

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3577597号
(P3577597)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int. Cl.⁷
C09J 103/02

F 1
C09J 103/02

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-358479	(73) 特許権者	000241544
(22) 出願日	平成3年12月30日(1991.12.30)		株式会社ホーネンコーポレーション
(65) 公開番号	特開平5-209159		東京都千代田区大手町1丁目2番3号
(43) 公開日	平成5年8月20日(1993.8.20)	(74) 代理人	100068618
審査請求日	平成9年11月26日(1997.11.26)		弁理士 萇 経夫
審判番号	不服2001-14169(P2001-14169/J1)	(74) 代理人	100093193
審判請求日	平成13年8月9日(2001.8.9)		弁理士 中村 壽夫
		(72) 発明者	田中 克明
			神奈川県中郡大磯町高麗1-13-3
		合議体	
		審判長	鐘尾 みや子
		審判官	鈴木 紀子
		審判官	後藤 圭次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 段ボール用耐水性接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

澱粉と無限大希釈可能なカチオン系水溶性ポリアミド樹脂とからなり、澱粉100重量部に対してカチオン系水溶性ポリアミド樹脂の含有量は固形分50%の濃度の該ポリアミド樹脂水溶液としたときの量で表すと0.1~1.5重量部であって、該ポリアミド樹脂がポリアルキレンポリアミンと二塩基性カルボン酸あるいはその誘導体とを脱水縮合したポリアミドポリアミン、またはポリアルキレンポリアミンと二塩基性カルボン酸あるいはその誘導体とを脱水縮合させたポリアミド尿素に、エピハロヒドリンを付加させてカチオン化してなる樹脂であることを特徴とする段ボール用耐水性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は澱粉にカチオン系水溶性ポリアミド樹脂を特定量添加して成る澱粉系耐水段ボール用接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

わが国における段ボール用接着剤は、経済性、作業性の点からそのほとんどが澱粉を主体とするものであるが、この澱粉主体の接着剤は耐水性能が乏しく、湿ったり濡れたりした時に膨潤軟化してその接着力を失うという問題点を有している。

従来、澱粉主体の段ボール用接着剤を耐水化する方法として、澱粉に水溶性のユリア樹脂

、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、ケトン樹脂の如きホルマリン系の熱硬化性樹脂を添加する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら水溶性の樹脂の添加は、耐水性付与効果が弱い、作業性が悪い、キュアリングに高温または長時間を要する等の欠点を有し、いまだ充分満足し得る段ボール用接着剤は得られていない。

本発明の目的は、耐水段ボールの貼合に際しての上記の欠点を改良し、作業性が良く、優れた耐水性能を示す耐水性接着剤組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を解決するために鋭意検討を重ねた結果、澱粉にカチオン系水溶性ポリアミド樹脂を添加することにより、良好な作業性を維持しつつ段ボールの耐水性を著しく向上させ得ることを見出した。

【0005】

性能向上の発現機構については定かではないが、カチオン系水溶性ポリアミド樹脂が、接着剤組成物中の澱粉粒を被覆すると同時に、そのカチオン性により、段ボール原紙へ迅速に定着、架橋し、強固な結合を発現するものと推定される。

その結果、製品化された段ボールが、雨、雪等の天候に基づく水濡れや、包装内容物由来の水を被ったり、または高湿度下に曝されたりしても、接着力を保持することができ、従って、魚、野菜、果物用の段ボール箱のような高度の耐水性を必要とする用途に適用可能となる。

【0006】

更に、本発明によるカチオン系水溶性ポリアミド樹脂は無限大希釈可能な水溶液として得られるため、澱粉を主体とする水系糊液中で被着体である段ボール原紙と良好な親和性を示し、段ボールの貼合性に悪影響を及ぼさない。

【0007】

すなわち本発明の段ボール用耐水性接着剤組成物は、澱粉と無限大希釈可能なカチオン系水溶性ポリアミド樹脂とからなり、澱粉100重量部に対する該ポリアミド樹脂の含有量は、仮に固形分50%の濃度の該ポリアミド樹脂水溶液としたときの量で表すと0.1～15重量部であることを特徴とするものである。

【0008】

本発明におけるカチオン化水溶性ポリアミド樹脂は、ポリアルキレンポリアミンと二塩基性カルボン酸あるいはその誘導体とを脱水縮合したポリアミドポリアミン、またはポリアルキレンポリ尿素と二塩基性カルボン酸あるいはその誘導体とを脱水縮合させたポリアミド尿素にエピハロヒドリンを付加させてカチオン化する方法で得られる。

なおこのポリアミド樹脂合成時にホルムアルデヒドを共縮合させても良い。

【0009】

ポリアルキレンポリアミンとしては、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリブチレンポリアミンなどがあるが、そのうちでもポリエチレンポリアミンが好ましく、就中ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンまたはテトラエチレンペンタミンが最も好適である。

【0010】

ポリアルキレンポリ尿素としては、上述のポリアルキレンポリアミンと尿素とからの脱アンモニア反応生成物が代表的なものである。

これらポリアルキレンポリアミンまたはポリアルキレンポリ尿素は共に、一種類のみであっても二種以上の併用であってもよく、さらにはこれら相互の併用であってもよい。また、エチレンジアミン、プロピレンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンなどのごとき脂肪族ジアミン類を50モル%以下の範囲でこれらポリアルキレンポリアミンおよび/またはポリアルキレンポリ尿素と併用しても差し支えない。

10

20

30

40

50

【0011】

二塩基性カルボン酸あるいはその誘導体とは、分子中に2個のカルボキシル基を有する化合物、あるいはそれらのエステル類、さらにはそれらの酸無水物をも含む。

具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族二塩基性カルボン酸とそれらのエステル類、あるいはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基性カルボン酸とそれらのエステル類、さらには無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フマル酸などの酸無水物があるが、これらは一種類のみでも二種類以上の併用でもよい。

エピハロヒドリンとしてはエピクロロヒドリンまたはエピブromoヒドリンなどが用いられる。

10

【0012】

澱粉に対するカチオン系水溶性ポリアミド樹脂の配合量は、配合効果と経済性との兼ね合いにより、澱粉 100重量部に対して、固形分50%の該ポリアミド樹脂水溶液とした場合には 0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部配合することが望ましい。すなわち、0.1重量部以下ではその耐水性付与効果が弱く、15重量部以上にしても、耐水性に著しい向上は見られず、逆にコストの上昇、糊液粘度の増大という欠点が現れ、いずれにしても現実的ではない。

【0013】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、発明の主旨はもとよりこれに限定されるものではない。

20

【0014】

実施例

(1) 温度計、還流冷却管、攪拌棒を備えた 500 mL 四ツ口フラスコにジエチレントリアミン 11.3.4 g (1.1 モル)、水 50 g, アジピン酸 146.1 g (1.0 モル) を仕込み、水を抜きながら昇温し、180-185 °C で5時間反応させた。60 °C まで冷却後、水を加えて50%のポリアミド水溶液とした。

このポリアミド水溶液 42.6 g (0.1 モル) と水 110 g を別のフラスコに仕込み、これにエピクロロヒドリン 13.9 g (0.15 モル) を50 °C にて30分間かけて滴下し、その後60 °C で2時間反応させ、室温に冷却し、塩酸でpHを4.0に調整した後、固形分50%のカチオン系水溶性ポリアミド樹脂を得た。本樹脂を耐水化剤Aとした。

30

【0015】

(2) 本発明による耐水化剤の性能比較には市販の耐水化剤を用いた。

非カチオン系ケトン樹脂：ディックハーキュレス(株)製 エピノックスP-468L (固形分を50%に調製)を耐水化剤Bとした。

【0016】

(3) 60 °C の温水 550 L (リットル) に耐水段ボール接着剤用キャリアー澱粉 [(株) ホーネンコーポレーション社製、HR-160] 120 Kg を懸濁させ、これに苛性ソーダ 13.8 Kg を添加して糊化させ、さらにこの温度で15分間攪拌を続けてキャリアー部糊液を得た。

40

一方、前もって35 °C の水 1080 L に硼砂 9 Kg を溶解した溶液に耐水段ボール接着剤メイン澱粉 [(株) ホーネンコーポレーション製、HR-202] 500 Kg および上述の耐水化剤 31 Kg を添加し、よく攪拌混合してメイン部を調製した。

このメイン部に前述のキャリアー部糊液を徐々に添加し、添加後、15分間攪拌を続けてき上がり糊液を得た。

【0017】

本発明の方法による効果を明らかにするために、前述の方法で合成したカチオン系水溶性樹脂および比較対照としての市販の耐水化用樹脂を配合して調製した耐水段ボール接着剤糊液を使用して、三菱ラングストーン社製コルゲータ (貼合速度: 200 m/min、貼合幅: 2200 mm) により、ライナー (大昭和製紙製、耐水ライナー、KT-280

50

)と中芯(大昭和製紙製、耐水中芯、SCPT-180)を貼合し、その貼合速度を観察した。

【0018】

得られた段ボールシートを8cm×5cmの大きさに切断して試験片とし、常態における接着力並びに、20℃の水中に3分間および60分間浸漬した後の各試験片の湿潤状態における接着力をJIS-Z-0402に従ってピンテスターで測定した。

また前記の接着剤糊液の製糊直後と40℃に24時間放置した後の粘度をフォードカップ法で測定した。

その結果を下表に示す。

【0019】

10

		本発明	対照	
試験番号		1	2	3
使用した耐水化剤		A	B	B
耐水化剤添加率 (対澱粉の%)		5	5	5
糊液粘度 フォード カップ法 (秒)	製糊直後	29	29	29
	24時間後/ 40℃	30	31	31
貼合速度 m/min		200	135	200
常態接着 力 (Kg) 製造直後	シングル側	31	30	19
	ダブル側	35	34	23
耐水接着 力 (Kg)	3分浸漬	15.1	13.5	ハクリ
	60分浸漬	4.5	3.2	ハクリ

20

30

40

【0020】

【発明の効果】

以上の結果より明白に認められるように、本発明のカチオン系水溶性ポリアミド樹脂を耐

50

水化剤として用いた耐水性接着剤組成物を使用すると、貼合速度を落とすことなく優れた耐水性能を有する段ボール製品を得ることができる。

【0021】

本発明で得られる接着剤は、段ボールの製造に使用して最適であることから段ボール用接着剤として説明したが、本発明で使用するカチオン系水溶性ポリアミド樹脂は澱粉系接着剤の接着強度を低下させることなく耐水化剤として作用することから、接着剤に限ることなく澱粉系組成物の耐水化剤として使用できるほか、該耐水化剤を含む接着剤は段ボール用途以外の壁紙、合紙などの澱粉系接着剤としても使用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭55-54371 (JP, A)
特開昭49-10227 (JP, A)
特開昭54-69142 (JP, A)
特公昭47-44015 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09J103/02