

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3562386号  
(P3562386)

(45) 発行日 平成16年9月8日(2004.9.8)

(24) 登録日 平成16年6月11日(2004.6.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C 0 9 J 1 6 3 / 0 0

C 0 9 J 1 6 3 / 0 0

C 0 9 J 1 6 3 / 0 2

C 0 9 J 1 6 3 / 0 2

請求項の数 3 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-149390  (22) 出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)  (65) 公開番号 特開2000-336333(P2000-336333A)  (43) 公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)  審査請求日 平成14年5月9日(2002.5.9)</p>	<p>(73) 特許権者 000132404  株式会社スリーボンド  東京都八王子市狭間町1456番地  (72) 発明者 井上 学  東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内    審査官 橋本 栄和</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ系2液型接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下のA剤及びB剤とからなる軟質ポリ塩化ビニル用エポキシ系2液型接着剤。

A剤 : a 粘度50Pa・s以下のウレタン変性エポキシ樹脂100重量部と、

b ビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂から選択される1種以上の液状エポキシ樹脂20~80重量部と、

c 平均粒径1μm以下のアクリルゴム微粒子2重量部以上とを主成分とする組成物。

B剤 : ポリアミドアミン

【請求項2】

アクリルゴム微粒子は、ビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂から  
10  
選択される1種以上の液状エポキシ樹脂と予め混合されている請求項1に記載のエポキシ  
系2液型接着剤。

【請求項3】

ポリアミドアミンが、重合脂肪酸とポリエチレンアミンから合成されるポリアミノアミド  
である請求項1に記載のエポキシ系2液型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、2液硬化型エポキシ樹脂に関し、特にポリ塩化ビニル樹脂の接着に適したエ  
ポキシ樹脂接着剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリ塩化ビニル樹脂は、低温度で燃焼するとダイオキシンを発生する熱可塑性のプラスチックであるが、近年ではその規制も厳しくなりリサイクルを行う企業も増加している。また、ポリ塩化ビニル樹脂コンパウンド業界は大きな成長はないものの、塩化ビニル樹脂は生活の様々な場面で利用されており、着実に業績を上げていることも確かである。

## 【0003】

従来のポリ塩化ビニル樹脂用接着剤の代表的な物としては、ポリ塩化ビニルやゴムを溶剤に溶解した一液の溶剤揮散型接着剤や、溶剤を主に用いてポリ塩化ビニルを溶解接着するものがある。

10

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

一般にこれら「塩ビ用」または「塩化ビニール用」として市販されているが、これらの接着剤は確実な接着が難しいという問題があった。その理由として、1 . 溶剤を含有しているためオープンタイムを必要で、オープンタイム前では接着面に溶剤が閉じこめられてしまう恐れがあり、オープンタイム後では粘着力が失われ接着しない。2 . 広面積の接着を行う際に、塗布中に溶剤が揮散してしまい均一な厚みで接着ができなかったり、貼り直しができないためにしわや気泡が閉じこめられてしまう。3 . ポリ塩化ビニル樹脂が薄膜（シート）の場合、溶剤によりポリ塩化ビニル樹脂を侵してしまい、接着が不可能になる。4 . 耐水性が悪く、長期的に安定した粘着力がない、5 . 硬化後の肉や

20

## 【0005】

また、特に軟質ポリ塩化ビニル樹脂の場合、確実な接着を行った場合でも粘着力は低く、機械的な応力（せん断、剥離方向）に耐えるものではなかった。さらに、溶剤を含有するために長期的な保存安定性も乏しく、環境衛生上にも問題があった。

## 【0006】

このため、このような溶剤型の接着剤にかわる反応型の接着剤を用いてポリ塩化ビニル樹脂を接着する試みもあるが、未だに接着性能を満足するものは開発されていない。

## 【0007】

そこで、本発明の目的は、1 . 無溶剤でオープンタイムの設定が不必要、2 . 広面積を均一厚に貼り合わせることができ、貼り直しが可能、3 . ポリ塩化ビニル樹脂を侵さない、4 . 耐水性に優れる、5 . 充填やシールが可能なポリ塩化ビニル樹脂（特に軟質）を確実に接着する接着剤を提供することにある。

30

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

この発明では、以下の成分からなる軟質ポリ塩化ビニル用エポキシ系2液型接着剤により、上記課題を解決することができた。

A剤 : a 粘度50 Pa・s以下のウレタン変性エポキシ樹脂100重量部と、  
b ビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂から選択される1種以上の液状エポキシ樹脂20～80重量部と、  
c 平均粒径1 μm以下のアクリルゴム微粒子2重量部以上とを主成分とする組成物。

40

B剤 : ポリアミドアミン

## 【0009】

この発明によれば、1 . 従来の溶剤型接着剤とは異なり無溶剤となり、2 . 可使用時間はB剤のポリアミドアミンに依存するので、オープンタイムを設定する必要がなく硬化時間前に貼り合わせればよく、3 . 硬化まで液状なので貼り合わせや万が一気泡を閉じこめてしまった場合でもローラーなどの使用により気泡を追い出すことができ、かつ被着体を侵さず、4 . エポキシ樹脂なので硬化後は耐水性に優れ、5 . 収縮が少なく充填とシールを同時に行えるなど、問題点をすべて解決できる。

## 【0010】

50

この発明に使用するA剤のウレタン変性エポキシ樹脂は、分子鎖中にウレタン結合を有するエポキシ樹脂であればよく、その種類等について限定は特でない。但し、粘度に関しては塗布性、密着性の点から50 Pa・s以下が望ましい。このウレタン変性エポキシ樹脂の具体例は、たとえば商品名：EPU-11、EPU-15、EPU-16A、EPU-16B（ともに旭電化工業社製）などがあげられる。

#### 【0011】

この発明に使用できるビスフェノールA型液状エポキシ樹脂は、従来から公知のエポキシ樹脂が使用可能であり、液状のものであれば特に限定はない。たとえば、エピコート828、エピコート827（油化シェルエポキシ社製）、EP-4100、EP-4300（旭電化工業社製）、EPICLON840、EPOCLON850（大日本インキ化学社製）などがあげられるが必要に応じてアルキルモノグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテルなどの反応性希釈剤やDBP、DOPなどの非反応性希釈剤を添加しても良い。また、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂もビスフェノールA型と同様で従来から公知のものが使用できる。たとえば、エピコート807、エピコート806（油化シェルエポキシ社製）、EP-4901、EP-4930（旭電化工業社製）、EPICLON830、EPICLON835（大日本インキ化学社製）などがあげられる。

10

#### 【0012】

この発明に用いるアクリルゴム微粒子は、メチルメタアクリレートとグリシジルメタアクリレートの共重合体からなる微粒子、例えばF340、F345（日本ゼオン社製）、もしくはコア部がポリブチルアクリレート、シェル部が主にポリメチルメタアクリレートからなるコアシェルアクリル微粒子、例えばF351（日本ゼオン社製）があげられる。これらアクリルゴム微粒子は1種以上用いられる。その粒径は1μm以下、好ましくは0.1~0.5μmが望ましい。アクリルゴム微粒子の添加量は、前記ビスフェノールA型もしくはF型の液状エポキシ樹脂の合計量100重量部に対して10重量部以上（重量比で10%以上）添加して使用される。また、その上限については液状エポキシ樹脂の粘度やアクリルゴム微粒子の粒径により異なるが概ね40重量部程度であり、好ましくは20~30重量部である。10重量部未満ではその効果ははっきりせず、多量に加えると増粘してしまい塗布性等に問題が生じる。

20

#### 【0013】

アクリルゴム微粒子の添加方法は、上記ビスフェノールA型または、F型エポキシ樹脂の1種以上もしくは前記ウレタン変性エポキシ樹脂もしくはこれら混合物に添加しても良く、添加の順序に限定はないが、好ましくは前記ビスフェノールA型または、F型エポキシ樹脂の1種以上の液状エポキシ樹脂に予め分散させたものが適当である。このアクリルゴム微粒子の粒径は、1μmを越えると接着層が厚くなり硬化が不均一になる可能性があり好ましくない。

30

#### 【0014】

これら、ウレタン変性エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂との配合割合は、前者100重量部に対して後者20~80重量部（好ましくは30~60重量部）添加し、ビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部に対してアクリルゴム微粒子を10重量部以上添加してA剤を得るが、ビスフェノール型エポキシ樹脂20重量部未満では、硬化物の凝集力が弱く、密着性はあるが接着層が容易に崩壊してしまうことがあり、80重量部を越えると凝集力は向上するものの、密着性が低下し界面での剥離を生じやすくなる。

40

#### 【0015】

また、この発明のA剤は、さらに粘度等の性状調整のために充填剤、たとえば炭酸カルシウム、タルクなどを添加してもよい。その他にも消泡剤、カップリング剤、着色剤等の添加剤も必要に応じて添加できる。

#### 【0016】

この発明のB剤におけるポリアミドアミンは、重合脂肪酸とポリエチレンアミンから合成されるポリアミノアミドであり粘度、可使用時間及び活性水素当量を作業条件に合わせて考慮すれば種類等については特に限定はない。また、B剤にはA剤と同様に充填剤、非反応

50

性希釈剤や促進剤（例えば3級アミン）、消泡剤、カップリング剤、着色剤などの添加剤を必要に応じて添加することもできる。

【0017】

前記したA剤とB剤の配合は、可能であれば等容量もしくは等質量にするのが作業上望ましい。また、A剤に対してB剤を当量より若干過剰に配合した方が接着強度（密着性と凝集力のバランス）が良くなるの傾向があるので、効果を発揮させるために考慮する必要がある。

【0018】

【発明の実施の形態】

【実施例】

以下実施例を用いてこの発明を詳細に説明する。表1に示す配合割合にてこの発明の2液型接着剤を製造した。この2液型接着剤のA剤及びB剤を混合し、軟質ポリ塩化ビニル樹脂に対する接着強さを測定した。

【0019】

【表1】

配 合		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
A 剤	EPU-11	70	60	70	70	50	100		30
	EPR-1309							70	
	エピコート828								70
	BPA-328	30							
	BPF-307		40	30	30	50		30	
計		100	100	100	100	100	100	100	100
B 剤	サンマイド315	60	50	19	60	60	60	60	50
	サンマイド328A	22	29	60	19	19	19	19	17
	K-54		3	3	3	3	3	3	3
計		82	82	82	82	82	82	82	
配合比 A剤/B剤		容量 1/1	容量 1/1	容量 1/1	容量 1/1	容量 1/1	容量 1/1	容量 1/1	質量 100/70

【0020】

表中の各記号は次のとおりである。

EPU-11：旭電化工業社製ウレタン変性エポキシ樹脂

エポキシ当量：305、粘度20Pa・s

EPR-1309：旭電化工業社製ゴム変性エポキシ樹脂

エポキシ当量：300、粘度35Pa・s

エピコート828：油化シェルエポキシ社製汎用ビスA型エポキシ樹脂

エポキシ当量：190、粘度13Pa・s

BPA-328：日本触媒社製アクリルゴム微粒子20phr分散ビスA型エポキシ樹脂

エポキシ当量：230、粘度60Pa・s

BPF-307：日本触媒社製アクリルゴム微粒子20phr分散ビスF型エポキシ樹脂

エポキシ当量：210、粘度13Pa・s

サンマイド315：三和化学工業社製ポリアミドアミン

活性水素当量：125、粘度10Pa・s

サンマイド328A：三和化学工業社製ポリアミドアミン

活性水素当量；100、粘度15Pa・s

K-54：B.T.Rジャパン社製三級アミン

【0021】

1. 引張せん断接着強さ

25×100×2mm厚の軟質ポリ塩化ビニル樹脂をラップ長10mmになるように

上表の接着剤で貼り合わせ、25×3日後に測定した。

10

20

30

40

50

軟質ポリ塩化ビニル樹脂の表面はメタノール脱脂、引張速度 100 mm/min。

2. 剥離強さ (180°)

25 × 150 × 1 mm 厚の軟質ポリ塩化ビニル樹脂を上表の接着剤で貼り合わせ、25 × 3 日後に測定した。

軟質ポリ塩化ビニル樹脂の表面はメタノール脱脂、剥離速度 50 mm/min。

【0022】

上記2項目の接着強さ、破壊状況を観察した。なお、参考のために塩化ビニル用接着剤(溶剤揮散タイプ)の結果も記述する。その結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	塩化ビニル 系接着剤
引張せん断 接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	23	23	23	23	10	17	12	6	8
	材破	材破	材破	材破	界面	凝集	界面	界面	凝集
剥離強さ (kgf/25mm)	6	7	7	7	3	4	4	0	3
	凝集	凝集	凝集	凝集	界面	凝集	界面	界面	凝集

【0024】

この結果、実施例1～4は良好な結果であった。比較例1はアクリルゴム微粒子分散エポキシ樹脂を過剰に添加しているために密着性が悪く、界面剥離となり強度がでなかった。比較例2はウレタン変性エポキシ樹脂のみでアクリルゴム微粒子分散エポキシ樹脂を添加しなかったために凝集力が弱く強度がでなかった。比較例3はウレタン変性の代わりにゴム変性エポキシ樹脂を用いたが、硬化物が固くなり密着性が発揮されず界面剥離したため強度がでなかった。比較例4はアクリルゴム微粒子分散エポキシ樹脂の代わりにビスA型液状エポキシ樹脂を添加したため、硬化物が固く、剥離に関しては全く強度がでなかった。ポリ塩化ビニル系接着剤はある程度の強度は発揮するものの、本発明の実施例とは比較にならなかった。

【0025】

また、実施例1～4と塩化ビニル系接着剤の引張せん断試験片を40℃温水に7日間浸せきした後同様の試験を行ったが、実施例1～4はほとんど接着強さに変化はなかったが、塩化ビニル系接着剤は接着強度が50%ダウンした。

【0026】

【発明の効果】

以上、説明したように本発明の接着剤はポリ塩化ビニル樹脂に対して優れた接着性を有するものであり、その工業的価値は極めて大きい。この接着剤を用いれば、1. 従来の溶剤型接着剤とは異なり無溶剤となり、2. 可使用時間はB剤のポリアミドに依存するので、オープンタイムを設定する必要がなく硬化時間前に貼り合わせればよく、3. 硬化まで液状なので貼り合わせや万が一気泡を閉じこめてしまった場合でもローラーなどの使用により気泡を追い出すことができ、被着体を侵さない、4. エポキシ樹脂なので硬化後は耐水性に優れる、5. 収縮が少なく充填とシールを同時に行えるなど、これまでの問題点をすべて解決できるので極めて有用である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭49-104930(JP,A)  
特開昭49-057042(JP,A)  
特開平08-100162(JP,A)  
特開平07-224144(JP,A)  
特開昭59-193918(JP,A)  
特開平06-157715(JP,A)  
特開2000-169820(JP,A)  
特開昭51-150545(JP,A)  
特開平01-146980(JP,A)  
特開平08-059960(JP,A)  
特開昭63-039975(JP,A)  
特開平04-331279(JP,A)  
特開昭59-113023(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C09J 4/00 -201/10