

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4081983号
(P4081983)

(45) 発行日 平成20年4月30日 (2008. 4. 30)

(24) 登録日 平成20年2月22日 (2008. 2. 22)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 175/04 (2006. 01) C O 9 J 175/04
C O 9 J 129/04 (2006. 01) C O 9 J 129/04
C O 9 J 11/04 (2006. 01) C O 9 J 11/04

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-29525 (P2001-29525)	(73) 特許権者	000004075
(22) 出願日	平成13年2月6日 (2001. 2. 6)		ヤマハ株式会社
(65) 公開番号	特開2002-206082 (P2002-206082A)		静岡県浜松市中区中沢町 1 〇 番 1 号
(43) 公開日	平成14年7月26日 (2002. 7. 26)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2000-77047 (P2000-77047)	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成12年3月17日 (2000. 3. 17)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岩田 立男
(31) 優先権主張番号	特願2000-339640 (P2000-339640)		静岡県浜松市中沢町 1 〇 番 1 号 ヤマハ株
(32) 優先日	平成12年11月7日 (2000. 11. 7)		式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	長島 宏尚
			静岡県浜松市中沢町 1 〇 番 1 号 ヤマハ株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤およびこれを用いた木工製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリメリック M D I (A)、変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン (B)、ポリビニルアルコール水溶液 (C)、充填剤 (D) として鉱物スラグ微粉末、シリカから選ばれる少なくとも 1 種を含み、当量比 A : (B + C) が 1 : (3 0 ~ 1 2 0) であることを特徴とする接着剤。

【請求項 2】

ポリメリック M D I (A)、変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン (B)、ポリビニルアルコール水溶液 (C)、充填剤 (D) として珪殻を含み、当量比 A : (B + C) が 1 : (3 0 ~ 1 2 0) であることを特徴とする接着剤。

【請求項 3】

A : B : C : D の質量比率が 3 0 : (6 0 ~ 1 6 0) : (5 0 ~ 1 6 0) : (1 0 ~ 1 4 0) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接着剤 (ただし、ポリビニルアルコール水溶液 (C) は 1 0 質量 % 濃度とする。)。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の接着剤で部材が接着加工されたことを特徴とする木工製品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は、木材、木質材料などの接着に用いられる接着剤に関し、常温での初期接着発現性が速く、接着後の耐久性に優れ、しかもホルムアルデヒドなどの揮発性有害物質が発生しないようにしたものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

木工用の接着剤としては、従来よりユリア樹脂系、メラミン樹脂系、フェノール樹脂系、レゾルシノール樹脂系、水性高分子イソシアネート系、 α -オレフィン系、酢酸ビニルエマルジョン系などの接着剤が知られている。

しかしながら、これらの木工用の接着剤にあっては、以下のような問題点がある。

ユリア樹脂系、メラミン樹脂系、フェノール樹脂系、レゾルシノール樹脂系接着剤などは、作業中あるいは製品からホルムアルデヒドなどの有害物質が発生する問題がある。水性高分子イソシアネート系接着剤は、比較的高価であり、高粘度で作業性に劣り、初期接着発現性が悪く、発泡性がある。

【 0 0 0 3 】

また、 α -オレフィン系は比較的高価であり、高温での接着強さが劣る。酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤は耐水性、耐熱性に劣る。

このように、これまでの木材用の接着剤は一長一短であり、その要求性能を広い範囲で満足しうるものは少なかった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、揮発性有害物質を発生することなく、常温で初期接着発現性が速く、耐熱性、耐水性が良好で、接着耐久性が良く、作業性にも優れ、発泡性の少ない接着剤を得ることにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

かかる課題は、ポリメリックMDI(A)、変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン(B)、ポリビニルアルコール水溶液(C)、充填剤(D)として鉱物スラグ微粉末、シリカから選ばれる少なくとも1種を含み、当量比A:(B+C)が1:(30~120)である接着剤によって解決される。

また、ポリメリックMDI(A)、変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン(B)、ポリビニルアルコール水溶液(C)、充填剤(D)として珪殻を含み、当量比A:(B+C)が1:(30~120)である接着剤によっても解決される。

A:B:C:Dの質量比率は、30:(60~160):(50~160):(10~140)とすることが好ましい(ただし、ポリビニルアルコール水溶液(C)は10質量%濃度とする)。

また、このような接着剤を用いて接着加工された木工製品は、接着強さ、接着耐久性に優れたものとなる。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の接着剤の主剤となるポリメリックMDI(ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート)(A)としては、イソシアネート基含有率が28~35%程度で、粘度が100~250mPa·s(25℃)程度のものが用いられる。

【 0 0 0 7 】

変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン(B)としては、乳化重合により合成された活性官能基を含む変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン等が用いられ、樹脂分40~65%、粘度1000~12000mPa·s(25℃)のものが好ましく、また可塑剤無添加のものが好ましい。

この変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン(B)は、常温初期接着発現性、耐水性、常態接着力を高めるためのものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

ポリビニルアルコール水溶液 (C) としては、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの 1 0 質量 % 水溶液が用いられ、ケン化度は 8 5 ~ 9 2 モル % が好適である。このものは初期接着発現性および粘度を調整するためのものである。

充填剤 (D) としては、鉄鋼精錬時に産出される廃スラグ、 J I S A 6 2 0 6 (1 9 9 7) に規定する高炉スラグ微粉末、アルミニウム精錬時の廃スラグ (ブラックサンド) 、ニッケル精錬時の廃スラグ (グリーンサンド) などの鉱物スラグ微粉末、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、シリカなどの平均粒径 2 ~ 2 0 μ m の微粉末またはこれらの混合物が用いられるが、本発明では、鉱物スラグ微粉末、シリカから選ばれる少なくとも 1 種を選択する。

10

この充填剤 (D) は、発泡を抑え、粘度の調整の役割を担うものであり、鉱物スラグ微粉末やシリカを用いれば、これに加えて耐熱性が向上する。

また、充填剤 (D) として、繊維植物の粉末、または、穀類・雑穀類の粉末などの有機系材料粉末を使用することも好ましい。有機系材料粉末としては、コーンスターチ、ポテトスターチ、タピオカスターチなどのでんぷん、クルミ粉、小麦粉、椰子粉、米粉、木粉や、動物性の粉末であるニカワ粉およびゼラチン粉などを例示できるが、本発明では米粉を選択する。充填剤 (D) として有機材料粉末を使用すると、この木材用接着剤を使用して得られた木工製品を切削しやすく、切削機械の刃を痛めない。また、これらの有機材料粉末は無機材料粉末よりも作業環境を悪化しにくく、環境管理基準も比較的ゆるやかである。なお、充填剤 (D) として有機材料粉末を使用する場合には、必要に応じて防カビ剤を併用してもよい。

20

【 0 0 0 9 】

また、本発明の接着剤では、上記配合成分以外に初期接着発現性向上の目的で、スチレンブタジエンゴム (S B R) エマルジョン、天然ゴム (N R) エマルジョン、クロロプレンゴム (C R) エマルジョン、アクリルエマルジョン、 E V A エマルジョンなどの粘着剤や、ロジン、水素添加ロジン、クマロン樹脂、テルペン樹脂、エステルガムなどのタッキファイヤーと言われる粘着付与剤を配合することができる。また、シランカップリング剤を配合して、無機成分である充填剤 (D) とその他の有機成分との相互作用を高めることにより、接着剤の接着強さを向上させてもよい。シランカップリング剤は、充填剤 (D) として少なくともシリカを使用する場合に特に効果的であり、シリカの質量に対して、 0 . 0 1 ~ 0 . 4 質量 % の範囲で配合することが好ましい。 0 . 0 1 質量 % 未満では、接着強さが十分に向上せず、一方、 0 . 4 質量 % を越えると、接着剤の粘度が高くなりすぎて、実用性や保存性が低下する場合がある。

30

【 0 0 1 0 】

上記配合成分の当量比 (B + C) / A は好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 で、より好ましくは 4 5 ~ 1 0 0 とされる。本発明での当量比とは、以下のようにして算出される。

ポリメリック M D I (A) の N C O 当量数を、次のように算出する。ポリメリック M D I の質量にその N C O 含有率 (%) を乗じ、これを 1 0 0 に除して N C O 量を求め、 N C O 当量 (4 2) で除して N C O 当量数とする。

一方、変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン (B) およびポリビニルアルコール水溶液 (C) に含まれる水分の総量を同様に求める。 1 分子の水は 2 個の N C O 基と反応するので、水の当量は 1 8 / 2 で 9 となる。水分の総量を水の当量 9 で割ると、 O H 当量数が求められる。

40

このようにして求められた O H 当量数を N C O 当量数で除したものが当量比となる。

この当量比が 3 0 未満では常態接着強さが不足し、初期接着発現性が不足する。また、 1 2 0 を越えると粘度が大きくなりすぎ、発泡性も大きく、耐熱性が落ちる。また、当量比は、さらに好ましくは 4 6 ~ 1 0 0 である。当量比 (B + C) / A を 4 6 ~ 1 0 0 とすることによって、初期接着発現性を 5 0 $\times$ 0 . 1 M P a 以上とすることができる。なお、初期接着発現性とは、圧縮せん断接着強さの値である (J I S K 6 8 5 2 (1 9 9 4)

50

）。

【 0 0 1 1 】

上記配合成分の配合比は、質量比でポリメリックMDI（A）：変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン（B）：ポリビニルアルコール水溶液（C）：充填剤（D）＝30：（60～160）：（50～160）：（10～140）が好ましい。

特に、充填剤（D）として、鉱物スラグ微粉末、シリカから選ばれる少なくとも1種が使用される場合には、これらの配合比は30：（70～160）：（50～160）：（50～140）が好ましく、より好ましくは、30：（100～150）：（50～160）：（80～140）である（ただし、ポリビニルアルコール水溶液（C）は10質量％濃度とする）。配合比を30：（100～150）：（50～160）：（80～140）とすることによって、初期接着発現性を80×0.1MPa以上とすることができる。また、充填剤（D）として、有機系材料粉末が使用される場合には、これらの配合比は30：（60～160）：（60～160）：（10～40）が好ましい。配合比をこのようにすることによって、初期接着発現性を50×0.1MPa以上とすることができる。変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン（B）が60未満では初期接着発現性、耐水性、常態接着強さが不十分となり、160を越えると耐水性、耐熱性が低下する。

10

【 0 0 1 2 】

また、ポリビニルアルコール水溶液（C）10質量％の配合量が50未満では、粘度が高くなり、作業性が低下し、可使用時間が短くなる。160を越えると耐水性、耐熱性が低下する。

20

さらに、充填剤（D）の配合量が10未満では発泡抑制力が十分に得られずに、耐熱性向上効果が得られない。140を越えると粘度が高くなり、作業性が低下する。

【 0 0 1 3 】

本発明の接着剤は、上述の各配合成分を所定量計量し、混合、攪拌することによって得られ、水分を含む水性のペースト状の形態を有するものとなる。この配合品の粘度は1000～60000mPa・s（25℃）、好ましくは1000～45000mPa・s（25℃）とされ、可使用時間は25分以上、好ましくは60分以上となるように配合量比を定めることが好ましい。粘度が1000mPa・s未満であると、接着剤が木材へ多くしみ込み、接着強さが低下する。

この接着剤は、ポリメリックMDI（A）中のイソシアネート基と変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン（B）およびポリビニルアルコール水溶液（C）に含まれる水分及びその他の水酸基とが反応することで硬化し、接着力を発現するものである。

30

【 0 0 1 4 】

このような接着剤にあっては、常温で速やかに接着性が発現し、接着圧縮後短時間で十分な接着強さが得られる。また、混合、攪拌、接着時に発泡が少なく、粘度も適度であり、可使用時間も長いので、作業性が良好となる。さらに、接着強さが高く、耐熱性、耐水性も高く、接着耐久性に富む。

また、ホルムアルデヒドの発生源であるユリア樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、レゾルシノール樹脂などのホルムアルデヒド系縮合重合樹脂が含まれていないので、接着後の製品からホルムアルデヒドなどの揮発性有害物質が発散することがない。

40

そして、この木材用接着剤では「常態」、「耐水60」、「耐熱100」、「初期40分」、粘度などの特性に優れ、特に、成分の当量比A：（B＋C）を1：30～120とすると、後述する具体例からも明らかなように、以下の接着性能を示すものとなる。

「常態」：130×0.1MPa以上

「耐水60」：40×0.1MPa以上

「耐熱100」：90×0.1MPa以上

「初期40分」：50×0.1MPa以上

粘 度 1000～60000mPa・s

【 0 0 1 5 】

なお、「常態」とは、22℃、60RH%で5～10kg/cm²にて2時間圧縮接着後

50

解圧し、72時間以上放置した後そのまま測定したものを示す。

また、「耐水60」とは、圧縮接着後22、60%RHで72時間以上放置した試験片を60の温水に3時間浸せきしたのち取り出し、冷却後室温22で接着強さを測定したものを示す。

また、「耐熱100」とは、圧縮接着後22、60%RHで72時間以上放置した試験片を100のオープン中に24時間放置したものを測定温度100で測定したものを示す。

さらに、「初期40分」とは、22、60RH%で40分圧縮接着後、試験片をただちに測定したものを示す。

【0016】

10

このため、この木材用接着剤は、木材、合板、パーティクルボード、MDF、OSBなどの木質材料の接着に広く使用することができ、特にブナ、ナラ、カバ、カエデ、ウォールナット、マトウ、ナトー、チークなどの比重0.6以上の硬木材の集成接着、楽器等の木工製品の練り矧ぎ接着、化粧貼り、部品組み付けおよび、木材とプラスチック、金属、ガラス、セラミックなどの異種材料との接着にも好適に用いられる。

【0017】

本発明の木工製品は、上述の接着剤によって接着加工された種々の木工製品、例えば楽器、家具、建材などであって、接着部の機械的強度が高く、耐久性に富むものとなる。

【0018】

以下、具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

表1～4に示す配合組成(質量比)の26種の接着剤を調製し、被着材としてカバを使用し、JIS K6852(1994)に準じて接着試験を行った。

なお、試験例10、11、17、18は比較例である。

ポリメリックMDIとして住友バイエルウレタン社製を、ポリビニルアルコール水溶液として10質量%溶液(ユニチカ社製)を使用した。

充填剤には、高炉スラグ微粉末(新日鐵中部エスメント社製、エスメントスーパー6000、平均粒径8 μ m)またはシリカ(シベルコ社製、シベライトM3000、純度99%、平均粒径12 μ m)または珪殻(セーロンファイラー株式会社製セーロンファイバーAタイプ200メッシュ以下)を使用した。

接着条件は、塗布量190～200g/m²、温度22～23、湿度55～60%RH、5～7kg/cm²の圧力で2時間圧縮して接着した。

30

試験は、JIS K6852(1994)の「接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方法」に準拠して実施した。また、接着剤の混合、攪拌後の可使時間、粘度も測定した。

【0019】

【表1】

	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5
(A) ポリメリックMDI	30	30	30	30	30
(B) 変性酢酸ビニルエマルジョン	60	70	100	140	100
(C) PVA 10% 水溶液	50	50	50	50	100
(D) 高炉スラグ微粉末	80	50	120	120	100
SBRエマルジョン	0	0	36	18	0
当量比	36.94	39.41	46.80	56.65	68.96

【 0 0 2 0 】
【 表 2 】

10

20

30

40

	試験例6	試験例7	試験例8	試験例9	試験例10	試験例11
(A) ポリメリックMDI	30	30	30	30	30	30
(B) 変性酢酸ビニルエマルジョン	140	100	150	150	30	200
(C) PVA 10% 水溶液	100	150	140	160	30	180
(D) 高炉スラグ微粉末	80	80	130	130	30	100
SBRエマルジョン	36	18	0	0	0	0
当量比	78.81	91.13	99.01	107.88	20.69	129.06

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

10

20

30

40

	試験例 12	試験例 13	試験例 14	試験例 15	試験例 16	試験例 17	試験例 18
(A) ポリメリックMDI	30	30	30	30	30	30	30
(B) 変性酢酸ビニル エマルジョン	60	100	100	100	150	30	200
(C) PVA 10%水溶液	50	50	100	150	160	30	180
(D) シリカ	80	120	100	80	130	30	100
* シランカップリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
当量比	36.94	46.80	68.96	91.13	107.88	20.69	129.06

* 表中、シランカップリング剤の量はシリカに対するものである。

【 0 0 2 2 】

【 表 4 】

10

20

30

40

	試験例 19	試験例 20	試験例 21	試験例 22	試験例 23	試験例 24	試験例 25	試験例 26
(A) ポリメリックMDI	30	30	30	30	30	30	30	30
(B) 変性酢酸ビニル エマルジョン	84	78	64	100	156	145	101	126
(C)PVA 10%水溶液	67	93	113	100	85	100	155	155
(D) 粉 穀	12	26	22	20	18	33	25	25
当量比	50.32	60.40	65.80	68.96	76.11	80.08	93.25	99.44

【 0 0 2 3 】

試験結果を表 5 ～ 7 に示す。

【 0 0 2 4 】

【 表 5 】

10

20

30

40

		基礎接着性能				作業性	
		圧縮せん断接着強さ (×0.1MPa)		初期40分		粘度	可使用時間
		常態	耐水60℃	耐熱100℃	初期40分	mPa・s(25℃)	分(25℃)
基準値	130以上	139	40以上	90以上	50以上	60,000以下	25以上
	1	139	52	127	50	58,000	60
	2	148	67	155	56	31,000	60
	3	148	48	113	82	48,000	60
	4	147	43	105	86	45,000	60
	5	157	53	124	93	25,500	60
	6	145	46	108	88	18,500	60
	7	141	42	102	85	12,000	60
	8	158	43	128	99	39,000	60
	9	148	43	98	74	35,000	60
	10	74	84	136	16	21,500	60
試験例	11	152	28	88	76	66,000	60
	レゾルシノール	172	103	131	0	1,500	30
	ユリア	143	86	127	0	3,000	30
	水性高分子 イソシアネート	169	86	99	38	30,000	60
		α-オレフィン	158	32	65	45,000	90

【 0 0 2 5 】

【 表 6 】

10

20

30

40

		基礎接着性能				作業性	
		圧縮せん断接着強さ(×0.1MPa)				粘度	可使時間
		常態	耐水60℃	耐熱100℃	初期40分	mPa・s(25℃)	分(25℃)
基準値	12	130以上	40以上	90以上	50以上	60,000以下	25以上
試験例	13	135	56	137	50	54,000	60
	14	144	50	111	81	46,000	60
	15	146	55	135	93	20,000	60
	16	139	41	104	86	11,000	60
	17	148	42	121	78	33,000	60
	18	78	75	139	17	17,500	60
		152	23	74	81	63,000	60

【 0 0 2 6 】

【 表 7 】

10

20

30

40

		基礎接着性能				作業性	
		圧縮せん断接着強さ(×0.1MPa)		初期40分	粘度 mPa・s(25℃)	可使時間 分(25℃)	
		常態	耐水60℃	耐熱100℃			
基準値	130以上	130以上	40以上	90以上	50以上	60,000以下	25以上
	19	131	57	93	52	6,000	60
	20	134	45	99	52	11,500	60
	21	136	68	115	51	40,000	60
	22	146	44	92	66	21,500	60
	23	143	49	91	54	12,000	60
	24	161	43	94	57	32,500	60
	25	132	45	91	55	18,750	60
試験例	26	135	45	107	54	30,000	60

【0027】

表5～7において、「耐水60℃」、「耐熱100℃」、「初期40分」、「常態」とは上述したとおりである。また、「可使時間」とは、接着性能基準値を満足する混合、攪拌後の最長経過時間である。

【0028】

表5には、対比のため、従来の木材用接着剤4種による測定結果をあわせて示してある。表5～7から、試験例のなかでも、試験例4、5、6、13、14、15、22の接着剤が優れた性能を発揮することがわかる。

【 0 0 2 9 】

上述の試験例 3 の接着剤を用い、集成材を作製した。幅 1 0 0 mm、長さ 6 0 0 mm、厚さ 2 5 mm のブナ材を用意し、1 接着層あたり接着剤を $200 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 塗布し、8 枚重ね、1 . 5 M P a で室温 2 2 、湿度 6 0 % R H、2 時間圧縮し、7 日間放置した。この集成材について、冷熱試験 (- 2 0 、1 6 時間 ~ + 5 0 、8 時間のヒートサイクルを 1 0 回繰り返す)、耐湿耐乾試験 (3 5 、9 5 % R H、2 日間 ~ 3 5 、2 0 % R H、5 日間のサイクルを 2 回繰り返す) を行ったが、接着層の接着はがれはなく、接着耐久性の良好な集成材が得られた。

【 0 0 3 0 】

【 発明の効果 】

10

以上説明したように、本発明の木材用接着剤にあっては、ホルムアルデヒドなどの揮発性有害物質の発生がなく、常温での初期接着発現性にすぐれ、発泡が抑えられて作業性が良く、常態接着強さ、耐熱性、耐水性、接着耐久性に優れたものが得られる。

このため、ブナ、ナラ、カバ、カエデ、ウォールナット、マトワ、ナトー、チークなどの比重 0 . 6 以上の硬木材の接着加工を始め、一般の木材、合板、パーティクルボード、M D F、O S B などの木質材料の接着加工に広く用いることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 尾形 知秀
静岡県浜松市中沢町１０番１号 ヤマハ株式会社内
- (72)発明者 鈴木 一成
静岡県浜松市中沢町１０番１号 ヤマハ株式会社内
- (72)発明者 中島 好治
静岡県浜松市中沢町１０番１号 ヤマハ株式会社内

審査官 菅原 洋平

- (56)参考文献 特開平０８－２６９４２６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０２５３２９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８１３９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６３８８５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１６０１２６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１０７００６（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 1/00-201/10