

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4644576号
(P4644576)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 133/02 (2006.01) C O 9 J 133/02
C O 9 J 133/04 (2006.01) C O 9 J 133/04
C O 9 J 133/24 (2006.01) C O 9 J 133/24
C O 9 D 133/02 (2006.01) C O 9 D 133/02
C O 9 D 133/04 (2006.01) C O 9 D 133/04

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-286925 (P2005-286925)
 (22) 出願日 平成17年9月30日 (2005.9.30)
 (65) 公開番号 特開2007-91995 (P2007-91995A)
 (43) 公開日 平成19年4月12日 (2007.4.12)
 審査請求日 平成19年9月28日 (2007.9.28)

(73) 特許権者 000221797
 東邦化学工業株式会社
 東京都中央区明石町6番4号
 (73) 特許権者 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2
 6号
 (72) 発明者 菊池 紀行
 神奈川県横須賀市浦郷町5丁目2931番
 地 東邦化学工業株式会社内
 (72) 発明者 照沼 泰則
 神奈川県横須賀市浦郷町5丁目2931番
 地 東邦化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ脱膜型水系接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸に由来する構成単位、(B) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位、および (C) ダイアセトンアクリルアミドに由来する構成単位を必須的に含有する重合体であって、且つ該重合体中における (C) ダイアセトンアクリルアミド由来する構成単位の含有率が0.5～50質量%、酸価が130以上である重合体を含み、その乾燥皮膜上に該重合体とは異なる接着剤を塗布することによる接合工程を有する金属表面処理に供されることを特徴とするアルカリ脱膜型水系接着剤。

【請求項2】

前記重合体のガラス転移温度が $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする、請求項1に記載のアルカリ脱膜型水系接着剤。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のアルカリ脱膜型水系接着剤を、さらに中和剤を用いて中和していることを特徴とするアルカリ脱膜型水系接着剤。

【請求項4】

金属接着用である請求項1～3のいずれか1項に記載のアルカリ脱膜型水系接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は水系で接着性能を持つ金属用表面処理剤に関する。さらに詳しくは、該表面処理剤を使用して金属表面に形成した皮膜がその他の接着剤の極性の有無に関係なく接着性に優れ、しかもアルカリ脱膜性が良好な金属用表面処理剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、家電、自動車、建材等に使用される鋼板や鋼材には、電気、溶融亜鉛メッキした上に更にクロム処理を施したクロメート鋼板、鋼材が使用されてきた。該クロメート鋼板は発癌性、肝臓不全、皮膚障害などが指摘されている六価クロムを使用しており問題視されてきていることから、近年はこれらを用いないノンクロメート鋼板などに代替されてきている。このようなノンクロメート鋼板の製造に際しては、クロム処理の代わりに無機、有機皮膜処理を施し、耐食性などを向上させる手法が開発され、さらにこれらの応用技術が種々提案されている。特許文献1においては金属鋼板の加工性向上のために有機皮膜処理を施すことを開示しており、特許文献2においては特定の有機樹脂との接着のためプライマーとして有機皮膜処理を用いる技術を開示しており、さらに特許文献3においては自動車製造に用いられる有機系接着剤との接着用に有機皮膜処理を応用する技術の開示がなされている。これらの開示技術が示すように、現在の金属表面処理技術に用いられる有機皮膜は、金属との接着性のみならず、その後の様々な加工に対応できるよう樹脂や接着剤といった有機系化合物との接着性も併せ持つことが要求されてきている。

10

【0003】

このような技術背景のもと、有機皮膜用として用いられてきた樹脂としては、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系等の樹脂が適用されてきていたが、中でも接着剤樹脂との接着性の面において比較的有利なアクリル系樹脂の有機皮膜が多用されている。一方、有機皮膜に接着剤を塗布した時の接着性を向上させるためには、接着剤樹脂と有機皮膜が化学的作用で十分に結びつく必要があるが、該アクリル系樹脂皮膜を用いる場合、接着剤樹脂の有する極性の有無・大小によって接着性が変化してしまうという問題があった。このような問題を解決するため、アクリル酸および／またはメタクリル酸とアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルとの共重合体で酸価が40～100、ガラス転移温度が30℃～60℃であるアクリル系樹脂を用いるアルカリ脱膜可能な金属表面処理技術が開示されている（特許文献4）。アルカリ脱膜が可能になることで、自動車工業等で用いられる電着塗装が容易になるという利点も有している。

20

30

【0004】

しかしながら、さらに金属との接着性およびアルカリ環境下での脱膜性を高めるためには、アクリル系有機皮膜がその分子中に有するカルボキシル基の数を増やし、極性を大きくする（即ち酸価を高める）必要があるが、前記開示技術を応用した場合、酸価を100より高くすると無極性接着剤との接着性が悪化し、加工に支障を来すという問題があった。

【0005】

【特許文献1】特開2003-138385号公報

【特許文献2】特許第3196563号公報

【特許文献3】特許第3343842号公報

【特許文献4】特許第3088948号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、金属表面に皮膜を形成した場合、それらを接着剤樹脂の極性の有無に影響を受けることなく多様な接着剤を用いて接着でき、かつアルカリ脱膜性を有する水系接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、(A) α 、 β -エチレン性不

50

飽和カルボン酸に由来する構成単位、(B) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位、および(C) ダイアセトンアクリルアミドに由来する構成単位を必須的に含有する重合体を含むことを特徴とするアルカリ脱膜型水系接着剤であって、且つ該重合体中における(C) ダイアセトンアクリルアミドに由来する構成単位の含有率が0.5~50質量%であることを特徴とするアルカリ脱膜型水系接着剤が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【発明の効果】

【0008】

本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤を使用することにより、金属表面に皮膜を形成した場合、それらを接着剤樹脂の極性の有無に影響を受けることなく多様な接着剤を用いて接着でき、かつ良好なアルカリ脱膜性を付与することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係わる(A) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸としては特に限定はないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸を挙げることができる。これらの中でも、好ましくはモノカルボン酸、さらに好ましくはメタクリル酸が接着性の点において優れている。これらの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸は1種類を単独で用いることも、あるいは2種類以上を併せて用いることもできる。

20

【0010】

(A) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸に由来する構成単位の量は、金属表面に皮膜を形成した後の脱膜性の観点からみて、重合体を100質量%とした場合、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上で、好ましくは40質量%以下である。

【0011】

本発明に係わる(B) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては特に限定はないが、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどであり、具体的なアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸イソボニル、アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸n-ステアリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸トリメチロールプロパン、アクリル酸1,9-ノナンジオール、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。また、具体的なメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸イソボニル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサジオール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸ヘプタデカフルオロデシルなどが挙げられ、必要に応じて1種類または2種類以上を選択して使用される。

30

40

【0012】

また、(B) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位の、重合体中における量は特に制限は無いが、ダイアセトンアクリルアミドの含有率と接着性とのバランスや、重合体の水溶・非水溶性バランスの面から見て50~70質量%であることが

50

好ましい。

【0013】

本発明に係わる (C) ダイアセトンアクリルアミドに由来する構成単位の、重合体中における好ましい含有率は0.5～50質量%の範囲であるが、さらに好ましくは接着と脱膜のバランスが取れる2.5～20質量%である。0.5質量%以下であると接着能が低下する場合もあり、50質量%以上になると水溶性が低下し脱膜性が低下するので好ましくない。

【0014】

また、本発明に係わる (C) ダイアセトンアクリルアミドは、各種用途等において要求される接着性の大小により、他のアクリルアミド系モノマーをダイアセトンアクリルアミドと併用または単独で使用しても良い。他のアクリルアミド系モノマーとしては アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシアクリルアミド、オレイン酸アミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミドなどを、目的の物性に応じ、1種類または2種類以上を選択して使用される。

【0015】

本発明に係わるアルカリ脱膜性水系接着剤即ち、各種構成単位 (A)、(B)および(C)からなる重合体を含んでなるアルカリ脱膜性水系接着剤において、その重合体の酸価は特に制限はないが、脱膜性の観点からみて100よりも大きく、且つ300以下であることが望ましく、これは、重合体1g中のカルボキシル基量に換算すると、1.79～5.35ミリモル程度に相当する。

【0016】

本発明に係わるアルカリ脱膜性水系接着剤即ち、各種構成単位 (A)、(B)および(C)からなる重合体を含んでなるアルカリ脱膜性水系接着剤において、その重合体のガラス転移度は特に制限は無いが、加工性向上の観点からみて好ましくは-40～100℃、更に好ましくは0～60℃の範囲である。

【0017】

本発明のアルカリ脱膜性水系接着剤の製造法としては特に制限がなく、公知公用の方法を用いることができ、具体的には一時仕込み法、モノマー添加法、モノマーエマルジョン添加法、はん種重合法などの慣用の方法が挙げられる。なお、金属材等の濡れ性などの改良、さらに消泡効果を付与するための有機溶剤を配合することもできる。好ましい有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール類、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールのエチルエーテルもしくはブチルエーテル、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されることはなく、単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。

【0018】

また、本発明の製造においては乳化助剤等として界面活性剤を使用してもよい。その際使用する界面活性剤としてはノニオン、アニオン、カチオンなどの公知公用の界面活性剤を目的に応じて使用することができるが、発明の効果の発現を阻害させない種類と使用量の選択が望ましい。ノニオン活性剤としてポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアarylエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン2エチル-ヘキシルエーテル、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エーテル（合成系）、ナロー型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オクチルドデシル（ゲルベ型）エーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンβ-ナフチルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテル、ポリエチレングリコールモノアルキル脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールジアルキル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステルなどが挙げられるが、安定な重合物を得る目的でノニオン活性剤の他にアニオン活性剤などを併用

しても良い。アニオン活性剤としては、半硬化牛脂脂肪酸石鹼Na塩、ステアリン酸石鹼Na塩、オレイン酸石鹼K塩、ガムロジン系不均化ロジンナトリウム塩、アルケニルコハク酸ジカリウム塩、ドデシル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレンアルキル（C12，C13）エーテル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレンドデシル硫酸エステルアンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩、カチオン活性剤として高級アルキルモノアミン塩、ジアルキルエチルメチルエチル硫酸アンモニウム塩などが挙げられるが、本発明の接着性を損なうことを予防する目的で反応性界面活性剤を使用するのが最も好ましい。反応性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、およびその硫酸エステル塩、スルホコハク酸型、アルケニルポリオキシアルキレンリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸アンモニウムグリシジルエーテル付加物などが挙げられる。さらに、ポリビニルアルコールのような保護コロイドを界面活性剤の代用として使用しても良い。

10

【0019】

また重合開始剤としてはアゾ系のアゾビスイソブチロニトリルおよびその塩酸塩、4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、過硫酸塩として、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0020】

また、上記のような製造法を用いて得られる重合体を中和する場合、用いる中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、また2価の金属としては酸化亜鉛、水酸化カルシウムなどのアルカリが挙げられる。さらにアミン類も用いることができ、トリエチルアミン、N，N-ジメチルブチルアミン、N，N-ジメチルアリルアミン、N-メチルピロリジン、テトラメチルジアミノメタン、トリメチルアミン等、2級アミンとして、N-メチルエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、1級アミンとして、プロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、イソブチルアミン、1，2-ジブチルプロピルアミン、3-ペンチルアミン等があり、モルホリン系としてモルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン系としてピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、アミノエチルピペラジン、アミノアルコール系として、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N-（β-アミノエチル）エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-（β-アミノエチル）イソプロパノールアミン、N，N-ジエチルイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなど、またジアミンではエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、また脂肪族アミンとしてココナットアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミンとそれらのEO付加体などが挙げられる。

20

30

【0021】

重合体を中和する場合、重合体を含有する水系接着剤のpHは、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、また、好ましくは9以下、より好ましくは6以下で中和を行うことが、脱膜性等の観点よりみて好ましい。

40

【0022】

本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤は、その含有する重合体の平均分子量をコントロールすることで脱膜性・潤滑性、さらに加工性の調整を行うことができる。適切な分子量範囲は、数平均分子量で好ましくは10，000以上、より好ましくは12，000以上、さらに好ましくは15，000以上で、好ましくは30，000以下、より好ましくは25，000以下、さらに好ましくは20，000以下である。

【0023】

50

重合体の分子量を大きくするためには開始剤量の減少、重合温度の低下によって可能である。分子量を小さくするためには開始剤量の増加、重合温度を高くすることによって可能であり、さらに連鎖移動剤を使用することによって分子量を制御することができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルアルコール、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、またチオール基を有する化合物としてラウリルメルカプタン、2-メルカプトエチルアルコール、ドデシルメルカプタン、メルカプトコハク酸、メルカプトプロピオン酸n-ブチル、メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸ブチルなどが挙げられる。これら連鎖移動剤は滴下分のモノマーエマルションとあらかじめ混合しておき、これを反応容器中に滴下することが望ましい。

10

【0024】

また、本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤は、用途に応じて本発明の効果を損なわない範囲で種々の添加物を加えて使用することが可能である。例えば、鋼板塗付時の潤滑性向上のためにコロイダルシリカを加えることや、潤滑性や脱膜性の更なる向上のためにワックスやフッ素樹脂またはその水分散体を混合させることが挙げられる。

【0025】

本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤を使用する際には、例えば、(A)、(B)、(C)成分を必須構成単位として含有する重合体、および任意にコロイダルシリカ、ワックス及び／またはフッ素樹脂、さらに本発明の効果を阻害しない範囲でその他の添加剤（例えば革張り防止剤、レベリング剤、消泡剤、浸透剤、乳化剤、造膜助剤、着色顔料、増粘剤）を含む水系接着剤組成物をまず調製し、次いでこれを金属表面に塗布することが推奨される。

20

【0026】

本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤の不揮発分濃度は、好ましくは10～20質量%である。この水系接着剤を鋼板に塗布する方法には特に限定はなく、ロールコーター法、スプレー法、カーテンフローコーター法が挙げられる。水系接着剤を鋼板に塗布した後、公知の方法で乾燥を行うことができる。乾燥温度は、好ましくは80～200℃、より好ましくは100～150℃であり、乾燥時間は好ましくは1～2分である。

【0027】

鋼板への水系接着剤の付着量は、接着性や脱膜性のバランスから、好ましくは0.2～3.0 g/m²、より好ましくは1.0～2.0 g/m²（乾燥後）である。造膜させるにあたり、鋼板の片面のみまたは両面に形成させることができる。本発明の水系接着剤が塗布される鋼板は、めっき処理や化成処理等の公知の表面処理が施されていても良い。鋼板として、例えば冷延鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板等を挙げることができる。

30

【実施例】

【0028】

以下実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。ただし本発明は、これらの実施例によって何ら制限されるものではない。

40

【0029】

実施例1：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド10g、アクリル酸2-エチルヘキシル27.3g、アクリル酸エチル102.7g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルションとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-1を得た。

50

【0030】

実施例2：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド10g、アクリル酸2-エチルヘキシル130.0g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-2を得た。

【0031】

実施例3：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド5g、アクリル酸2-エチルヘキシル56.1g、アクリル酸n-ブチル58.9g、メタクリル酸80gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-3を得た。

【0032】

実施例4：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド10g、メタクリル酸n-ブチル130g、アクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-4を得た。

【0033】

実施例5：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド10g、アクリル酸2-エチルヘキシル27.3g、アクリル酸エチル102.7g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち約10gのトリエチルアミン50%水溶液を徐々にpHが6になるまで滴下し30分間熟成を続け、その後40℃まで冷却し150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-5を得た。

【0034】

実施例6：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド60g、アクリル酸2-エチルヘキシル80g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却し150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-6を得た。

【0035】

実施例7：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの

10

20

30

40

50

4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、ダイアセトンアクリルアミド2g、アクリル酸エチル158g、メタクリル酸40gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却し150メッシュの金網でろ過し、本発明の水系接着剤-7を得た。

【0036】

比較例1：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウムを0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、メタクリル酸n-ブチル74.4g、アクリル酸2-エチルヘキシル65.6g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、水系接着剤-8を得た。

10

【0037】

比較例2：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、アクリル酸エチル140.0g、メタクリル酸60gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、水系接着剤-9を得た。

20

【0038】

比較例3：攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えつけた容量1000mlの4つ口丸底フラスコに400gの水を仕込み、80℃まで昇温させた後、そこへ過硫酸アンモニウム0.4gを水200gに完全に溶解させた開始剤水溶液と、メタクリル酸ブチル190.0g、メタクリル酸10gを200gの水に希釈しさらに反応性界面活性剤ラテムルS-180（花王株式会社製）を15g入れて乳化したモノマーエマルジョンとをそれぞれ滴下ロートを用いて1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間熟成したのち40℃まで冷却してから150メッシュの金網でろ過し、水系接着剤-10を得た。

30

【0039】

比較例4：水系接着剤-11 エチレン-アクリル酸共重合体エマルジョン
HYTEC S-3121 東邦化学工業社製

【0040】

比較例5：水系接着剤-12 スチレン-マレイン酸共重合体水溶液
SMA3000H サートマー社製

40

以下に、製造例および比較例の性状、物性値を表1、表2としてまとめた。なお、Tgは、重合体中の反応性界面活性剤量を見無視して、重合体中の(A)～(C)量(質量分率)、および(A)、(B)または(C)のみからなるホモポリマーのTgを用いて計算した値である。

【0041】

【表 1】

	試料名	メタクリル酸/ アクリル酸 (質量%)	アクリル酸エステル/ メタクリル酸エステル (質量%)	ダイアセトン アクリルアミド (質量%)	Tg (℃)	酸価 (KOHmg/g)
実施例 1	水系接着剤-1	30	60	10	40	200
実施例 2	水系接着剤-2	30	60	10	10	200
実施例 3	水系接着剤-3	40	57.5	2.5	40	266
実施例 4	水系接着剤-4	30	65	5	40	200
実施例 5	水系接着剤-5	30	60	10	40	200
実施例 6	水系接着剤-6	30	40	30	50	200
実施例 7	水系接着剤-7	20	79.0	1.0	20	130
比較例 1	水系接着剤-8	30	70	0	40	200
比較例 2	水系接着剤-9	30	70	0	40	200
比較例 3	水系接着剤-10	10	90	0	30	66
比較例 4	水系接着剤-11	エチレン-アクリル酸共重合体			30	155
比較例 5	水系接着剤-12	スチレン-無水マレイン酸共重合体			90	260

【0042】

【表 2】

	試料名	揮発残分 (%)	粘度(25%、mPa・s、原液)	pH(25%、原液)
実施例1	水系接着剤-1	20	3.9	3.5
実施例2	水系接着剤-2	20	9.5	2.5
実施例3	水系接着剤-3	20	3.7	3.0
実施例4	水系接着剤-4	20	9.5	2.5
実施例5	水系接着剤-5	20	30.0	6.3
実施例6	水系接着剤-6	20	4.5	3.5
実施例7	水系接着剤-7	20	5.0	3.8
比較例1	水系接着剤-8	20	3.9	3.0
比較例2	水系接着剤-9	20	3.4	3.0
比較例3	水系接着剤-10	20	3.4	3.5
比較例4	水系接着剤-11	25	150.0	9.3
比較例5	水系接着剤-12	15	50.0	8.0

【0043】

(評価のための試験板の作製)

(1) 担体として用いる金属板:

ノクロム処理鋼板(25×100mm)を使用。

(2) 水系接着剤の塗工、乾燥条件：

上記の鋼板に20質量%溶液に調整した処理剤をバーコーター#3で塗工し、熱風循環乾燥機を用いて105℃、2分間乾燥させたあと一日静置した。

【0044】

(性能評価)

(1) アルカリ脱膜性評価

1%NaOH水溶液を作製し、500ccのビーカーに500g秤量し40℃の温度で2分間浸漬し、その後水道水で軽く洗い流し脱膜状況を目視した。

評価基準：

- ◎ 完全に脱膜できている
- 大部分において脱膜できている
- △ 部分的に脱膜できている。
- × 脱膜できていない

10

【0045】

(2) 接着性評価

(2-1) 接着剤との接着（合成ブタジエンゴム系接着剤との接着性）

防錆油を1.5/m²の割合で塗布した2枚の水系接着剤樹脂被覆鋼板を、接着領域が25×25mmとなるように、低極性接着剤（合成ブタジエンゴム系接着剤）（乾燥後の接着剤付着量1.0～1.5g/m²）で接着し、170℃で20分加熱硬化させる。その後、接着した2枚の鋼板を室温まで放冷した後、剪断引張試験機においてこれらを、接着面に対して平行方向に50mm/分の引張速度で鋼板が剥離するまで引っ張る。剥離した接着領域（25×25mm）において、界面破壊（接着剤層と樹脂膜との界面の破壊）である領域の面積率を目視で測定し、下記基準で評価した。界面破壊ではない領域は、凝集破壊（接着層自体の破壊）または鋼板上の基材の破壊である。

20

評価基準：

- ◎ 界面破壊領域の面積率<10%
- 10%≤界面破壊領域の面積率<30%
- △ 30%≤界面破壊領域の面積率<50%
- × 50%≤界面破壊領域の面積率

30

(2-2) 接着剤との接着（エポキシ系接着剤との接着性）

防錆油を1.5/m²の割合で塗布した2枚の水系接着剤樹脂被覆鋼板を、接着領域が25×25mmとなるように、高極性接着剤（エポキシ系接着剤）（乾燥後の接着剤付着量1.0～1.5g/m²）で接着し、170℃で20分加熱硬化させる。その後、接着した2枚の鋼板を室温まで放冷した後、剪断引張試験機においてこれらを、接着面に対して平行方向に50mm/分の引張速度で鋼板が剥離するまで引っ張る。剥離した接着領域（25×25mm）において、界面破壊（接着剤層と樹脂膜との界面の破壊）である領域の面積率を目視で測定し、下記基準で評価した。界面破壊ではない領域は、凝集破壊（接着層自体の破壊）または鋼板上の基材の破壊である。

40

評価基準：

- ◎ 界面破壊領域の面積率<10%
- △ 10%≤界面破壊領域の面積率<50%
- × 50%≤界面破壊領域の面積率

【0046】

性能評価結果を表3に示す。

【表 3】

	脱膜性	接着剤との接着性	
		合成ブタジエンゴム系	エポキシ系
実施例 1	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎
実施例 6	○	◎	◎
実施例 7	◎	○	◎
比較例 1	◎	○	△
比較例 2	◎	○	△
比較例 3	△	△	△
比較例 4	△	×	×
比較例 5	○	×	×

10

【 0 0 4 7 】

20

表 3 の結果より、本発明のアルカリ脱膜型水系接着剤が極性の有無にかかわらない接着剤樹脂との良好な接着性、および良好なアルカリ脱膜性を有することは明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 9 D</i>	<i>133/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 133/24
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 5/00 D
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 5/08

(72)発明者 入江 広司
 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2-1 株式会社神戸製鋼所内

(72)発明者 吉田 貴敏
 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2-1 株式会社神戸製鋼所内

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開平 0 5-0 5 9 3 0 9 (J P, A)
 特開 2 0 0 5-1 6 1 5 6 2 (J P, A)
 特許第 3 0 8 8 9 4 8 (J P, B 2)
 特開平 0 3-0 0 8 4 7 6 (J P, A)
 特開 2 0 0 2-1 2 7 3 0 3 (J P, A)
 再公表特許第 2 0 0 3/0 8 3 0 0 0 (J P, A 1)
 特開平 0 9-0 5 9 5 3 9 (J P, A)
 特開平 0 1-0 1 4 2 9 7 (J P, A)
 特開平 1 0-0 8 8 3 6 4 (J P, A)
 特開 2 0 0 0-1 6 9 7 5 3 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>C 0 9 D</i>	<i>1/00- 10/00、</i>
	<i>101/00-201/10</i>
<i>C 0 9 J</i>	<i>1/00- 5/10、</i>
	<i>9/00-201/10</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>1/00- 43/00</i>
<i>B 0 5 D</i>	<i>1/00- 7/26</i>