

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-158975

(P2018-158975A)

(43) 公開日 平成30年10月11日(2018.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 111/00 (2006.01)	C09J 111/00	4J037
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	
C09C 1/02 (2006.01)	C09C 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-56006 (P2017-56006)
 (22) 出願日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(71) 出願人 000162489
 協和化学工業株式会社
 香川県高松市屋島西町305番地
 (72) 発明者 佐藤 孝俊
 香川県坂出市林田町4285 協和化学工業
 株式会社内
 (72) 発明者 宮田 茂男
 香川県坂出市林田町4285 協和化学工業
 株式会社内
 Fターム(参考) 4J037 AA09 CB09 CB21 DD05 FF21
 4J040 CA141 EB022 HA156 HB19 KA23

(54) 【発明の名称】 クロロブレンゴム系接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】クロロブレンゴム系接着剤の有機溶剤には、毒性が低く、且つ沸点が低く乾燥の早いアセトンやメチルエチルケトン等の溶剤が検討されてきたが、これらの極性溶剤中では酸化マグネシウムとアルキルフェノール樹脂のキレート反応が進まないために、所定の耐熱強度付与ができない問題があった。

【解決手段】親水性である酸化マグネシウムの表面を有機物で親油化処理することにより、極性有機溶剤中においても酸化マグネシウムとアルキルフェノール樹脂とのキレート反応を生じさせる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族有機カルボン酸、芳香族有機スルホン酸および脂肪酸から選択される少なくとも1種で表面処理された酸化マグネシウムを含有するクロロプレングム系接着剤組成物。

【請求項 2】

酸化マグネシウム 100 質量部に対する表面処理量が 0.1 ~ 1.5 質量部であることを特徴とする請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

【請求項 3】

酸化マグネシウムが、レーザー回折法によって測定した平均二次粒子径が 40 ~ 1000 nm であり、かつ BET 比表面積が 10 ~ 300 m²/g であることを特徴とする請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

10

【請求項 4】

酸化マグネシウムの表面処理剤が、安息香酸、オレイン酸およびオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

【請求項 5】

有機溶剤としてアセトンおよびメチルエチルケトンの少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

【請求項 6】

アルキルフェノール樹脂 100 質量部に対して表面処理された酸化マグネシウムを 0.1 ~ 2.0 質量部含有する請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

20

【請求項 7】

アルキルフェノール樹脂と未反応の酸化マグネシウムの割合が 55% 以下である請求項 1 記載のクロロプレングム系接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粒子表面を親油化表面処理した酸化マグネシウムを含有するクロロプレングム系接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、親油化表面処理した酸化マグネシウム、アルキルフェノール樹脂、クロロプレン及び有機溶剤を含有するクロロプレン系接着剤組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

クロロプレングム系接着剤には、一般的に接着強度や粘着保持時間を向上させるためにアルキルフェノール樹脂が配合されている。

また、酸化マグネシウムとアルキルフェノール樹脂は、有機溶剤中で予めキレート反応させておくことにより、クロロプレングム系接着剤に優れた耐熱強度を付与できる事が知られている。(例えば特許文献1)

【0003】

現在クロロプレングム系接着剤の有機溶剤には、その簡便性から主にトルエンが使用される事が多い。しかしトルエンは毒性が高く、且つ沸点が高く乾燥に時間を要するという問題点がある。したがって、トルエンに代わる毒性が低く、且つ沸点が低く乾燥の早いアセトンやメチルエチルケトン等の溶剤が検討されてきた。

40

しかしながら酸化マグネシウムとアルキルフェノール樹脂は、トルエンやキシレン等の無極性溶媒中ではキレート反応が進むが、アセトンやメチルエチルケトンといった極性溶剤中ではキレート反応が進まないために、所定の耐熱強度付与ができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 187507

50

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】接着大百科 (HANDBOOK OF ADHESIVES) (1993) (第206頁; 第15章), 朝倉書店刊

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

クロロプレングム系接着剤において、アセトン、メチルエチルケトン等の極性溶剤中でもアルキルフェノール樹脂とキレート反応する酸化マグネシウムを開発することで、速乾性で耐熱性の高いクロロプレングム系接着剤を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は親水性である酸化マグネシウムの表面を有機物で親油化処理することにより、極性有機溶剤中においても酸化マグネシウムとアルキルフェノール樹脂とのキレート反応を生じさせる。

【発明の効果】

【0008】

アルキルフェノール樹脂とキレート反応することなく接着剤中に残存した酸化マグネシウムは、異物となるため接着剤の接着強度や耐熱性を低下させると考えられる。本発明のクロロプレングム系接着剤組成物はアルキルフェノール樹脂と表面処理した酸化マグネシウムがキレートを形成するため、接着剤の耐熱性を向上させることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に用いる表面処理前の酸化マグネシウムに特別の制約はないが、好ましい平均二次粒子径は40~1000nmであり、より好ましくは45~600nmであり、さらに好ましくは50~500nmである。平均二次粒子径が大きくなるほど、酸化マグネシウムと樹脂との反応性は低下するとともに、接着面の平滑性が低下し、接着強度も低下する傾向になる。逆に平均二次粒子径が40nmより小さいと溶剤内で凝集しやすくなり、フェノール樹脂との反応性が低下する。

30

【0010】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に用いる酸化マグネシウムのBET比表面積は10~300m²/gであり、好ましくは20~250m²/gであり、より好ましくは30~200m²/gである。BET比表面積が10m²/g未満の場合、活性が低すぎるため樹脂との反応性が悪く、反応に時間を要する。またBET比表面積が300m²/gより大きい場合、活性が高い為に酸化マグネシウムの表面が水和し、反応性が低下することが懸念される。

【0011】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に用いる酸化マグネシウムは、芳香族有機カルボン酸、芳香族有機スルホン酸および脂肪酸から選択される少なくとも1種で表面処理したものである。

40

芳香族有機カルボン酸としては安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸、またはそれらのアルカリ金属塩類等が挙げられ、好ましくは安息香酸、サリチル酸であり、さらに好ましくは経済性の観点より安息香酸である。

芳香族有機スルホン酸としてはフルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはそれらのアルカリ金属塩類等が挙げられる。脂肪酸としては、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、バクセン酸、リノール酸、(9, 12, 15)-リノレン酸、(6, 9, 12)-リノレン酸、エレオステアリン酸、アラギン酸、ミード酸、アラキドン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リシノール酸等の脂肪酸または脂肪酸塩が挙げられ、好ましくはオレイン酸である。

50

【0012】

表面処理量は酸化マグネシウム100質量部に対し0.1~15質量部であり、好ましくは0.2~10質量部、より好ましくは0.5~5質量部である。表面処理量が15質量部より多い場合、および0.1質量部より少ない場合は溶剤中でのアルキルフェノール樹脂との反応性が低下する。

【0013】

表面処理方法は従来公知の乾式法、湿式法のどちらでも表面処理することができる。乾式方法としては、例えば酸化マグネシウム粉末をヘンシェルミキサー内に入れ、攪拌下で表面処理剤を加熱又は溶媒に溶解又は分散させて、液状、エマルジョン状に加え、処理できる。湿式法としては非水系の溶剤に表面処理剤を溶解させ、攪拌化に酸化マグネシウム粉末を添加した後、非水系溶剤を乾燥等によって除去する事により処理できる。非水系の溶剤にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン等が考えられる。

10

【0014】

一般的にクロロプレングム系接着剤組成物に用いる有機溶剤は、クロロレン重合体の溶解性を考慮して異なる極性をもつ有機溶剤を混合したものをを用いる。クロロレン重合体の溶解性は非特許文献1の214頁及び215頁(図15.6)に詳しい。

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物においては、極性溶剤を用いた場合でもアルキルフェノール樹脂と酸化マグネシウムとのキレート反応を生じさせる。

20

【0015】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に用いる極性溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、オクチルアセテート、ブチルプロピオネート、テトラヒドロフラン、クロロベンゼン、イソオクタン、ジエチルエーテルおよびN,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくは沸点が低く乾燥の早く、且つ毒性の低いアセトンおよびメチルエチルケトンであり、より好ましくはアセトンである。

【0016】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に用いる無極性溶剤としては、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、工業用ガソリン、クロロホルム、四塩化炭素、およびヘキサン等が挙げられ、好ましくはトルエン、ヘキサンであり、より好ましくは沸点が低く乾燥の早いヘキサンである。

30

【0017】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物に配合する表面処理された酸化マグネシウムの配合量はアルキルフェノール樹脂100質量部に対して1~20質量部、好ましくは2~15質量部、さらに好ましくは5~15質量部である。1質量部以下であるとアルキルフェノールと酸化マグネシウムのキレート反応が不十分であり、反応物の軟化点が低くなり接着剤の耐熱性が低くなることが懸念される。逆に20質量部以上であるとキレート反応することなく接着剤組成物中に残存する酸化マグネシウムが多くなり接着剤組成物の接着強度を低下させる恐れがある。

40

【0018】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物は、配合した酸化マグネシウムの質量に対するアルキルフェノール樹脂と未反応の酸化マグネシウムの質量の割合が55%以下であり、好ましくは45%以下であり、さらに好ましくは35%以下である。55%より高いと接着剤組成物の耐熱性がほとんど改善されない。

【0019】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。実施例において、各物性は以下の方法で評価した。

【0020】

50

(平均二次粒子径)

0.2重量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液70mLを100mLのガラスビーカーに採り、これに乾燥後の試料粉末を0.7g入れ、3分間の超音波処理を行った。この水溶液について、レーザー回折散乱式粒度分布装置(商品名 MT3000 日機装社製)を使用して、平均二次粒子径を測定した。

【0021】

(BET比表面積)

比表面積の測定装置(NOVA2000、ユアサイオニクス製)を使用して、ガス吸着法により乾燥後のサンプルのBET比表面積を測定した。

【0022】

(未反応の酸化マグネシウムの割合)

まず、有機溶剤300質量部にアルキルフェノール樹脂100質量部を密封容器内にて攪拌溶解させた後、密封容器を開け表面処理した酸化マグネシウムを攪拌下に10質量部加え、再度密封し24時間攪拌して反応させた。

次に反応後の懸濁液を濾別し、キレート反応せずに残った固体を105℃で4時間乾燥させた後、950℃で2時間焼成し、その重量を測定した。得られた値を未反応の酸化マグネシウムの質量とし、次式によって未反応の酸化マグネシウムの割合を求めた。

未反応の酸化マグネシウムの割合(%) = (未反応の酸化マグネシウムの質量) / (配合した酸化マグネシウムの質量) × 100

【0023】

(接着剤組成物の耐熱性)

キレート反応させた後の濾液を、ステンレス容器に移し105℃で1日乾燥させて粉末を得た。得られた粉末は融点測定器(商品名:ATM-01 アズワン株式会社)を用いて軟化点を測定した。軟化点は目視で確認し、粉末が融解してくる温度とした。

【0024】

(クロロプレンの溶解性)

溶剤5.0gを量りとり20mLの密封容器に入れ、ここにクロロプレングム(商品名:A-90 デンカ株式会社製)0.5gを投入し、容器の蓋を閉めた後、恒温振とう水槽(トーマス科学株式会社製)で振とうスピードの目盛りを70とし、40℃で72時間振とうした。得られた試料を目視にて観察し、クロロプレンが全て溶解したものを○、一部またはすべてが溶解しなかったものを×として評価した。

【実施例1】

【0025】

(酸化マグネシウムの表面処理)

エタノール300質量部(試薬一級)に平均二次粒子径が0.25μmで、BET法比表面積が150m²/gの酸化マグネシウム10質量部を反応槽に投入して攪拌懸濁した後、40質量部のエタノールに0.3質量部の安息香酸(試薬特級)を溶解させたものを攪拌下に滴下し、表面処理を行った。このあと105℃で4時間乾燥し、粉碎後、篩過した。

(キレート化反応)

最後にアセトン150質量部(試薬一級)とノルマルヘキサン150質量部(試薬一級)にアルキルフェノール100質量部(商品名:タマノル526 荒川化学社製)を密封容器内にて攪拌溶解させた後、密封容器を開け表面処理した酸化マグネシウムを攪拌下に10質量部加え、再度密封し24時間攪拌して反応させた。

【実施例2】

【0026】

実施例1にて使用した安息香酸を0.5質量部に変更した以外は実施例1と同様に試験を行った。

【実施例3】

【0027】

実施例1にて使用した安息香酸を1.0質量部に変更した以外は実施例1と同様に試験を

10

20

30

40

50

行った。

【実施例 4】

【0028】

実施例 2 にて使用した安息香酸をオレイン酸に変更した以外は実施例 2 と同様に試験を行った。

【実施例 5】

【0029】

実施例 2 にて使用した安息香酸をオクチル酸に変更した以外は実施例 2 と同様に試験を行った。

【実施例 6】

【0030】

実施例 2 にて使用した酸化マグネシウムを、市販品酸化マグネシウム(商品名：キョーワマグ MF - 150 協和化学工業製) 平均二次粒子径が $0.74 \mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $131 \text{m}^2/\text{g}$ に変更した以外は実施例 2 と同様に試験を行った。

【0031】

(比較例 1)

実施例 1 にて使用した酸化マグネシウムを、安息香酸で表面処理を施さなかった以外は実施例 1 と同様に試験を行った。

【0032】

(比較例 2)

実施例 6 にて使用した酸化マグネシウムを、安息香酸で表面処理を施さなかった以外は実施例 6 と同様に試験を行った。

【0033】

(比較例 3)

実施例 1 にて使用した酸化マグネシウムを、安息香酸で表面処理を施さず、且つキレート化反応に使用したアセトン 150 質量部とノルマルヘキサン 150 質量部の混合溶液をアセトン 300 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。

【0034】

(比較例 4)

実施例 6 にて使用した酸化マグネシウムを、安息香酸で表面処理を施さず、且つキレート化反応に使用したアセトン 150 質量部とノルマルヘキサン 150 質量部の混合溶液をアセトン 300 質量部に変更した以外は実施例 6 と同様に試験を行った。

【0035】

【表 1 - 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
MgO	平均二次粒子径(μm)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.74	
	添加量(質量部)	10	10	10	10	10	10	
	表面処理剤	安息香酸(%)	3	5	10	-	-	5
		オレイン酸(%)	-	-	-	5	-	-
オクチル酸(%)		-	-	-	-	5	-	
溶剤	アセトン(質量部)	150	150	150	150	150	150	
	ノルマルヘキサン(質量部)	150	150	150	150	150	150	
溶剤に対するクロロプレンの溶解性		○	○	○	○	○	○	
未反応MgOの割合(%)		40	20	35	55	50	45	
軟化点($^{\circ}\text{C}$)		250<	250<	250<	170	180	200	

【0036】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
MgO	平均二次粒子径(μm)	0.25	0.74	0.25	0.74	
	添加量(質量部)	10	10	10	10	
	表面処理剤	安息香酸(%)	-	-	-	-
		オレイン酸(%)	-	-	-	-
オクチル酸(%)		-	-	-	-	
溶剤	アセトン(質量部)	150	150	300	300	
	ノルマルヘキサン(質量部)	150	150	0	0	
溶剤に対するクロロプレンの溶解性		○	○	×	×	
未反応MgOの割合(%)		72	60	78	79	
軟化点(°C)		130	160	125	125	

10

【0037】

本発明のクロロプレングム系接着剤組成物は、有機溶剤としてアセトン等の極性溶剤を用いた場合においてもアルキルフェノール樹脂と酸化マグネシウムのキレート反応性が優れている(表1-1、表1-2)。したがって、本発明によれば接着剤組成物の乾燥時間を短縮し、且つ接着強度の耐熱性向上につながるフェノール樹脂の軟化温度を上げることができる。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 9 C 3/08 (2006.01)

F I

C 0 9 C 3/08

テーマコード(参考)