

ラテックス型ポリクロロプレン接着剤の接着強度 におよぼす水溶性イソシアナート化合物の影響

蔵 本 憲 一
中 沢 秀 昭

Effect of Water-Soluble Isocyanates on Bond Strength of Polychloroprene Latex Adhesives

Kenichi KURAMOTO
Hideaki NAKAZAWA

Because of the increasing industrial importance of low toxic, non-solvent type adhesives, much recent attention has been focussed on the latex-based adhesives. As part of our program in search for new latex adhesives, the crosslinking effect of water-soluble isocyanates on the properties of polychloroprene latex was investigated.

Polychloroprene latex adhesives blended with water-soluble isocyanates showed remarkable improvement on the thermal and water resistance and provided potentials to be used as such alone or in combination with other polymer emulsions and ingredients.

1. ま え が き

従来より、溶剤型ポリクロロプレン系接着剤は、最も優れた工業用接着剤として認められている。ところが、溶剤型接着剤には、有機溶剤が溶媒として多量に使用されており、大気環境衛生上また労働安全衛生上から有害であるため、公的規制が強化されている。

このために、各方面において、ラテックス型接着剤の開発が試みられている。溶剤型からラテックス型へおきかえていくためには、ラテックス型ポリクロロプレン接着剤においては、初期接着力（コンタクト性）、耐水性、耐熱性、金属に対する接着性などの諸問題を解決していくことが必要であると考えられる。

今までの文献の中にも、クロロプレンラテックスあるいは他の重合体エマルジョンについて、種々の試みがなされている。例えば、カルボキシル基を含む合成エマルジョンに多価金属の酸化物、水酸化物、酢酸塩を混合して常温で架橋する方法¹⁾、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、レゾルシン・ホルマリン縮合樹脂などの水溶性樹脂による架橋²⁾³⁾、エポキシ樹脂、ケトン樹脂、

ロジンエステル樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂などの水性分散液をブレンドする方法⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾、イソシアナート化合物を疎水性の溶媒に溶解したものをブレンドする方法⁸⁾⁹⁾、官能基の反応による自己架橋についての綜説¹⁰⁾、イオン反応による架橋についての綜説¹¹⁾¹²⁾、最近におけるエマルジョン・ラテックスの問題点¹³⁾、などがある。しかしながら、上記の諸問題が十分解決されているとはいえない。イソシアナート化合物溶液の添加については、有機溶剤を使用することには変わりなく、均一な分散が難しい、あるいは可使時間が非常に短いという欠点などもある。

本研究においては、ポリクロロプレンラテックスに水溶性イソシアナート化合物を添加することにより、耐水性、耐熱性および初期接着力などを改良することを試みた。

その結果、水溶性イソシアナート化合物が、ラテックス型ポリクロロプレン接着剤の耐水・耐熱強度の向上に有効で、しかも一液型で使用できることを確認し、単純配合からさらに他の重合体エマルジョンとのブレンド、配合剤の組み合わせによって、その効果をさらに向上さ

せることの可能性を見出したので、以下報告する。

2. 実 験

[1] 試 料

(1) 被 着 体

帆布9号およびブナ材(2.5 cm×10 cm×1.0 cm)

(2) イソシアナート化合物

Synthappret 4694 (水溶性イソシアナート化合物), 固形分50%, バイエル社

コロネートL (酢酸エチル溶液), 固形分75%, 日本ポリウレタンKK

架橋剤AD (溶液タイプ), 固形分50%
光洋化工KK

(3) 重合体エマルジョン

スカイプレンラテックス#402 (クロロプレン)アニオンタイプ, pH=11~12, 固形分53.6~60%, 東洋曹達工業KK

プライマルAC-34 (アクリル酸エステル), pH=9.0~10.5, 固形分46%, 日本アクリルKK

ソクテックス (天然ゴム), pH=10.5, 固形分60%
スミカフレックス #400 (エチレン酸ビ), pH=5.0~6.5, 固形分55~57%, 住友化学KK

ローデックス0668 (カルボキシル化SBR), pH=8.3, 固形分50%, 日本合成ゴムKK

(4) 増粘剤, その他

プライマルASE-60 (アクリル酸エステル), pH=3.5, 固形分28%, 日本アクリルKK

デモールN (アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ-ホルマリン縮合物), 淡黄色粉末, 花王アトラスKK

[2] 接着方法

(1) 帆布/帆布の接着

ラテックスをハケで、1回両面塗布し、80±2°Cの熱風乾燥器で10分間乾燥し、室温に取り出して15分間冷却する。この操作をくり返し、3回目を温度23±1°C、湿度55±5%RHの恒温室で塗布し、最適オープンタイムではり合わせ、重さ約5 kgのローラーで片面を1回プレス、放置して乾燥させる。1日後、巾25.4 mmのストリップ状に切断し、測定に供した。

(2) ブナ/ブナの接着

ラテックスをハケで、1in²の面積に1回両面塗布する。最適オープンタイムではり合わせ、クランプを用いて軽く締めつけた後、恒温室に放置乾燥させる。クランプは1日後取りはずし、測定に供した。

[3] 試験方法

常態強度: 接着7日後のT型はく離強度および引張せん断強度

耐水強度: 接着7日後のサンプルを30±1°Cの水に24時間浸漬後のT型はく離強度および引張せん断強度

耐熱強度: 接着7日後、70°C 雰囲気中でのT型はく離強度および引張せん断強度

[4] 強度の測定

オートグラフ引張試験機IS-5000 (島津製作所製)を使用し、ASTM D1876-69, D906-64に準じて、それぞれT型はく離強度、引張せん断強度を求めた。クロスヘッド・スピードは、それぞれ200 mm/分、50 mm/分である。測定は恒温室23±1°C, 55±5%RHにておこなった。

3. 実験結果および考察

[1] 引張せん断強度におけるイソシアナート化合物添加による効果

(1) イソシアナート化合物

Table 1 Effect of addition of various isocyanates to polychloroprene latex

Adhesives	Tensile shear strength (kg/in ²)		
	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. Skyprene latex # 402	94	25	23
b. #402 / Synthappret 4694	112	108	70
c. #402 / Colonate L	148	106	62
d. #402 / Cross linking agent AD	225	107	130

Open time : 3~5 minutes

Table 1 に、各種イソシアナート化合物添加による効果について示した。接着剤は、スカイプレンラテックス#402 (固形分60%)100部に、イソシアナート化合物10部 (水溶液又は溶液状態で) 添加し、調整した。(b) Synthappret 4694を使用した時、接着30分後に、80°C, 10分間加熱処理をおこなった。

Table 1 より、明らかに、イソシアナート化合物((b), (c), (d)ともに)を添加することによって、耐水強度および耐熱強度は大幅に改良されるということがわかる。

一般に、クロロプレンの付加重合によって、ポリクロロプレンが生成する時、1,4-, 1,2-, 3,4-重合の構造

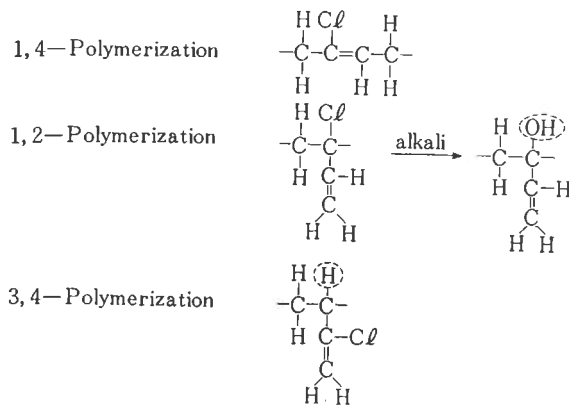


Fig. 1 Structural formula of polychloroprene
1,4-polymerization; 1,2-polymerization;
3,4-polymerization

様式が存在すると述べられている¹⁴⁾¹⁵⁾。

K. Hoehne¹⁴⁾ によって報告されているように—
Fig. 1, 1,2—重合では、アルカリ水溶液中で容易に水酸
基が生じ、3,4—重合では、アリルの位置にある水素原
子は自由に動きやすく、この水酸基または水素がイソシ
アナート基と反応する。

このような架橋反応によって、架橋密度が増加し、ま
たポリクロロプレンと被着体の木材繊維間の一次結合が
生じ、常態強度、耐水強度および耐熱強度が向上したも
のと思われる。

(b) Synthappret 4694 は、水溶性イソシアナート化
合物であるため分散が容易であり、ラテックスに混合後
のポットライフが長く、一液型接着剤として使用でき
るのが特徴である。(c), (d)は溶液タイプであるため、均一

Table 2 Dependence of Synthappret 4694
on tensile shear strength

Synthappret 4694 (parts by weight)	Tensile shear strength (kg/in ²)			
	after 24 hours	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
0	72	188	19	20
0.5	83	190	16	24
1	86	200	33	24
3	108	217	87	47
5	105	208	127	71
10	112	—	108	70
20	101	—	42	76

Open time : 5minutes

な分散が難しく、ポットライフは非常に短かく、使用に
際しては困難がともなった。

(2) 水溶性イソシアナート化合物

Table 2 には、引張せん断強度における Synthappret
4694の添加量依存性について示した。接着後における加
熱処理はおこなわなかった。

Table 2 より、Synthappret 4694 を添加することに
よって、室温放置だけでも常態強度、耐水強度および耐
熱強度は向上することが明らかである。添加量 0~20
部の範囲において、常態強度および耐熱強度は添加量と
ともに増加する傾向にあり、耐水強度は添加量 5 部
において、ピークが存在するように思われる。添加量 5 部
においては、常態強度は 208 kg/in² となり、耐水強度、
耐熱強度はそれぞれ、スカイプレンラテックス 402 単
独と比較して、6 倍、3 倍に、即ち 127 kg/in², 71kg/
in² になった。

市販のラテックス型ポリクロロプレン接着剤の引張せん
断試験による常態強度は、接着剤：A、メラミン化粧
板/合板の接着¹⁶⁾において 136 kg/in², 接着剤：B、ツ
ガ/ツガの接着¹⁷⁾において 160~170 kg/in² なる値が述
べられている。耐水強度、耐熱強度¹⁸⁾については、著者
らが得た強度より少し低いように思われる。

水溶性イソシアナート化合物の最適添加量の決定につ
いては、他の試験結果とも合わせて考慮する必要がある
と思われる。

予備実験段階のデータ¹⁸⁾ではあるが、スカイプレン
ラテックス 402~Synthappret 4694 系ラテックスによ
る流延フィルムの引張試験結果では、500%伸びにおい
て、Modulus が高くなるのは添加量(固形換算)が 3
部以上の場合であった。

〔2〕T型はく離強度における Synthappret 4694 の 添加量依存性

Table 3 には、T型はく離強度における Synthap-
pret 4694 の添加量依存性について示した。加熱処理後
の常態強度については、接着後 1 カ月を経過したサン
プルを 80°C, 90 分間加熱処理をおこなった。耐水強度、耐
熱強度は、加熱処理されたサンプルについて測定した。
接着剤は、スカイプレンラテックス 402, 固形分 53.6
%, 100 部に Synthappret 4694 (水溶性イソシアナート
化合物)を水溶液の状態です定量添加した。

Table 3 より、Synthappret 4694 の添加量が多い時
に、常態強度(24 時間後、7 日後、1 カ月後)および耐
水強度は低下した。接着 7 日後および 1 カ月後のサン
プルにおいては、添加量が多い程、接着剤層に粘着性が残
っていた。また、添加量が多い時、常態強度は低くなっ

Table 3 Dependence of Synthappret 4694 on T peel strength

Synthappret 4694 (parts by weight)	T peel strength (kg/in)					
	after 24 hours	after 7 days	after 30 days	after aging at 80°C for 90 minutes	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
0	12.9	24.8	24.3	18.2	22.7	3.5
0.5	12.0	21.1	19.5	17.7	17.4	3.6
1	4.1	7.7	8.7	10.5	3.8	5.4
3	4.3	10.1	12.9	19.9	1.5	5.9
5	1.0	2.5	5.0	20.5	0.9	5.7

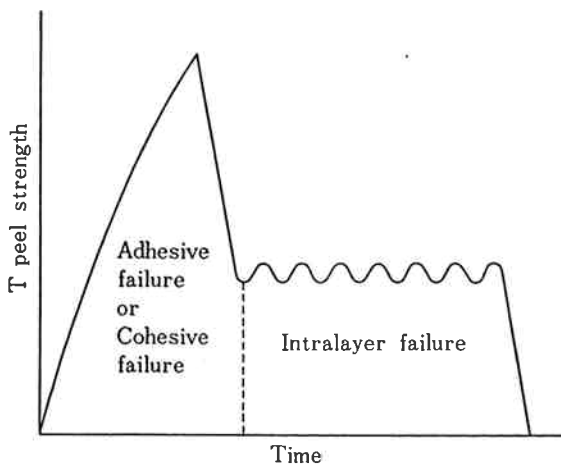


Fig. 2 Chart on T peel test

たが、接着時に、接着剤が流動した部分については高い強度が得られた。Fig. 2 におけるピークを示す。このピーク値は強度の評価には加えなかった。

接着1カ月後のサンプルを加熱処理することにより、データのバラツキはあるが、常態強度は高くなる傾向にあるということがわかる。添加量が0部るとき凝集破

壊、1部るとき層間破壊、3部るとき凝集破壊、5部るとき凝集破壊50%、一見、界面破壊50%が見られた。

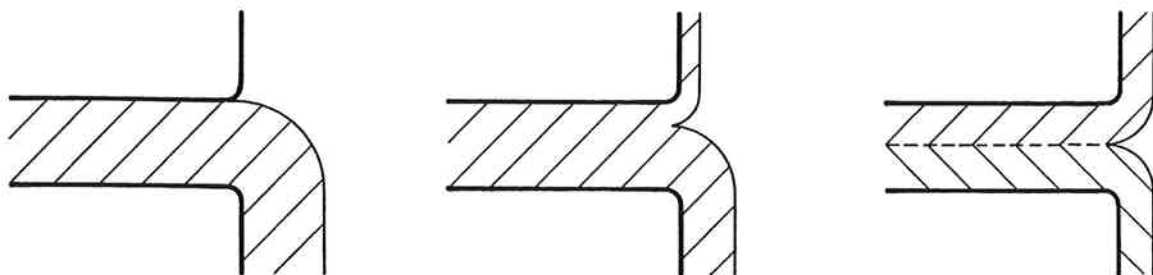
耐熱強度は、Synthappret 4694 1~5部添加することにより、3.5 kg/2.5cm から5.5~6.0 kg/2.5cm に向上した。

耐水試験では、層間破壊が見られた。層間破壊については、Fig. 3 の(c)に示した。

層間破壊は凝集破壊の1種であるが、Synthappret 4694 を添加しない時に見られる凝集破壊とは明らかに異なるため、特に、今回定義したものである。この層間破壊を避けたいかぎり、耐水強度の向上や再現性の良いデータは得られないと思われる。

Brown¹⁹⁾によれば、皮膜形成は、まず、ラテックスの水が蒸発して系が濃縮されて、粒子相互間に強い毛細管が働いて粒子が互いに接近する。そして粒子は毛細管圧によって変形し、架橋剤は凝集粒子に包含される。その時、粒子中の官能基と架橋剤とがかなり均一に混合する。次に、ポリマーの相互拡散が進み、架橋反応が起こる。

また、粒子融着理論の最も確からしい融着機構につい



(a) Interface failure or Adhesive failure

(b) Cohesive failure

(c) Intralayer failure

Fig. 3 Formula in failure

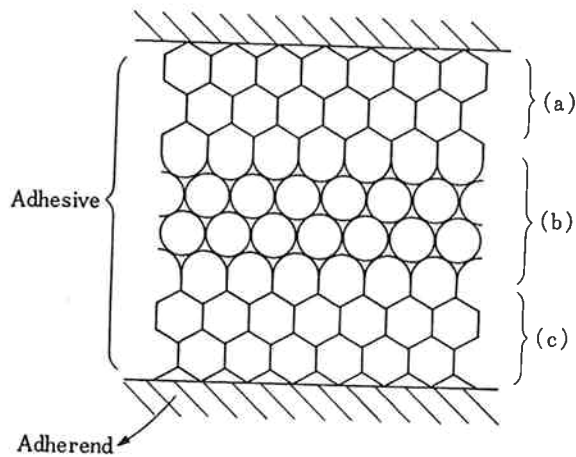


Fig. 4 Model of adhesive layer

ては、室井の著書²⁰⁾がある。

Fig. 4には、接着剤層のモデルを示した。先に述べた層間破壊は、Fig. 4の(b)層において生じたものと思われる。ラテックスの皮膜形成時に、粒子の融着が均一に進むための接着条件を検討する必要があると思われる。

[3] T型はく離試験における接着条件の検討

(1) 加熱乾燥による接着

Table 4 Effect of aging on T peel strength

Aging condition	T peel strength (kg/in)	
	after 24 hours	after 7 days
40°C, 30 minutes	0.7	4.0
60°C, 30 minutes	1.2	5.2
80°C, 30 minutes	1.5	5.2
100°C, 30 minutes	1.7	4.4
120°C, 30 minutes	2.6	4.4

Open time : 5 minutes

Table 4には、層間破壊が生じるのは残存水分の影響であると仮定し、水分を早く除き、またイソシアナート基による架橋を有効にするために、接着直後に加熱乾燥した場合の結果を示したものである。24時間後常態強度は、初期接着力を調べるために測定したものである。接着剤は、スカイプレックス#402(固形分53.6%)100部にSynthappret 4694を水溶液の状態で3部添加し、調整した。

40°C~120°C, 30分間、加熱乾燥接着をおこなったが、常態強度において、その効果は見られなかった。耐水強度、耐熱強度の測定はおこなわなかった。

接着剤塗布直後の加熱乾燥については効果がなかったが、Table 3における加熱処理については、その効果が見られるので、最適加熱条件の検討も必要と思われる。

(2) オープンタイム

Table 5には、オープンタイムによる影響について示した。

オープンタイム0~3分の範囲で、見かけ上界面破壊又

Table 5 Effect of open time on T peel strength

Open time (min)	T peel strength (kg/in)	
	after 24 hours	after 7 days
0	14.4	19.9
1	14.4	20.7
3	18.1	20.5
5	4.2	7.6
10	4.4	6.0
20	1.7	3.7
30	2.7	5.2

Table 6 Effect of one coating on T peel strength

Adhesives	T peel strength (kg/in)			
	after 24 hours	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. Skyprene latex #402	16.3	17.8	14.2	3.4
b. #402/Synthappret 4694	16.9	17.0	11.0	3.4
c. #402/Primal ASE-60	16.8	17.2	11.1	2.8
d. #402/Synthappret4694/ASE-60	13.2	13.6	10.8	1.7

は凝集破壊となり、5～30分の範囲では層間破壊となった。従来の3回塗布法においては、Synthappret 4694を添加した時、オープンタイムは0～3分が適当であると思われる。

しかし、その後の実験においては、オープンタイムが0～3分においても層間破壊が見られた。

(3) 1回塗布法による接着

Table 6 には、1回両面塗布によって接着した時の試験結果を示した。接着剤は、スカイプレラテックス #402 (固形分53.6%) 100部をプライマル A S E-60, 2部 (水溶液の状態) で増粘し、Synthappret 4694, 3部を添加し、調整した。

Table 6 における(a)スカイプレラテックス #402 単独の常態強度は、従来の3回塗布法に比較して20～30%程度低くなった。これは、3回塗布法に比較して、均一な接着剤層が形成されなかったためと思われる。

しかしながら、Table 3～5 において見られた層間破壊はなく、常態強度は、凝集破壊および見かけ上界面破壊 (帆布の表面には、塗布された接着剤が多く残存しているのが観察されたが、帆布表面が露出し、繊維間から接着剤が引き抜かれ、切断された様子が見られるので、“見かけ上界面破壊”とした) となり、耐水試験においては、すべて見かけ上界面破壊、耐熱試験ではすべて凝集破壊であった。

耐水強度、耐熱強度は、(b), (c), (d)が(a)より低くなった。(b), (d)については、Synthappret 4694による架橋反応が十分に進行しなかったためと思われる。

(4) 1回塗布法における各種イソシアナート化合物添加による効果

Table 7 には、1回塗布法における各種イソシアナート化合物添加による効果について示した。接着剤は、スカイプレラテックス #402, 100部をプライマル A S E-60, 2部にて増粘し、各種イソシアナート化合物を3部添加し、調整した。

耐水強度は、(a)～(d)はほぼ同程度の強度と思われる。耐熱強度については、(b)～(d)は(a)スカイプレラテックス #402 単独より低くなった。

Table 6 における耐熱強度および Table 7 の(b)耐熱強度における低下は、増粘剤添加の影響によるものと思われる。またエマルジョンおよびラテックスの増粘に関しては、松本らの綜説²¹⁾がある。

(5) 3回塗布法における各種イソシアナート化合物添加による効果

Table 8 Effect of isocyanates in three coats method on T peel strength

Adhesives	T peel strength (kg/in)		
	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. Skyprene latex # 402	19.0	14.6	2.5
b. #402/Synthappret 4694	21.2	11.5	6.1
c. #402/Colonate L	28.8	19.5	3.8
d. #402/Cross linking agent AD	10.5	6.0	3.0

Table 8 には、3回塗布法における各種イソシアナート化合物添加による効果について示した。

常態強度においては、(c)コロネート L を添加した時、非常に高い強度が得られた。耐水強度においては、やはり(c)は高い強度が得られている。(b) Synthappret 4694 を添加した場合、強度の減少が大きく見られた。これは、接着剤層における残存水分の影響か、あるいはイソシアナート基をブロックしている酸性亜硫酸ソーダー $\text{NaHSO}_3^{2)}$ に起因しているのかもしれない。また、接着不良の個所が多く見られたが、凝集破壊であった。

耐熱強度においては、イソシアナート化合物を添加し

Table 7 Effect of isocyanates in one coat method on T peel strength

Adhesives	T peel strength (kg/in)			
	after 24 hours	ater 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. Skyprene latex # 402	16.3	17.8	14.2	3.4
b. #402/Synthappret 4694	13.2	13.6	10.8	1.7
c. #402/Colonate L	17.7	21.3	13.0	2.4
d. #402/Cross linking agent AD	8.9	14.3	10.0	3.0

Table 9 Effect of addition of Synthappret 4694 to carboxyl SBR

Aging condition	Sythappret 4694 (parts by weight)	T peel strength (kg/in)			Tensile shear strength (kg/in ²)		
		after 7days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C	after 7days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
Not	0	0.4	0	1.1	167	0	45
	0.5	4.6	0.3	3.1	—	—	—
	1	4.8	0.8	3.8	177	19	53
	3	6.1	1.5	3.7	171	24	54
	5	3.9	5.5	4.1	157	11	63
80°C, 30 minutes	0	4.1	0.8	3.4	113	0	60
	0.5	6.3	3.3	4.4	—	—	—
	1	7.9	3.4	5.3	123	54	95
	3	6.4	3.9	5.9	146	24	78
	5	4.4	5.7	5.3	123	31	74

Open time : 5 minutes

た時、(a)より向上するということがわかった。

〔4〕ポリクロロブレンラテックス、他の重合体エマルジョンおよび Synthappret 4694 三成分系による接着

水溶性イソシアナート化合物によるポリクロロブレンラテックス接着剤の耐水性と耐熱性の改良においては、引張せん断試験に顕著な効果が見られたが、はく離試験では、データーのバラツキがあり、その効果を確認できなかった。

ここでは、架橋反応をより有効にするために、ポリクロロブレンラテックスよりも多くの活性水素を有する他の重合体エマルジョンを、さらに、スカイブレンラテックス中 402 にブレンドした。

(1) カルボキシル化 SBR~Synthappret 4694 系による接着

三成分系による接着の予備実験として、カルボキシル化 SBR を使用して、Synthappret 4694 添加による効果の確認をおこなった。その結果を Table 9 に示した。

接着剤は、カルボキシル化 SBR (ローデックス 0668)、100 部 (固形換算) に Synthappret 4694 を所定量 (固形換算) 添加し、調整した。また、加熱処理は接着 3~5 日後のサンプルを熱風乾燥器にて、80°C、30 分間おこなった。

Table 9 より、加熱処理なしについては、Synthappret 4694 を添加することによって、T型はく離試験の常態強度、耐水強度および耐熱強度は、大きく改良されるということがわかる。引張せん断試験の常態強度、耐熱強度においては大きな影響は見られないが、耐水強

度の向上が著しい。

加熱処理をおこなうことにより、全般に、強度は向上する傾向にある。これは、イソシアナート基による架橋反応が進行するためと思われる。

カルボキシル化 SBR 単独による接着において、加熱処理によって、T型はく離強度が大きく向上するという結果が得られた。何らかの反応が生じたものと思われる。

Table 9 より、引張せん断試験におけるよりも、T型はく離試験において、著しい効果が見られた。

(2) スカイブレンラテックス中 402、他の重合体エマルジョンおよび Synthappret 4694 三成分系による接着

先の効果の確認にもとづいて、三成分系を使用して、Synthappret 4694 添加による接着力の検討をおこなった。接着剤としての配合は、次の通りである。

スカイブレンラテックス中 402 (pH 調整).....
75部(固形換算)
重合体エマルジョン.....25部(同上)
Synthappret 4694.....3部(同上)

pH 調整については、スカイブレンラテックス中 402 100 g に対し、デモール N 10 wt% 水溶液 20 g を添加混合した後、5wt% 塩酸水溶液を添加し、pH=7.9~8.4 にした。調整されたラテックスに、各種の重合体エマルジョンと Synthappret 4694 を混合した。Table 10 には、三成分系による T型はく離試験結果を示した。

Table 10 より、加熱処理したものについて見ると、耐水強度は、(a)、(b)、(c)、(e)がほぼ同等であり、耐熱強度は、(b)、(c)、(d)が(a)より高くなった。以上のことより、

Table 10 T peel strength of adhesives with polychloroprene, one of other emulsions and Synthappret 4694

Aging condition	Emulsions	T peel strength (kg/in)		
		after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
Not	a. Skyprene latex #402, only	17.9	8.6	6.4
	b. Primal AC-34	14.0	9.9	5.9
	c. Soctex	17.2	11.4	6.1
	d. Sumikaflex #400	17.1	6.3	5.9
	e. Lodex 0668	19.3	14.3	5.7
80°C, 30minutes	a. Skyprene latex #402, only	19.2	13.4	4.8
	b. Primal AC-34	18.6	10.9	7.2
	c. Soctex	17.2	13.2	5.5
	d. Sumikaflex #400	19.1	6.7	6.0
	e. Lodex 0668	18.1	12.8	4.3

Open time : 5 minutes

Table 11 Tensile shear strength of adhesives with polychloroprene, one of other emulsions and Synthappret 4694

Adhesives	Tensile shear strength (kg/in ²)		
	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. Skyprene latex # 402	176	18	27
b. #402/Synthappret 4694	227	123	46
c. #402/Synthappret 4694/Primal AC-34	242	66	48
d. #402/Synthappret 4694/Soctex	174	84	56
e. #402/Synthappret 4694/Sumikaflex #400	246	93	49
f. #402/Synthappret 4694/Lodex 0668	234	93	73

Open time : 5~10 minutes

(b)プライマルAC-34 (アクリル酸エステル), (c)ソクテックス (天然ゴム) を添加した時, やや効果があると考えられる。

このブレンド比においては, 顕著な効果が見られなかったが, さらに, ブレンド比の検討あるいはラテックス粒子中の官能基数と架橋剤の官能基数の関係, 最適架橋条件, 官能基が粒子の内部に存在する場合または表面に存在する場合についての検討も必要であると思われる。

Table 11 には, 三成分系による引張せん断試験結果を示した。(a): 一成分系, (b): 二成分系, (c)~(f): 三成分系である。

分系である。

(b)と(c)~(f)とを比較してみると, 常態強度は(c), (e), (f)が(b)よりやや高くなり, 耐熱強度は(b)とほぼ同等であるが, (d), (f)がやや高くなり, 効果があるように思われる。耐水強度は, (b)二成分系が最も優れているという事がわかった。

他の重合体エマルジョンをブレンドすることによって, 常態強度, 耐熱強度の向上に効果があると思われる。

[5] 熱活性による接着

3-[2]において, 強度測定後も接着剤に粘着性が付与

されている事がわかり、述べた。ここでは、それらを用いて、熱活性による接着を試みた。言いかえると、これはコンタクト型接着剤への移行の手段であると考えられる。

pH 調整されたスカイプレラテックス $\#$ 402,100部に, Synthappret 4694, 3部(固形換算)添加したものを接着剤とした。接着方法は、帆布に接着剤を3回塗布後、オープンタイムを1時間以上とり、乾燥したサンプルをホットプレスにて接着した。接着条件は温度80°C, 時間10分, プレス圧力10 kg/cm²である。Table 12に、試験結果を示した。

Table 12 Effect of adhesion by hot press

Open time (hour)	T peel strength (kg/in)			
	after a hour	after 7 days	after aging at 30°C for 24 hours in water	at 70°C
a. 1	1.6	2.5	2.7	5.1
b. 1	16.8	15.3	10.3	3.4
c. 1	2.6	4.3	1.0	6.3
d. 1	14.3	13.0	5.3	5.1
e. 2	4.1	9.1	3.7	5.7
f. 3	2.5	5.9	1.2	6.0
g. 5	5.1	3.9	0.4	6.1
h. 24	0.9	2.0	0.2	6.0

(a) : Skyprene latex #402

(b) : Skyprene latex #402 adjusted by pH

(c) : Skyprene latex #402/Synthappret 4694 blends

(d)~(h) : Skyprene latex #402 adjusted by pH/Synthappret 4694 blends

オープンタイム1時間の常態強度において、Synthappret 4694の効果はそれほど見られず、(b)スカイプレラテックス $\#$ 402のpH調整のみでも高い強度が得られた。(b), (d)はほぼ同程度の強度であると思われる。(d)~(h)においては、常態強度、耐水強度は、オープンタイムが長くなるにつれて低くなった。

耐熱強度は、オープンタイムに関係なく、5~6 kg/2.5 cm が得られた。これは、測定時まで30~60分間熱処理を受けたことを考慮すると、Voyutskii²³⁾が述べているように、ポリマーの被着体への拡散や接着剤層内のポリマーの相互拡散が起こり、均一な接着剤層ができたためと思われる。

また、このことから、オープンタイムが長い場合における常態強度、耐水強度は、さらに加熱処理時間を与えることによって、かなりの強度が得られるものと思われる。

pH調整されたラテックスは安定性に欠けるが、何らかの作用を加えることによって、接着時に、pH=7近辺になるように調整できれば、さらに種々の性質は向上するものと思われる。

4. 結 論

以上の結果をまとめると

1) 水溶性イソシアナート化合物が添加されたラテックス型ポリクロロブレン接着剤は、耐水強度および耐熱強度において、大幅に改良される。T型はく離試験において、データーのバラツキが見られる。

2) 水溶性イソシアナート化合物が添加されたラテックスは、均一な分散状態が得られ、そして一液型接着剤として使用できる。

3) 他の重合体エマルジョンにおいても、水溶性イソシアナート化合物添加による効果が見られる。

4) pH調整されたポリクロロブレンラテックスは、高い初期接着力が得られる。

以上、単純配合から、さらに他の重合体エマルジョンとのブレンド、配合剤の組み合わせによって、その効果をさらに向上させることの可能性を見出した。

文 献

- 1) U. S. Patent, 2, 754, 280 (1956).
- 2) “(財)接着剤研究所報告”, 3月, (1975).
- 3) “特開昭49—93446”.
- 4) R. G. Azrak, B. P. Barth; *Adhesive Age*, June, 23 (1975).
- 5) “特開昭50—30939”.
- 6) “特開昭49—97053”.
- 7) “特公昭48—42708”.
- 8) “特開昭49—26341”.
- 9) “特開昭50—69142”.
- 10) 松本恒隆, 村上功, 花沢英昭; “日本接着協会誌”, 4, 492(1968).
- 11) 井手文雄, 長谷川章; “高分子”, 18, 616 (1969).
- 12) 新保正樹; “日本接着協会誌”, 9, 25 (1973).
- 13) 沖倉元治; “高分子加工”, 1月号, 16 (1976).
- 14) K. Hoehne; *Farbe und Lack*, 73, (11), 1027 (1967).
- 15) 高木, 橋本, 木戸; “東洋曹達研究報告”, 13,(1),36

- (1969).
- 16) “住友スリーエム社カタログ”.
- 17) 三輪欽秀; “接着”, 4月, 146(1975).
- 18) 新谷, 玉野; “未発表データ”.
- 19) G. L. Brown; *J. Polymer Sci.*, **22**, 423 (1956).
- 20) 室井宗一; “高分子ラテックスの化学”, 高分子刊行会, 253(1970).
- 21) 松本恒隆, 花沢英昭; “日本接着 協会誌”, **10**, (3) 121(1974).
- 22) O. Bayer; *Angew. Chem.* A/59, Jahrg. Nr. 9, 257 (1947).
- 23) S. S. Voyutskii; *Autohesion and Adhesion of High Polymer*, Interscience Pub., New York (1963).