

申請日期	91 年 11 月 15 日
案 號	91133543
類 別	C09J 11/06

A4
C4

290300164

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	延長聚氯丁二烯系二液型水系粘著劑之適用期的方法
	英 文	
二、發明 人 創 作	姓 名	(1) 渡邊浩佑 (2) 望月健二
	國 籍	(1) 日本國新潟縣西頸城郡青海町青海二二〇九番地 電氣化学工業株式會社 青海工場內
	住、居所	(2) 日本國新潟縣西頸城郡青海町青海二二〇九番地 電氣化学工業株式會社 青海工場內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 電氣化學工業股份有限公司 電氣化学工業株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目四番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 晝間敏男

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2001 年 11 月 15 日 2001-349955 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

一、發明之技術領域

本發明為提供聚氯丁二烯乳膠為主，聚異酸酯化物為硬化劑所成的二液型水系粘著劑，為改善混合聚異氰酸酯後的粘著劑之適用期的方法。

二、先行技術

向來多數使用溶劑型粘著劑的領域，由作業員的安全衛生或作業環境面極需改變為水系粘著劑。但是，水系粘著劑在粘著強度或作業性尚有很多不及溶劑型粘著劑的地方。為改良這些點，提案併用異氰酸酸酯的二液型水系粘著劑，目前使用二液型粘著劑因配合處方不斷發生適用期短的實用上的問題。

三、發明內容

本發明係有鑑於現狀，提供控制聚氯丁二烯系二液型水系粘著劑之適用期的方法為目的。本發明者等，為達成上述目的經深入研究結果，有關以聚氯丁二烯乳膠為主，聚異酸酯化物為硬化劑所成的二液型水系粘著劑，添加特定的界面活性劑，發現該水系粘著劑的適用期可延長至實用的水準，完成本發明。

即，本發明有關以聚氯丁二烯乳膠為主，聚異酸酯化物為硬化劑所成的二液型水系粘著劑，以添加烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷烷基醚硫酸鹽為其特徵的延長適用期的方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

以下詳細說明本發明的內容。本發明所謂的聚氯丁二烯係 2-氯-1,3-丁二烯(以下略為氯丁烯)的單獨聚合物，或氯丁烯及可與氯丁烯共聚合的單體的共聚合物，此處所謂共聚合物係含聚氯丁二烯存在下，其他單體以接枝聚合方式的接枝共聚合物。

可與上述氯丁烯共聚合的理想單體，可列舉如 2,3-二氯 1,3-丁二烯，1-氯-1,3-丁二烯，丁二烯，異戊二烯，苯乙烯，丙烯酸腈，丙烯酸及其酯類，甲基烯酸及其酯類等，依必要可使使用二種以上。

取得氯丁烯的聚合方法無特別限制，一般以乳液聚合的方法可簡易取得。又，只要是由乳液聚合所得的聚氯丁二烯乳膠即可原樣使用於本發明。

本發明乳液聚合以外所得的聚氯丁二烯，所得聚氯丁二烯以溶劑溶解後，該溶液於乳化液中分散，其次將有機溶劑除去的方法取得者，因步驟增加不經濟。

聚氯丁二烯乳膠的乳液聚合所使用的乳化劑及/或分散劑無特別的限制，可使用通常氯丁烯乳膠所使用的各種陰離子型及或非離子型乳化劑。

陰離子型及非離子型的乳化劑有羧酸型、磺酸型、硫酸酯型等，可舉例如玫瑰酸的鹼金屬鹽、碳數為 8 ~ 20 的烷基磺酸酯、烷基芳基硫酸酯、萘磺酸鈉鹽與甲醛的縮合物等，非離子型的具體例可列舉如聚乙烯醇或其共聚合物(例如與丙烯酸胺的共聚合物)聚乙烯醚或其共聚合物(例如與馬來酸的共聚合物)、聚乙烯吡咯烷酮或其共聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

物(例如與醋酸乙烯的共聚合物),或此等(共)聚合物經化學修飾者,或纖維素系衍生物(羥乙基纖維素)等。其中以上述玫瑰酸鹽最適合本發明。

有關本發明的聚氯丁二烯系乳膠中的乳化劑及/或分散劑的添加量,以初期投入的氯丁烯單體 100 質量份(氯丁烯單獨聚合物時),或初期投入的氯丁烯單體及共聚合單體的合計為 100 質量份(氯丁烯共聚合物時)時以 0.5 ~ 20 質量份為理想。低於 0.5 質量份時,乳化力不充分,超過 20 質量份時有耐水粘著力下降的缺點。

得到本發明聚氯丁二烯系乳膠的聚合溫度無特別的制限,聚合反應的圓滑聚合溫度以 0 ~ 50 °C 為理想,聚合的引發劑,以過硫酸鉀等的過硫酸鹽、第三丁基氫過氧化物等的有機過氧化物等為合適,但不限定於。

得到聚丁烯聚合用的連鎖移動劑的種類無特的制限。可使用通常氯丁烯的乳液聚合所使用者。例如可使用 n-十二烷基巯醇或叔-十二烷基巯醇等的長鏈烷巯醇類、二異丙基黃原酸二硫化物類、碘仿等的公知的連鎖移動劑。聚氯丁二烯聚合停止劑(聚合抑制劑)無特別的制限,例如可使用 2,6-第三級-丁基-4-甲基酚、吩噻嗪、羥基胺等。

聚氯丁二烯最終聚合率無特別制限,可任意的調節。未反應的單體以脫單體操作除去,其方法無特別制限。

本發明的聚氯丁二烯系乳膠以濃縮,或加水稀釋等將固形物濃度控制於必要的濃度。濃縮方法有減壓濃縮等,但無特別限定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

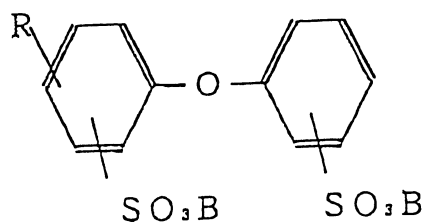
線

五、發明說明(4)

有關本發明的聚氯丁二烯系乳膠的性狀無特別的限制，聚合溫度、聚合引發劑、連鎖移動劑、聚合抑制劑、最終聚合率、脫單體、濃縮條件等適切的選擇，控制，可調整固形物濃度、甲苯可溶部份的分子量、甲苯不溶部份(膠化含量)等。

由初期粘著力及常態粘著力的平衡點來說，聚氯丁二烯系乳膠中的氯丁烯(共)聚合物的膠化含量，以調整於3~60質量%為合適。

本發明所用的烷基二苯基醚二磺酸鹽如下述化學式1所示。式中，R以碳數6~20的烷基為理想，B以鉀、鈉等的鹼金屬離子、銨離子等為理想。其理想的例可列舉如十二烷基二苯基醚磺酸的二鈉或二鉀、十八烷基二苯基醚磺酸的二鈉或二鉀等，但不限定於此。



化學式 1

本發明使用的聚環氧烷撐烷基醚硫酸鹽如下述化學式2所示。式中，R1以碳數6~20的烷基為理想，特別以10~16為更理想。R2以碳數2~6的烷撐基為理想，特別以2~4為更理想。B為鈉、鉀等的鹼金屬離子、銨離子等。理想的例可列示如聚環氧乙烷十二烷基醚硫酸的鈉鹽或鉀鹽，聚環氧乙烷十八烷基醚硫酸的鈉鹽或鉀鹽等，

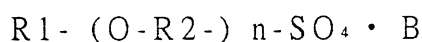
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

但不限定於此。



化學式 2

烷基二苯基醚二磺酸鹽及或聚環氧乙基硫酸鹽的添加量無特別的限定，以 100 質量份添加 5 質量份以下為理想。大於 5 質量份的添加量可能對粘著特性有不良影響。其中亦以 100 質量份聚氯丁二烯添加 0.01 ~ 2 質量份為理想。

烷基二苯基醚二磺酸鹽及或聚環氧乙基烷基硫酸鹽的添加方法無特別限制，直接原樣或水溶液的添加方法為簡便。烷基二苯基醚二磺酸鹽及或聚環氧乙基烷基硫酸鹽的添加時期，在添加聚異氰酸酯之前即無特別限定，一定要在添加聚異氰酸酯前均勻的分散。又，適用期的延長效果係由添加本發明所示的持有特定的構造的界面活性劑而開始發現，並非任何界面活性劑均可發現。

本發明有關的聚異氰酸酯化合物，係為分子中含 2 個以上的異氰酸酯基化合物。可舉例如甲苯撐二異氰酸酯 (TDI)、二甲苯撐二異氰酸酯 (XDI)、1,3-雙(異氰酸甲酯)環己烷、六甲撐二異氰酸酯 (HDI)、原菠烷二異氰酸酯 (NBDI)、四甲基二甲苯撐二異氰酸酯、異富爾酮二異氰酸酯 (IPDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI)、三甲基六甲撐二異氰酸酯 (TMDI)、對-苯撐二異氰酸酯 (PPDI)、三甲基甘氨酸二異氰酸酯 (LDI)、萘撐二異氰酸酯 (NDI)、環己基二異氰酸酯 (CHDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

、硫代磷-三-(對-異氰酸苯基酯)等。

又，此聚異氰酸酯化合物的異氰酸酯基以嵌段劑掩蔽的所謂嵌段異氰酸酯，或聚異氰酸酯化合物所衍生的聚氨基甲酸預聚物，含有2個以上異氰酸酯基者亦含於本發明所言的聚異氰酸酯化合物。

水系粘著劑，由分散性觀點，一般可使用聚異氰酸酯化合物賦予非離子型親水基成為可水分散構造的無皂型水分散性聚異氰酸酯為理想。

本發明的聚氯丁二烯系二液型粘著劑，除必須成分以外，可任意的添加粘著賦與劑、增粘劑、金屬氧化物、填充劑、造膜助劑、紫外線吸收劑、氧化防止劑、可塑劑、加硫劑、加硫促進劑、消泡劑等，添加此等添加劑，可平衡實用時之初期粘著力、耐水粘著力、粘著保持時間等的特性。

水系粘著劑配合粘著賦與劑時，其種類無特別限定。具體可列舉如玫瑰酸樹脂、聚合玫瑰酸樹脂、 α -蒎烯樹脂、 β -蒎烯樹脂、萜烯酚樹脂、 C_5 餾分系石油樹脂、 C_9 餾分系石油樹脂、 C_5/C_9 餾分石油樹脂、DCPD系石油樹脂、烷基酚樹脂、二甲苯樹脂、黃豆酮-萸樹脂等，為得到充分的初期粘著力，以軟化溫度在50~160℃的樹脂為理想。

粘著賦與劑的添加方法並無特別限制，為樹脂能均勻的分散，以已成為水性乳液後再添加為理想。

粘著賦與劑的水性乳液之製造方法，係以甲苯等的有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

機溶劑溶解後，再使用乳化劑於水中乳化/分散後，有機溶劑於減壓下加熱脫除的方法，及粉碎成微粒子後乳化/分散的方法等，以前者可製作更微細粒子為理想。

本發明的聚氯丁二烯系乳膠組成物，由配合增粘劑可調節任意的粘度。具體的增粘劑可列舉如聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸鈉、水溶性聚氨基甲酸乙酯、結合型聚氨基甲酸乙酯系乳液、鹼膨潤型丙烯酸系乳液、羧基甲基纖維素(CMC)、甲基纖維素(MC)、羥基乙基纖維素(HEC)、羥基丙基纖維素(HPC)、合成蒙脫石等。

增粘劑的配合量，以 100 質量份聚氯丁二烯系乳膠固體成分，添加 0.01 ~ 10 質量份(換算成固體成分)，理想以 0.01 ~ 2 質量份為合適。

適用本發明的聚氯丁二烯系二液型水系粘著劑的適用期延長方法的用途，無特別限制，可適用於全數要求高粘著強度的用途。具體的如鞋產業、家具、木工用途、簡易潛水服、屋頂建材、汽車用、建築用等種種用途。

四、發明的實施方式

以下以實施例及比較例更詳細說明本發明的效果，本發明不限於實施例。又，以下說明如無特別預告，「份」及「%」以質量為準。

[合成例 1]

使用內容積為 3 公升的反應器，於氮氣流下投入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

100 份水、5 份不均化玫瑰酸、0.6 份氫氧化鈉、0.7 份氫氧化鉀、0.3 份甲醛苯磺酸縮合物的鈉鹽、0.3 份亞硫酸氫鈉，溶解後在攪拌下加入 100 份氯丁烯單體及 0.14 份 n-十二烷基巰醇。使用過硫酸鉀作為引發劑，於氮氣環境下於 10℃ 聚合，聚合率達 90% 時加入吩噻嗪的懸濁液停止聚合。減壓下除去未反應的單體，得到聚氯丁二烯乳膠。更於減壓下蒸發水分進行濃縮，調整固體成分為 50 質量 %。

[實施例 1]

使用合成例 1 所得的聚氯丁二烯乳膠，對聚氯丁二烯乳膠、粘著賦與樹脂乳液、氧化鋅乳液、十二烷基二苯基醚磺酸二鈉等以表 1 所示比例配合攪拌。更添加增粘劑，調整粘度至 1000 ~ 1500 mPa·s 的範圍，作為水系粘著劑的主劑。

此主劑添加如表 1 所示的聚異氰酸酯化合物，攪拌後成為二液型水系粘著劑。

又，此處所示配合比例全數以聚氯丁二烯乳膠中的聚氯丁二烯 100 份，所對應的各配合藥品換算為固體成分的份數。

實施例 1 經調整的粘著劑，其適用期及粘著試驗依以下所述實施。

又，粘著試驗所使用的試料如以下方式調製。

上述所得的粘著劑，以毛刷依 300 g/cm²(固體成分換

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

算)塗覆於帆布(#9)上。放置 20 分鐘後，將所得的帆布切割，以 2 片帆布的粘著劑面相對貼合，以手輥輪壓合。調治 5 天後供粘著試驗。

[適用期試驗]

添加聚異氰酸酯後立即作外觀觀察(有無凝固物)、實施粘度測定。評價依三階段判定，與添加前僅少許的變化狀態判為正常(○)，粘度僅少許上昇尚在可使用判為可使用範圍內(△)，發生凝固，或粘度大幅增加判為使用困難的狀態(X)。

[常態粘著力評價試驗]

經 5 天調治的試料，使用拉力試驗機於室溫下，以 200 mm /分鐘的延伸速度測定 T 型剝離強度。

[耐熱粘著力評價試驗]

經 5 天調治的試料，使用拉力試驗機於 80℃ 溫度下，以 200 mm /分鐘的延伸速度測定 T 型剝離強度。

[常態粘著力評價試驗]

經 5 天調治的試料，使用拉力試驗機於室溫下，以 200 mm /分鐘的延伸速度測定 T 型剝離強度。

[耐水粘著力評價試驗]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

經 5 天調治的試料，於室溫以純水浸漬 2 天。2 天後取出試料將水分輕拭抹乾，立即使用拉力試驗機於室溫下，以 200 mm /分鐘的延伸速度測定 T 型剝離強度。

[實施例 2 及比較例 1 ~ 5]

除使用表 1 所記載的粘著劑配方以外，與實施例 1 同樣，所得的試料的粘著試驗結果彙集如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

表 1

	實施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
粘著劑處方[份]							
CR 乳膠	100	100	100	100	100	100	100
樹脂乳液(1)	50	50	50	50	50	50	50
氧化鋅乳液(2)	1	1	1	1	1	1	1
PELEX SSH(3)	0.4	-	-	-	-	-	-
EMUL D-3-D(4)	-	0.4	-	-	-	-	-
EMUL 10(5)	-	-	-	0.4	-	-	-
NEOPELEX	-	-	-	-	0.4	-	-
NO.25(6)							
PELEX CS(7)	-	-	-	-	-	0.4	-
EMULGEN E-220(8)	-	-	-	-	-	-	0.4
增粘劑 A20L(9)	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
TAKENET WD-730(10)	4	4	4	4	4	4	4
適用期試驗 (11)							
1 小時後	○	○	○	△	○	○	○
3 小時後	○	○	△	X	○	○	○
6 小時後	○	○	X	X	X	△	X
24 小時後	△	△	X	X	X	X	X
粘著力[N/mm]							
常態粘著力	5.0	4.5	4.2	4.3	4.6	4.4	4.3
耐熱粘著力	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	1.9	1.9
耐水粘著力	3.0	2.8	2.7	2.7	2.6	2.9	1.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

- (1) TAMANOL E-100 (固體成分 53%) /日本荒川化學工業株式會社製
- (2) AZ-SW (固體成分 53%) /日本大崎工業株式會社製
- (3) 烷基二苯基醚磺酸二鈉 / 日本花王株式會社製
- (4) 聚環氧乙烷烷基(C10 - C16)醚硫酸鈉 /日本花王株式會社製
- (5) 月桂基硫酸鈉 /日本花王株式會社製
- (6) 十二烷基苯磺酸鈉 /日本花王株式會社製
- (7) 二辛基磺化琥珀酸鈉 /日本花王株式會社製
- (8) 聚環氧乙烷十六烷基醚 /日本花王株式會社製
- (9) ARON A-20L /日本東亞合成株式會社製
- (10) 水分散型聚異氰酸酯 /日本三井武田化學株式會社製
- (11) 適用期試驗評價
- ：僅少許變化、△：粘度增加可使用、X：不能使用

產業上之可利用性

有關本發明的聚氯丁二烯為主劑，以聚異氰酸酯化合物為硬化劑所成的二液型粘著劑，由添加烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷醚硫酸鹽，不會對粘著物性有不良影響，可延長聚氯丁二烯系二液型粘著劑的適用期。

主要元件對照表

雷射光束

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

- 2 透光性基體
- 31 第 1 介電質層
- 4 相變化型記錄層
- 32 第 2 介電質層
- 5 反射層
- 20 支撐基體
- 6 保護層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要 (發明之名稱：延長聚氯丁二烯系二液型水系粘著劑之適用期的方法)

為改良粘著強度或作業性，併用異氰酸酯的二液型水系粘著劑，因適用期短成為實用上的問題案年年不斷。以聚氯丁二烯乳膠為主，聚異酸酯化物為硬化劑所成的二液型水系粘著劑中，由添加烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷烷基醚硫酸鹽，可延長聚氯丁二烯系二液型水系粘著劑的適用期，達到不產生實用上問題的水準。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

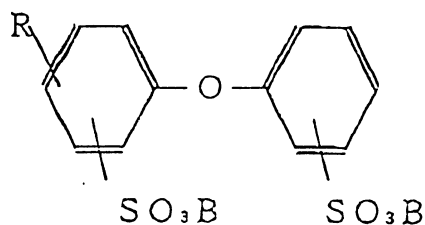
六、申請專利範圍 1

1. 一種適用期的延長方法，其特徵為以聚氯丁二烯乳膠為主劑，以聚異氰酸酯化合物為硬化劑所成的二液型粘著劑，添加烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷醚硫酸鹽者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中添加之烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷醚硫酸鹽，以 100 質量份聚氯丁二烯乳膠（以固體成份換算）時為 5 質量份以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中聚氯丁二烯乳膠中混合聚異氰酸酯化合物前，對聚氯丁二烯乳膠中添加烷基二苯基醚二磺酸鹽及/或聚環氧乙烷醚硫酸鹽。

4. 如申請專利範圍第 1，2 或 3 項之方法，其中烷基二苯基醚二磺酸鹽如下述化學式 1 所示（式中，R 表示烷基，B 表示鹼金屬離子、銨離子等）。



化學式 1

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中烷基二苯基醚二磺酸鹽為十二烷基二苯基醚磺酸的二鈉。

6. 如申請專利範圍第 1 ~ 5 項中任一項之方法，其中聚環氧乙烷烷基醚硫酸鹽如下述化學式 2 所示（式中，R1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

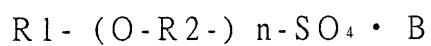
裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

表示烷基，R2 表示烷撐基，B 表示鹼金屬離子、銨離子等)。



化學式 2

7. 如申請專利範圍第 1 ~ 6 項之方法，其中聚氯丁二烯乳膠以玫瑰酸鹽系的乳化劑經乳化而成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

陸、(一)、本案指定代表圖爲：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：化學式 1

