(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09J 163/00
C09J 129/14

(45) 공고일자 2000년02월01일
(11) 등록번호 10-0243810
(24) 등록일자 1999년11월18일

(21) 출원번호 10-1992-0021941
(22) 출원일자 1992년11월21일
(65) 공개번호 특1993-0010152
(43) 공개일자 1993년06월22일

(30) 우선권주장 91-354207 1991년11월22일 일본(JP)
(73) 특허권자 가부시끼가이샤 쓰리본드 가네꼬 사도루
일본 도꾜도 하찌오지시 하자마쪼 1456반지
(72) 발명자 마쯔오사도시
일본국 가나가와껭 사가미하라시 가미미조 1-6-10
우사미이꾸죠
일본국 가나가와껭 쯔꾸이군 쯔꾸이죠 네고야 2915-68
구리하라마꼬도
일본국 도꾜도 아끼시마시 미와자와죠 229-11
나가시마구니히꼬
일본국 도꾜도 마찌다시 오야마죠 651-5
(74) 대리인 이돈상

심사관 : 이하연

(54) 마이크로 캡슐형 접착제

요약

[목적]

보존성, 부착력, 안정성등에 뛰어난 나사등의 풀림방지용 마이크로캡슐형접착제를 제공한다.

[구성]

심제로서 에폭시수지를 쓰며 벽재로서 알데히드계 수지 또는 요소계수지를 써서 이루어지는 마이크로캡슐과 수용성폴리아세탈수지로 이루어지는 바인더와 비휘발성이며 수용성 혹은 수분산성의 아민계 경화제와를 조합한다.

명세서

[발명의 명칭]

마이크로 캡슐형 접착제

[발명의 상세한 설명]

[산업상의 이용분야]

본 발명은 나사, 볼트, 너트등의 나착부재(螺着部材)의 나합면(螺合面)등에 도포하여 풀림방지나 밀착성의 부여를 도모하기 위한 (이하 풀림방지라 칭한다) 마이크로캡슐형접착제에 관한다.

[종래의 기술]

종래, 나사, 볼트, 너트등의 나착부재의 나합면(나삿니)등에 도포하여 풀림방지용 접착제로서는 용매로서 유기용매 또는 물을 사용하여 반응성접착제를 내포한 마이크로캡슐과 바인더로서의 수지로 이루어지는 조성물이, 특공소 45-11051호, 특공소 52-46339호, 특개평 2-308876호, 특개소 53-11883호등에 알려져 있다.

그렇지만, 이것들의 종래 알려진 마이크로캡슐형접착제는, 부착력이 불충분하다든지 보존안정성이 결핍하다든지 환경오염을 초래할 우려가 있는 등의 결점을 볼 수 있다. 예를들면, 바인더로서 아크릴에말존등의 에말존 또는 분산형의 것을 사용하면 경화제에 의해 유화 또는 분산안정성이 방해되고 증점(增粘)하여 도포가 곤란하여 지는 일이 많다. 또한 폴리비닐알콜이나 젤라틴막을 벽막(壁膜)으로 한 것은 물에 의한 팽윤등에 의해 그 성능저하를 막기 어렵다. 또한 반응성접착제로서 아크릴계수지를 사용한 것은 고온시의 접착강도가 열화함과 동시에 내용제성에도 열화한다고 하는 문제가 있다. 또한 종래 많은 마이크로캡슐형접착제는 유기용매를 쓰고 있지만, 이것은 환경오염상 문제가 있음과 동시에, 나사, 볼트, 너트등에의 도포시에 작업자의 건강에 대하여 악영향을 미칠 우려가 있다.

본 발명의 목적은 상기하였던것과 같은 종래기술의 문제점을 해결하는 것에 있다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 나사, 볼트, 너트등의 풀림방지용의 마이크로캡슐형접착제에 있어서, 심제로서 에폭시수지를 사용하고 벽제로서 알데히드계수지 또는 요소계수지를 사용하여지는 마이크로캡슐(A)와 수용성폴리아세탈수지로 이루어지는 바인더(B)와 비휘발성이며 수용성 혹은 수분산성의 아민계경화제(C)로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

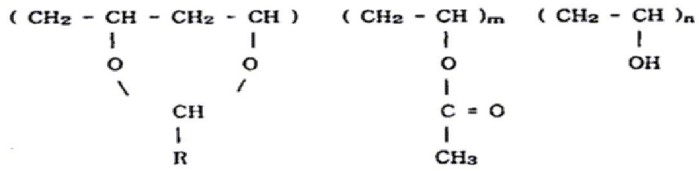
본 발명의 마이크로캡슐의 심제를 구성하는 에폭시수지로서는 분자내에 에폭시기를 갖는 비수용성의 에폭시수지가 적의 쓰인다. 점도가 10만 mPa·S 이하의 캡슐화하기 쉬운 것이 바람직하게 쓰인다. 이와같은 에폭시수지의 예로서는, 비스페놀A와 같은 다가 페놀과 에피클로로히드린, 폴리글리시딜에테르와 에피클로로히드린, 페놀포름알데히드 축합중합체와 에피클로로히드린, 아민페놀과 1, 2-에폭시수지와의 반응생성물을 들 수 있다.

본 발명의 마이크로캡슐의 벽재로서는 알데히드계수지 또는 요소계수지가 쓰인다. 알데히드계수지로서는, 요소-포름알데히드수지, 멜라민포름알데히드수지등이 있고, 요소계 수지로는 폴리우레아, 폴리우레탄등이 있다. 이들 벽막은 물에 대하여 비팽윤성이며, 또한 비수침투성(非水浸透性)이라고 하는 특성을 갖는다.

본 발명에 있어서는 상기한 구성의 마이크로캡슐과 조합하여 수용성폴리아세탈을 쓰는 것을 본질로 한다.

수용성폴리아세탈로서는 폴리초산비닐의 부분가수분해물을 알데히드류로 아세탈화한 것이 바람직하게 쓰이며 그 전형예는 다음 식에 나타낸다.

화학식 2



경화제로서는, 경화시에 에폭시수지를 상온에서 또한 신속히 경화시키는 경화제를 선택할 필요가 있으며 또한 도포가공된 상태로 경화제가 휘발하지 않는 것을 선택해야만하며, 본 발명에서는 비휘발성이며 수용성 혹은 수분산성의 아민계 경화제가 쓰인다.

이와같은 경화제의 예로서는, 이미다졸, 1, 3-비스-4-피페리딜프로판, 1, 6-헥산디아민, 메틸렌디아니린, 치환 알킬렌디아민 및 베르사미드(Versamid 125)(알킬렌디아민과 반응된 2량화 불포화지방산)와 같은 액체 폴리아미드등의 비휘발성의 협의의 아민류, 또한 휘발성액상아민과 산을 반응시킨 비휘발성의 고체 아민염등, 아민아닥츠화합물이나, 수용성의 폴리아미드수지등을 들 수 있다.

본 발명의 마이크로캡슐형접착제의 배합비율은 중량비로 마이크로캡슐10~60부, 바인더 5~35부, 경화제 5~30부, 물 10~80부가 바람직하다.

이리하여 얻어지는 본 발명의 마이크로캡슐형접착제는 도포전의 액상조성물의 상태에 있어서 캡슐의 팽윤이나 그것을 개재시킨 내부의 접착제성분의 경화라고 하는 변질이 억제되고 우수한 보존안정성을 갖는다. 또 그 캡슐과 수용성 폴리아세탈수지 바인더와의 조합에 의해 캡슐이 뛰어난 부착힘을 가져서 효율좋게 나착면에 정착시킬 수 있으며, 또한 그것들과 에폭시수지와 아민계경화제와의 상승작용에 의해 열시(熱時)의 접착강도 및 평상 상태에서의 고강도의 접착력을 부여할 수가 있다. 더욱이 유기용매의 사용을 요하지 않기 때문에 환경오염이나 작업자의 건강에의 악영향의 우려도 없다고 하는 이점도 갖는다.

[실시예]

하기의 표 1 및 3에 나타내는 배합으로 접착제조성물을 처방하여, 볼트(경: M=10㎜)에 도포·풍건(風乾)하여 테스트 피스를 조제하였다.

토크시험: 테스트 피스를 300 kg·f·cm로 죈 후, 3, 5, 10, 24, 48시간 정치(靜置)후, 풀릴 때의 토크를 측정하였다.

보존안정성시험: 처방한 접착제조성물을 40℃에서 30일간의 보존촉진시험을 하였다.

이 접착제조성물을 상기한 토크시험과 같게 하여, 죈 후 24시간 정치하여 풀릴 때의 토크를 측정하였다.

사용한 수용성폴리아세탈은 초산비닐의 부분가수분해물을 알데히드로 부분 아세탈화한 것이다. (표중 R의 숫자는 알킬기의 탄소수를 나타낸다) 결과를 표 2 및 4에 나타낸다.

[표 1]

	실시예	비교예 1	비교예 2	비교예 3
에폭시 캡슐 (벽막 : 요소-포르말린	20	20	20	
에폭시 캡슐 (벽막 : 멜라민)				20
수용성 폴리아세탈 (ℓ=5, m=15, n=80, R=4)	3			3
폴리 비닐 알콜		3		
아크릴 에멀젼			3	
실리카 분말	5	5	5	5
순순한 물	8	8	8	8
1,3 - 디피페리딜프로판	14	14	14	14

(중량부)

[표 2]

항 목	토 크 (kg · f · cm)			
	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
토크 시험				
3시간 후	220	-	-	-
5시간 후	280	-	-	-
10시간 후	350	-	-	-
24시간 후	495	390	-	546
48시간 후	540	385	-	550
저장 안정성시험				
24시간 후	480	370	-	-
비 고		피어 넣을때에 캡슐의 탈락이 많았다	배합시 증점하여, 도포 불가능	3~4시간에서 조성물이 증점했다

[표 3]

	실시예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
에폭시 캡슐 (벽막 : 요소-우레탄)	10	5	6	
에폭시 캡슐 (벽막 : 폴리우레탄)				10
수용성 폴리아세탈 (ℓ=10, m=10, n=80, R=2)	5			
수용성 폴리아세탈 (ℓ=15, m=3, n=82, R=1)		15	1	5
실리카 분말	3			3
순순한 물	25	26	40	25
1,3 - 디피페리딜프로판	7	4		
수용성 아민 (H-23, ACR 사 제품)			3	
수용성 아미드 (H-4121, ACR 사 제품)				7

[표 4]

항 목	토 크 (kg · f · cm)			
	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
토크 시험				
3시간 후	440	215	200	410
5시간 후	450	290	220	460
10시간 후	550	320	220	460
24시간 후	630	320	240	500
48시간 후	600	335	300	600
저장 안정성시험				
24시간 후	640	290	200	600

(57) 청구의 범위

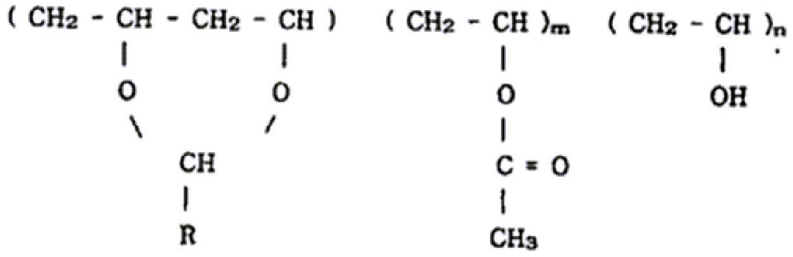
청구항 1

나사, 볼트, 너트등의 풀림방지용의 마이크로캡슐형접착제에 있어서, 심제(芯劑)로서 에폭시수지를 사용하여 벽재로서 알데히드계수지 또는 요소계수지를 사용하여 이루어지는 마이크로캡슐(A)와 수용성폴리아세틸수지로 이루어지는 바인더(B)와 비휘발성이며 수용성 또는 수분산성의 아민계경화제(C)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 풀림방지용 마이크로캡슐형접착제.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 수용성폴리아세탈수지가 식

화학식 1



(식중, l=1~15, m+n=85~99, R은 탄소수 1~4의 알킬기)를 갖는 풀림방지용 마이크로캡슐형접착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 마이크로 캡슐, 결합제, 경화제 및 물의 비율(중량)을 각각 10~60부, 5~35부, 5~30부 및 10~80부임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐형 접착제.