工程から降温工程に移るまでの保持時間=1分以内

【 0 1 1 5 】

50

* 結晶化温度 (Y) が -20 を下回るものについては、結晶化速度が遅いため接着強度の発現についても遅延することから実用に供することはできないので、降温工程は、60 ~ -20 で測定を行った。

【0116】

《製造例1》芳香族スルホン酸金属塩基含有ポリエステルポリオール(1)の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、5-スルホジウムイソフタル酸ジメチル(DMS)1480部と1,6-ヘキサンジオール1240部、及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み、塔頂温度が60~70になるように反応容器内温度を180~190で反応物の酸価が1以下になるまでエステル交換反応を行い、次に210で2時間反応させた。次いで、100まで冷却した後、ε-カプロラクトン2280部を仕込み、180で3時間開環重合反応することにより、表1に示すように水酸基価120で、酸価0.3のポリエステルポリオール(1)を得た。

【0117】

【表1】

表1	参考例1:ポリエステルポリオール(1)の調製
原料仕込組成	
5-スルホジウムイソフタル酸ジメチル (部)	1480
1,6-ヘキサンジオール (部)	1240
ジブチル錫オキサイド (部)	0.5
ε-カプロラクトン (部)	2280
ポリエステルポリオール(1)の性状	
水酸基価 (mgKOH/g)	120
酸価 (mgKOH/g)	0.3
理論スルホン酸金属塩基含有量 (mmol/kg)	1080

【0118】

《製造例2》疎水性樹脂の調製

【0119】

1,4-ブチレングリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール(数平均分子量4,800 水酸基価=23.5 酸価=0.3)を疎水性樹脂(P-1)とした。この樹脂の流出開始温度(X)と結晶化温度(Y)を測定したところ、流出開始温度(X)は40以下、結晶化温度(Y)は36であった。

【0120】

ネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール(数平均分子量2,000 水酸基価=56 酸価=0.3)を疎水性樹脂(P-2)とした。この樹脂の流出開始温度(X)を測定したところ、流出開始温度(X)は40以下、結晶化温度(Y)を測定したところ、降温工程60~-20で発熱ピークが発現せず、結晶化温度(Y)が確認されなかった。

【0121】

ポリプロピレングリコール(数平均分子量400、酸価=0.01)を疎水性樹脂(P-3)とした。この樹脂の流出開始温度(X)を測定したところ、流出開始温度(X)は40以下、結晶化温度(Y)を測定したところ、降温工程60~-20で発熱ピークが発現せず、結晶化温度(Y)が確認されなかった。

【0122】

1,4-ブチレングリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステル(水酸基価=37.4)100部と、ネオペンチルグリコール3部と、メチルエチルケトン55部を加え十分攪拌し溶解させ、ヘキサメチレンジイソシアネート12部を加えて80で3時間反応を行った。次いで、メチルエチルケトン28部を投入し60まで冷却後、1

、4-ブチレングリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステル（水酸基価 = 190）10部を加え、イソシアネート値が0.1%未満になるまで80にて反応を行い、不揮発分60%の数平均分子量15,000のウレタン系疎水性樹脂（U-1）を得た。この樹脂の流出開始温度（X）と結晶化温度（Y）を測定したところ、流出開始温度（X）は40以下、結晶化温度（Y）は30であった。

【0123】

ポリプロピレングリコール（水酸基価 = 56.1）100部と、ネオペンチルグリコール3部と、メチルエチルケトン143部を加え十分攪拌し溶解させ、イソホロンジイソシアネート（略称IPDI）112部を加えて80でイソシアネート値が0.1%未満になるまで80にて反応を行い、不揮発分60%の数平均分子量8,500のウレタン系疎水性樹脂（U-2）を得た。この樹脂の流出開始温度（X）を測定したところ、流出開始温度（X）は40以下、結晶化温度（Y）を測定したところ、降温工程60～-20で発熱ピークが発現せず、結晶化温度（Y）が確認されなかった。

10

【実施例1】

【0124】

《実施例1》

参考例1で得たポリエステルポリオール(1)を50部と、メチルエチルケトン90部とを十分攪拌し溶解させ、イソホロンジイソシアネート（略称IPDI）55部を加えて80で3時間反応させた。次いで、メチルエチルケトン（略称MEK）150部を加え60まで冷却後、ネオペンチルグリコール1部と、1,4-ブチレングリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステル（水酸基価 = 56.1）255部を加えて80にて反応を行い、イソシアネート値が0.79%以下になったら、50まで冷却し親水性ウレタンプレポリマーを得た。予め溶融させた疎水性樹脂（P-1）90部を加えて均一に混合した。

20

【0125】

次いで、水525部を加え乳化分散した後、10%ピペラジン水溶液43.8部（残イソシアネート基に対してアミン基として90当量%）を加えて乳化分散した。得られた乳化液を脱溶剤することによって不揮発分50%の水分散体を得た。得られた該水分散体100部にウレタン系会合型増粘剤を1部添加して増粘させた後、架橋剤として水に分散し得るイソシアネートCR-60N（ポリイソシアネート系化合物；大日本インキ化学工業株式会社製）を5部加えることにより接着剤を調整した。配合組成について、表2-1に示す。

30

【0126】

次に、調製した接着剤を2枚のPVCシート、SBRシートに刷毛で100g/m²塗布した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行った。刷毛により塗布した接着剤の塗膜面は均一な膜厚を示した。また、貼り合わせ直後及び1日後の接着強度、及び耐熱性にも優れ、タックタイムも長くライン適正に優れるものであった。

【実施例2】

【0127】

《実施例2》

表2に示した如く、実施例1の疎水性樹脂（P-1）の代わりに疎水性樹脂（U-1）を使用する以外は実施例1と同様の操作を行い、不揮発分50%の水分散体を得た。得られた該水分散体を用い実施例1と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表4に示した如く、PVC基材及びゴム基材共に、接着強度及び耐熱性に優れるものであった。

40

【実施例3】

【0128】

《実施例3》

表2に示した如く、実施例2で得られた水分散体100部に対し、ジアルキルスルホコハク酸エステルソーダ塩（有効成分70%）0.7部を加えた水分散体を作成した。こ

50

の水分散体を用い実施例 1 と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 4 に示した如く、PVC 基材及びゴム基材共に、接着強度及び耐熱性に優れるものであった。

【 0 1 2 9 】

《 比較例 1 》

エチレンオキサイド単位を 90% 含有するエチレンオキサイド - プロピレンオキサイドとの共重合体 (水酸基価 = 30.2) 100 部と 1,4 - ブチレングリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステル (水酸基価 = 56.1) 50 部をメチルエチルケトン 111 部とを十分攪拌し溶解させ、イソホロンジイソシアネート (略称 IPDI) 17 部を加えて 80 で 5 時間反応させ、イソシアネート値が 0.74% 以下になったら、50 まで冷却し親水性ウレタンプレポリマーを得た。予め熔融させた疎水性樹脂 (U - 1) 278 部を加えて均一に混合した。

10

【 0 1 3 0 】

次いで、水 500 部を加え乳化分散した後、10% ピペラジン水溶液 16.9 部 (残存するイソシアネート基に対してアミン基として 90 当量%) を加えて乳化分散した。得られた乳化液を脱溶剤することによって不揮発分 50% の水分散体を得た。得られた該水分散体は粘度が高く、増粘剤を使用せずに、架橋剤として水に分散し得るイソシアネート CR - 60N (ポリイソシアネート系化合物; 大日本インキ化学工業株式会社製) を 5 部加えることにより接着剤を調整した。接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 4 に示した如く、何れの基材においても接着強度、及び耐熱性共に十分なものではなかった。

20

【 0 1 3 1 】

《 比較例 2 》

表 2 に示した如く、実施例 2 の疎水性樹脂 (U - 1) の使用量を 1116 部に変更する以外は実施例 1 と同様の操作を行ったが、乳化後の水分散安定性が悪く、結果的に凝集し、塗布性、接着性等の評価はできなかった。

【 0 1 3 2 】

《 比較例 3 》

表 3 に示した如く、実施例 1 の疎水性樹脂 (P - 1) を使用しない以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 50% の水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 5 に示した如く、PVC 基材では接着強度及び耐熱性共に比較的良好であったが、基材温度が上昇しにくいゴム基材においては、接着強度及び耐熱性共に十分なものではなかった。

30

【 0 1 3 3 】

《 比較例 4 》

表 2 に示した如く、実施例 1 の疎水性樹脂 (P - 1) の代わりに疎水性樹脂 (P - 2) を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 50% の水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 5 に示した如く、基材への塗布適性は良好であったが、接着剤の結晶化と凝集力が阻害されるため接着強度・耐熱クリープ性は十分なものではなかった。

40

【 0 1 3 4 】

《 比較例 5 》

表 3 に示した如く、実施例 1 の疎水性樹脂 (P - 1) の代わりに疎水性樹脂 (P - 3) を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 50% の水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 5 に示した如く、基材への塗布適性は良好であったが、接着剤の結晶化と凝集力が阻害されるため接着強度・耐熱クリープ性は十分なものではなかった。

50

【 0 1 3 5 】

《 比較例 6 》

表 3 に示した如く、実施例 1 の疎水性樹脂 (P - 1) の代わりに疎水性樹脂 (U - 2) を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 5 0 % の水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表 5 に示した如く、基材への塗布適性は良好であったが、接着剤の結晶化と凝集力が阻害されるため接着強度・耐熱クリープ性は十分なものではなかった。

【 0 1 3 6 】

【 表 2 】

表 2 ; 配合組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
親水性プレポリマー配合比 ポリイソシアネート成分 I P D I (部)	55	55	55	17	55
ポリオール成分					
ブチリアジペート(Mw=2000) (部)	255	255	255	50	255
ネペンチルグリコール (部)	1	1	1		1
ポリエステルポリオール(I) (部)	50	50	50		50
EO/PO共重合体(OHV=30.2) (部)				100	
溶媒 MEK (部)	240	240	240	111	240
親水性プレポリマー-固形分 (部)	361	361	361	167	361
親水性プレポリマー-合計 (部)	601	601	601	278	601
疎水性樹脂 (B)					
ポリエステル系疎水性樹脂(P-1) (部)	90				
ポリウレタン系疎水性樹脂(U-1) (部)		150	150	278	1116
疎水性樹脂 (B)					
分子量	4800	15000	15000	15000	15000
流出開始温度 (X)	40℃以下	40℃以下	40℃以下	40℃以下	40℃以下
結晶化温度 (Y)	36℃	30℃	30℃	30℃	30℃
乳化・鎖伸長工程					
水 (部)	525	525	525	500	1200
10%ヒペラジン水溶液 (部)	43.8	43.8	43.8	16.9	43.8
アニオン性基量 (mmol/kg)	120	120	120	0	52
ジアルキルスルホコハク酸エステルNa塩			後添加		
水分散体の表面張力 (mN/m)	45	45	33	42	-
親水性プレポリマー/疎水性樹脂 (固形分比)	80/20	80/20	80/20	50/50	35/65
水分散安定性	良	良	良	良 粘度高い	ゲル化

【 0 1 3 7 】

10

20

30

【表3】

表3 ; 配合組成	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
親水性プレポリマー配合比 ポリイソシアネート成分 IPDI (部)	55	55	55	55
ポリオール成分				
アクリレンジolat (Mw=2000) (部)	255	255	255	255
ネペンチルグリコール (部)	1	1	1	1
ポリエステルポリオール(1) (部)	50	50	50	50
溶媒 MEK (部)	240	240	240	240
親水性プレポリマー固形分 (部)	361	361	361	361
親水性プレポリマー合計 (部)	601	601	601	601
疎水性樹脂 (B)	含 有 せ ず	90	90	150
ポリエステル系疎水性樹脂(P-2) (部)				
ポリエーテル系疎水性樹脂(P-3) (部)				
ポリウレタン系疎水性樹脂(U-2) (部)				
疎水性樹脂 (B)		2000	400	8500
分子量		40℃以下	40℃以下	40℃以下
流出開始温度 (X)		未確認	未確認	未確認
結晶化温度 (Y)				
乳化・鎖伸長工程				
水 (部)	525	525	525	525
10%ヒェラジン水溶液 (部)	43.8	43.8	43.8	43.8
親水性基量 (mmol/kg)	150	120	120	120
水分散体の表面張力 (mN/m)	45	45	44	44
親水性プレポリマー/疎水性樹脂 (固形分比)	100/0	80/20	80/20	80/20
水分散安定性	良	良	良	良

10

20

【0138】

* 結晶化温度 (Y) の未確認 ... 結晶化温度 (Y) の測定の際、降温工程 60 ~ - 20 で発熱ピークが発現せず、結晶化温度 (Y) が確認されなかったものについては前記表中「未確認」とした。

30

【0139】

【表4】

表4：接着性能評価結果	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
《PVCとPVCの接着の場合》 乾燥後の基材表面温度45℃					
刷毛塗り性	◎	◎	◎	△	測定不能
レベリング性	◎	◎	◎	×	測定不能
初期接着性	◎	◎	◎	×	測定不能
タックタイム (分)	20	20	20	20	測定不能
初期接着強度 (N/20mm)	60	65	80	5	測定不能
2時間後接着強度 (N/20mm)	85	90	100	10	測定不能
1日後接着強度 (N/20mm)	100	110	120	15	測定不能
耐熱クリープ性	7mm剥離	5mm剥離	2mm剥離	5分落下	測定不能
《SBRJ'ΔとSBRJ'Δの接着の場合》 乾燥後の基材表面温度40℃					
刷毛塗り性	◎	◎	◎	△	測定不能
レベリング性	◎	◎	◎	×	測定不能
初期接着性	◎	◎	◎	×	測定不能
タックタイム (分)	15	10	10	20	測定不能
初期接着強度 (N/20mm)	40	45	50	5	測定不能
2時間後接着強度 (N/20mm)	45	50	65	5	測定不能
1日後接着強度 (N/20mm)	60	65	70	10	測定不能
耐熱クリープ性	12mm剥離	10mm剥離	5mm剥離	5分落下	測定不能

10

20

【0140】

【表5】

表5；接着性能評価結果	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
《PVCとPVCとの接着の場合》 乾燥後の基材表面温度45℃				
刷毛塗り性	◎	◎	◎	◎
レベリング性	◎	◎	◎	◎
初期接着性	○	△	×	×
タックタイム (分)	20	20	20	20
初期接着強度 (N/20mm)	40	20	15	18
2時間後接着強度 (N/20mm)	50	40	30	35
1日後接着強度 (N/20mm)	75	50	35	55
耐熱クリープ性	70mm剥離	5分落下	5分落下	5分落下
《SBRJ'ΔとSBRJ'Δとの接着の場合》 乾燥後の基材表面温度40℃				
刷毛塗り性	◎	◎	◎	◎
レベリング性	◎	◎	◎	◎
初期接着性	×	×	×	×
タックタイム (分)	5	10	10	10
初期接着強度 (N/20mm)	15	10	15	20
2時間後接着強度 (N/20mm)	25	15	15	25
1日後接着強度 (N/20mm)	30	30	25	30
耐熱クリープ性	10分落下	5分落下	5分落下	5分落下

30

40

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の水性接着剤は、接着強度、低温での加工条件（乾燥温度）、幅広い基材への接着性、耐熱性に優れ、ポリ塩化ビニル（PVC）等のプラスチック、皮革、ゴム、発泡体、繊維製品、金属、ガラス等に広範囲に用いられ有用である。また、本発明の水性プライ

50

マーコート剤は、接着強度、耐熱性、基材への浸透性、レベリング性等に優れ、ポリ塩化ビニル（PVC）等のプラスチック、皮革、ゴム、発泡体、繊維製品、金属、ガラス等に広範囲に用いられ有用である。従って、本発明は産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 7 5 / 0 4

C 0 9 J 1 7 5 / 0 4