

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190065 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 11/02 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08F 236/18 (2006.01) C09J 111/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C09J 151/04 (2006.01)

都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011594

(22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-055901 2022年3月30日(30.03.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 永岡 洪太 (NAGAOKA, Kota); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
上野 夢実 (UENO, Yumemi); 〒1038338 東京

(74) 代理人: S K 弁理士法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: CHLOROPRENE-BASED LATEX COMPOSITION, CHLOROPRENE-BASED LATEX COMPOSITION PRODUCTION METHOD, AND AQUEOUS ADHESIVE AGENT

(54) 発明の名称: クロロプレン系ラテックス組成物、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法、及び水性接着剤

(57) Abstract: Provided is a chloroprene-based latex composition which has excellent storage stability and mechanical stability and from which it is possible to obtain an adhesive agent having excellent adhesion characteristics such as initial detachment strength, normal-state detachment strength, water resistance strength, and heat resistance adhesive power. The present invention provides a chloroprene-based latex composition containing a chloroprene-based copolymer, a polyvinyl alcohol, and a surfactant. The chloroprene-based copolymer includes a monomer unit derived from chloroprene and a monomer unit derived from a vinyl monomer including a carboxyl group. The polyvinyl alcohol has a degree of polymerization of 250-450 and a degree of saponification of 85-95 mol%. The surfactant has an HLB value of 3.0-10.0. The chloroprene-based latex composition contains 0.04-0.36 parts by mass of the surfactant with respect to 100 parts by mass of the chloroprene-based latex composition.

(57) 要約: 貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性に優れる接着剤を得ることができるクロロプレン系ラテックス組成物を提供する。本発明によれば、クロロプレン系共重合体、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を含むクロロプレン系ラテックス組成物であって、前記クロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含み、前記ポリビニルアルコールは、重合度が250~450であり、けん化度が85~95mol%であり、前記界面活性剤は、HLB値が3.0~10.0であり、前記クロロプレン系ラテックス組成物は、前記クロロプレン系ラテックス組成物100質量部に対して、前記界面活性剤を0.04~0.36質量部含有する、クロロプレン系ラテックス組成物が提供される。

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

クロロプレン系ラテックス組成物、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法、及び水性接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、クロロプレン系ラテックス組成物、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法、及び水性接着剤に関する。

背景技術

[0002] クロロプレン系ラテックスは、土木建築、合板、家具、靴、ウェットスーツなどを製造する際に用いられる水性接着剤、労働作業用手袋、実験用手袋、医療用手袋、ゴム糸、風船などの浸漬成形品の材料、土木分野や建築分野における防水用塗膜の材料など、様々な分野で利用されている。

[0003] 特許文献1には、クロロプレンとエチレン系不飽和カルボン酸を、保護コロイド作用のある水溶性高分子の存在下で乳化重合して得られたクロロプレン系ラテックス組成物が開示されている。

また、特許文献2には、クロロプレンとエチレン系不飽和カルボン酸を、ポリビニルアルコールおよびノニオン系界面活性剤の存在下で乳化重合したクロロプレン系ラテックス組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3 2 9 4 9 1 0号

特許文献2：特開2 0 1 4 - 1 5 2 1 8 3

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリビニルアルコールを乳化剤として使用して製造されたクロロプレン系ラテックス組成物は、配合安定性や粘着性に優れているため、例えば、水性接

着剤として利用される。しかしながら、乳化剤としてポリビニルアルコールを使用して製造されたクロロプレン系ラテックス組成物は、ポリビニルアルコール以外の乳化剤を使用したクロロプレン系ラテックスに比べて、機械的安定性が低い傾向があり、輸送中の振動や、攪拌機やポンプによる機械的剪断力が加わったりすると、凝固物が生成する場合があった。

[0006] 例えば、特許文献1のように、重合度が高いポリビニルアルコールを乳化剤として使用した場合、製造時に重合溶液が増粘し、攪拌効率が低下して均一に除熱できなくなり、局所的に重合が進行して凝集物が発生する場合があった。また、得られるクロロプレン系ラテックス組成物の貯蔵安定性も悪かった。

また、特許文献2のように、HLB値が大きいノニオン系界面活性剤を使用した場合、重合初期のモノマーの乳化が不十分となり、重合中の凝集物発生、缶付着増加につながる場合があった。

[0007] よって、従来のクロロプレン系ラテックス組成物は、貯蔵安定性及び機械的安定性に改善の余地があった。また、該クロロプレン系ラテックス組成物を含有する接着剤は、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性が十分ではない場合があった。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性に優れる接着剤を得ることができるクロロプレン系ラテックス組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、クロロプレン系共重合体、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を含むクロロプレン系ラテックス組成物であって、前記クロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含み、前記ポリビニルアルコールは、重合度が250～450であり、けん化度が85～95mol%であり、前記界面活性剤は、HLB値が3.0～10.0であり、前記クロロプレン

系ラテックス組成物は、前記クロロプレン系ラテックス組成物 100 質量部に対して、前記界面活性剤を 0.04～0.36 質量部含有する、クロロプレン系ラテックス組成物が提供される。

[0010] 本発明者は、鋭意検討を行ったところ、クロロプレン系共重合体、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を含むクロロプレン系ラテックス組成物において、クロロプレン系共重合体がカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含むこと、ポリビニルアルコールの重合度及びけん化度、並びに、界面活性剤の HLB 及び含有量を規定することで、貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性に優れる接着剤を得ることができるクロロプレン系ラテックス組成物となることを見出し、本発明の完成に至った。

[0011] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

好ましくは、前記クロロプレン系共重合体は、前記クロロプレンに由来する単量体単位、前記カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位、及びポリビニルアルコールに由来する構造を含むグラフト共重合体を含む、前記記載のクロロプレン系ラテックス組成物である。

好ましくは、前記クロロプレン系共重合体は、前記クロロプレン系共重合体を 100 質量部としたとき、前記カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を 0.01～5.0 質量部含み、ポリビニルアルコールに由来する構造を、0.3～5.0 質量部含む、前記記載のクロロプレン系ラテックス組成物である。

好ましくは、前記界面活性剤がノニオン系界面活性剤を含む、前記記載のクロロプレン系ラテックス組成物である。

好ましくは、前記カルボキシル基を含むビニル単量体が α 、 β -不飽和カルボン酸を含む、前記記載のクロロプレン系ラテックス組成物である。

[0012] 本発明の別の観点によれば、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法であって、前記製造方法は、クロロプレン単量体及びカルボキシル基を含むビ

ニル単量体を含む原料単量体を重合する重合工程を含み、前記重合工程では、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を添加し、前記重合工程では、前記原料単量体の少なくとも一部を重合開始後に分添し、前記重合工程において、重合停止時の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径と、前記原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差が、150nm以下である、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法が提供される。

好ましくは、原料単量体の分添終了時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が280mPa・s以下であり、重合停止時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が150mPa・s以上である。

[0013] 本発明の別の観点によれば、前記記載のクロロプレン系ラテックス組成物を含有する水性接着剤が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明に係るクロロプレン系ラテックス組成物によれば、貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性に優れる接着剤を得ることができるクロロプレン系ラテックス組成物を得ることができる。さらに、得られたクロロプレン系ラテックス組成物は、その特性を活かし、接着剤、特に水性接着剤として利用することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を例示して本発明について詳細な説明をする。本発明は、これらの記載によりなんら限定されるものではない。以下に示す本発明の実施形態の各特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0016] 1. クロロプレン系ラテックス組成物

本発明に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、クロロプレン系共重合体、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を含む。

[0017] 1. 1 クロロプレン系共重合体

本発明に係るクロロプレン系共重合体は、2-クロロ-1,3-ブタジエン（以下クロロプレンと称する）に由来する単量体単位を含み、カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含む。また、後述のように、本発明に係るクロロプレン系共重合体は、ポリビニルアルコールに由来する構造を含んでも良い。

[0018] <カルボキシル基を含むビニル単量体>

本発明の一実施形態に係るカルボキシル基を含むビニル単量体は、 α , β -不飽和カルボン酸を含むものとできる。 α , β -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、3-ブテン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノメチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステル；不飽和多価カルボン酸；及び不飽和多価カルボン酸のエステルを挙げることができ、（メタ）アクリル酸及びそのエステルを含むことが好ましく、メタクリル酸を含むことがより好ましい。

[0019] <グラフト共重合体>

本発明に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位、カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位、及び、ポリビニルアルコールに由来する構造を含むグラフト共重合体を含むことができる。

本発明に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含む重合体と、ポリビニルアルコールがグラフト共重合し、クロロプレン単量体単位の周囲にポリビニルアルコール構造が存在することにより、より安定して水中に分散し、貯蔵安定性及び機械的安定性が高められると考えられる。

なお、本発明に係るグラフト共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含む枝鎖、並びにポリビニルアルコールに由来する構造を含む幹鎖を含むものと推測さ

れる。

[0020] 上記したように、本発明に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位、及び、カルボキシ基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含む重合体を意味する。また、本発明に係るクロロプレン系共重合体は、ポリビニルアルコールとグラフト共重合したグラフト共重合体と、ポリビニルアルコールとグラフト共重合していない共重合体（ポリビニルアルコール構造を有しない共重合体）の両方を含む。

[0021] 本発明に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン、カルボキシ基を含むビニル単量体、及びポリビニルアルコール以外の他の化合物（例えば、単量体）に由来する構造を含むこともできる。他の単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、エチレン、不飽和ニトリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）、硫黄等を挙げることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

例えば、市販品のクロロプレンには不純物として少量の1-クロロ-1, 3-ブタジエンが含まれる場合がある。このような少量の1-クロロ-1, 3-ブタジエンを含む2-クロロ-1, 3-ブタジエンを、本発明に係るクロロプレンとして用いることもできる。

[0022] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン系共重合体中のクロロプレン及びカルボキシ基を含むビニル単量体に由来する単量体単位の合計100質量%に対し、上記他の化合物に由来する単量体単位を30質量%以下含むことができる。他の化合物に由来する構造の含有量は、例えば、0、5、10、15、20、25、30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。上記数値範囲内とすることにより、得られるクロロプレン系共重合体は、クロロプレン等に由来する特性を損なわずに、他の単量体を共重合させたことによる効果を発現することができる。

[0023] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン単量体

単位、及び、カルボキシル基を含むビニル単量体単位からなるグラフト共重合していない共重合体、並びに、クロロプレン単量体単位、カルボキシル基を含むビニル単量体単位、及びポリビニルアルコールに由来する構造からなるグラフト共重合体からなるものとすることもできる。

[0024] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン系共重合体を100質量部としたとき、クロロプレンに由来する単量体単位を95～99.97質量部含むことが好ましい。クロロプレンに由来する単量体単位の含有量は、例えば、95、96、97、98、99、99.9、99.97質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0025] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン系共重合体を100質量部としたとき、カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を0.01～5.0質量部含むことが好ましい。カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位の含有量は、例えば、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0026] なお、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、添加したカルボキシル基を含むビニル単量体の一部を、クロロプレン系共重合体に含まれない状態、すなわち、遊離した状態で含んでも良い。

[0027] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系共重合体は、クロロプレン系共重合体を100質量部としたとき、ポリビニルアルコールに由来する構造を、0.3～5.0質量部含むことが好ましい。ポリビニルアルコールに由来する構造の含有量は、例えば、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0028] なお、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、添加したポリビニルアルコールの一部を、クロロプレン系共重合体にグラフト共

重合していない状態、すなわち、遊離した状態で含む。

[0029] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系共重合体は、クロロpren及びカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位、ポリビニルアルコールに由来する構造を上記量含有することによって、さらに、カルボキシル基を含むビニル単量体の一部及びポリビニルアルコールの一部を遊離した状態で含むことにより、より貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、初期剥離強度、常態剥離強度、耐水強度、及び耐熱接着力等の接着特性のバランスに優れる接着剤を得ることができるクロロpren系ラテックス組成物となる。

[0030] 1. 2 カルボキシル基を含むビニル単量体

本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、カルボキシル基を含むビニル単量体を含んでいても良い。本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、添加したカルボキシル基を含むビニル単量体の一部を、クロロpren系共重合体に含まれない状態、すなわち、遊離した状態（単量体の状態）で含んでいても良い。

[0031] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、クロロpren系共重合体を100質量部としたとき、遊離した状態の、カルボキシル基を含むビニル単量体を0.01～5.0質量部含むことができる。カルボキシル基を含むビニル単量体の含有量は、例えば、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0032] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、添加したカルボキシル基を含むビニル単量体を100質量%とした時、35～75質量%を遊離した状態で含むことができる。遊離した状態のカルボキシル基を含むビニル単量体は、例えば、35、40、45、50、55、60、65、70、75質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0033] 1. 3 ポリビニルアルコール

本発明に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、重合度が250～450であり、けん化度が85～95mol%であるポリビニルアルコールを含む。

[0034] <ポリビニルアルコールの重合度>

本発明の一実施形態に係るポリビニルアルコールは、重合度が250～450であることが好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、例えば、250、300、350、400、450であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0035] <ポリビニルアルコールのけん化度>

本発明の一実施形態に係るポリビニルアルコールは、けん化度が85～95mol%であることが好ましい。けん化度は、例えば、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95mol%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

ポリビニルアルコールの重合度、けん化度を上記数値範囲内とすることにより、クロロプレン系共重合体の重合工程時における、重合溶液の粘度及び分散性を適切な範囲に調整しやすくなり、安定した重合を行うことができる。

[0036] <クロロプレン系ラテックス組成物中のポリビニルアルコール含有量>

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、クロロプレン系共重合体を100質量部としたとき、グラフト共重合していない、遊離した状態のポリビニルアルコールを0.3～5.0質量部含むことが好ましい。遊離ポリビニルアルコールの含有量は、例えば、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0037] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、添加したポリビニルアルコールを100質量%とした時、40～90質量%を遊離した状態で含むことができる。添加したポリビニルアルコールを100質量%とした時、遊離ポリビニルアルコールは、例えば、40、45、50、55、

60、65、70、75、80、85、90質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0038] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、クロロpren系ラテックス組成物を100質量部としたとき、クロロpren単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体単位（遊離単量体を含まない）を合計で20～65質量部含むことができる。クロロpren系ラテックス組成物を100質量部としたときの、クロロpren単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体単位の合計含有量は、例えば、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0039] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系ラテックス組成物は、クロロpren系ラテックス組成物を100質量部としたとき、ポリビニルアルコール構造（遊離ポリビニルアルコールを含む）を0.1～5.0質量部含むことができる。クロロpren系ラテックス組成物を100質量部としたときの、ポリビニルアルコール構造及びポリビニルアルコールの合計含有量は、例えば、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0040] 1.4 界面活性剤

本発明に係るクロロpren系ラテックス組成物は、HLB値が3.0～10.0である界面活性剤を含む。

[0041] 界面活性剤のHLB値は、例えば、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。なお、本発明において、HLB（Hydrophilic-Lipophile Balance）値とは、Daviesの理論によるHLB値を意味し、 $HLB値 = \Sigma（親水基の基数） - \Sigma（親油基の基数） + 7$ で表される。

[0042] 本発明に係るクロロpren系ラテックス組成物は、クロロpren系ラテック

ス組成物 100 質量部に対して、界面活性剤を 0.04～0.36 質量部含有する。界面活性剤の含有量は、例えば、0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.32、0.34、0.36 質量部であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

重合初期に、HLB 値が特定の範囲である界面活性剤が特定量存在することで、単量体の乳化状態が良好となり、より微細な単量体のミセルがより多く存在する状態となり、重合進行に伴うラテックスの粒子径の増大が抑えられ、得られるクロロプレン系ラテックス組成物の貯蔵安定性及び機械的安定性がより増大すると考えられる。

[0043] HLB 値が 3.0～10.0 である界面活性剤は、特に限定するものではなく、公知のアニオン系、ノニオン系、カチオン系の界面活性剤を使用することができるが、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。ノニオン系界面活性剤としては、脂肪酸アルカノールアミド及び脂肪酸エステルのうち少なくとも一つを含むことが好ましい。具体的には、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート等のソルビタン脂肪酸エステル類、グリセロールモノステアレート等のグリセロールの脂肪酸エステル類、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド等の脂肪酸アルカノールアミド等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0044] なお、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、HLB 値が 3.0～10.0 である界面活性剤以外の界面活性剤を含んでいても良い。この場合、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、クロロプレン系ラテックス組成物に含まれる界面活性剤を 100 質量%とした時、HLB 値が 3.0～10.0 である界面活性剤を 70 質量%以上含むことが好ましく、80 質量%以上含むことが好ましく、90 質量%以上含むことが好ましい。本発明の一実施

形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、HLB値が3.0未満、10.0以上である界面活性剤を含まないこともできる。

[0045] 1.5 クロロプレン系ラテックス組成物の物性

<貯蔵安定性>

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、該クロロプレン系ラテックス組成物235gを胴径19.5cm、容積225mlのガラス容器に入れ40℃で保管した際に、容器の底に2mm以上沈殿するか、又は、金網に残った凝固物を125℃で1時間乾燥した凝固物が、クロロプレン系ラテックス組成物の固形分に対して0.005%以上となるまでの期間が、6週間以上であることが好ましく、8週間以上であることがより好ましい。貯蔵安定性は、具体的には実施例に記載の方法で評価することができる。

[0046] <機械的安定性>

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、機械的安定性が、0.10%以下であることが好ましい。機械的安定性は、例えば、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。機械的安定性は、実施例に記載の方法で評価することができる。

[0047] 本発明に係るクロロプレン系ラテックス組成物の貯蔵安定性及び機械的安定性は、ポリビニルアルコールの重合度及びけん化度、並びに、界面活性剤のHLB及び含有量を規定し、重合工程を適切に制御し、例えば、重合溶液における粒子径や粘度を適切に制御することによって制御することができる。

[0048] 2 クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法

本発明に係るクロロプレン系ラテックス組成物の製造方法は、クロロプレン単量体及びカルボキシル基を含むビニル単量体を含む原料単量体を重合する重合工程を含む。重合工程では、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を添加し、原料単量体の少なくとも一部を重合開始後に分添し、重合工程にお

いて、重合停止時の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径と、原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差が、150nm以下である。

[0049] 2. 1 重合工程

本発明に係る重合工程では、クロロプレン単量体、カルボキシル基を含むビニル単量体を含む原料単量体を重合する。本発明に係る原料単量体は、クロロプレン及びカルボキシル基を含むビニル単量体を含む。また、本発明に係る原料単量体は、さらに、クロロプレン及びカルボキシル基を含むビニル単量体以外の他の単量体を含むことができる。他の単量体としては、上記に列挙した単量体を挙げるができる。

[0050] <原料単量体>

本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始までに、重合工程に使用する原料単量体の少なくとも一部を重合容器に仕込む。

本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始までに、重合工程に使用するカルボキシル基を含むビニル単量体のすべてを重合容器に仕込むことができる。

[0051] また、本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始までに重合工程に使用する原料単量体の一部を重合容器に仕込み、重合開始後に原料単量体の少なくとも一部を添加する。本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始後に重合工程に使用するクロロプレンの少なくとも一部を添加することができる。

クロロプレンの少なくとも一部を重合開始までに、残りのクロロプレンを重合開始後に添加する場合、残りのクロロプレンは1回又は複数回に分けて分割添加することもでき、一定の流量で連続添加することもできる。一例として、クロロプレンの分添は、重合率が、1～30%に達したときに開始することができ、重合率が5～25%に達した時開始することが好ましい。

重合開始後に原料単量体の少なくとも一部を添加する場合、重合工程で使用する原料単量体100質量部のうち、70質量部以下を、重合開始後に添加

することができる。この場合、重合開始後に添加する原料単量体の量は、例えば、0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70質量部とでき、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。一例として、原料単量体、特にクロロプレンの分添は、3～8時間かけて連続的に行うことができ、4～7時間かけて連続的に行うことが好ましい。

原料単量体の配合量は、得られるクロロプレン系共重合体が上記した組成となるよう調整することが好ましい。

[0052] <乳化剤>

本発明に係る重合工程では、ポリビニルアルコール及び界面活性剤を添加する。ポリビニルアルコール及び界面活性剤は乳化剤として機能する。

ポリビニルアルコールは、重合度が250～450であり、けん化度が85～95mol%であることが好ましい。

[0053] ポリビニルアルコールの添加量は、得られるクロロプレン系共重合体が上記した組成となり、得られるクロロプレン系ラテックス組成物中の遊離ポリビニルアルコールの量が上記した範囲となるよう調整することが好ましい。具体的には、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、1.0～5.0質量部添加することが好ましい。ポリビニルアルコールの添加量は、例えば、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0054] 界面活性剤は、HLB値が3.0～10.0であることが好ましい。界面活性剤の種類としては、上記に列挙した界面活性剤を挙げることができる。

界面活性剤の添加量は、得られるクロロプレン系ラテックス組成物中の界面活性剤の量が上記した数値範囲となるよう調整することが好ましい。具体的には、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、0.15～0.60質量部添加することが好ましい。界面活性剤の添加量は、例えば、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60質量部であり、ここで例示した数値の何れか

2つの間の範囲内であってもよい。

[0055] 本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始前に、重合工程に使用する乳化剤のすべてを重合容器に仕込むことができる。

また、本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始後に重合工程に使用する乳化剤の少なくとも一部を分添することもできる。

[0056] <pH調整剤>

本発明の一実施形態に係る重合工程では、pH調整剤を添加することができる。pH調整剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられる。pH調整剤は、2種以上のものを併用してもよい。

[0057] <還元剤>

本発明の一実施形態に係る重合工程では、還元剤を添加することができる。還元剤としては、ピロ亜硫酸カリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等を挙げることができる。還元剤の添加量は、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、0.01～3.0質量部とすることができる。

[0058] 本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物類などを用いることができる。これらの重合開始剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部である。

[0059] <連鎖移動剤>

本発明の一実施形態に係る重合工程では、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に制限はなく、例えば、n-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等の長鎖

アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の添加量は、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、0.001～10質量部とすることができる。

[0060] 本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始までに重合工程に使用する連鎖移動剤のすべてを重合容器に仕込むことができる。

また、本発明の一実施形態に係る重合工程では、重合開始までに重合工程に使用する連鎖移動剤の一部を重合容器に仕込み、重合開始後に連鎖移動剤の少なくとも一部を添加することもできる。一例として、連鎖移動剤の分添は、単量体の分添と同時に開始することができ、重合率が、1～30%に達したときに開始することができ、重合率が5～25%に達した時開始することが好ましい。

連鎖移動剤の少なくとも一部を重合開始までに、残りの連鎖移動剤を重合開始後に添加する場合、残りの連鎖移動剤は1回又は複数回に分けて分割添加することもでき、一定の流量で連続添加することもできる。一例として、単量体の分添と同様に連鎖移動剤の分添は、3～8時間かけて連続的に行うことができ、4～7時間かけて連続的に行うことが好ましい。

重合開始後に連鎖移動剤の少なくとも一部を添加する場合、重合工程で使用する連鎖移動剤100質量部のうち、70質量部以下を、重合開始後に添加することができる。この場合、重合開始後に添加する連鎖移動剤の量は、例えば、0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70質量部とでき、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0061] <重合温度>

重合温度は、反応を制御しやすい等の観点から0～55℃の範囲であることが望ましい。重合反応をより円滑かつ安全に行なう観点からは、重合温度の

下限値を 10℃以上、上限値を 45℃以下とすることが望ましい。

[0062] <重合転化率>

重合転化率は 50～99.9%の範囲とすることができる。所望の重合転化率に達した後、重合反応を、重合停止剤を加えることにより停止させることができる。

[0063] <重合停止剤>

重合停止剤としては、例えばジエチルヒドロキシアミン、チオジフェニルアミン、4-tert-ブチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。添加量は、重合工程で使用する全単量体 100 質量部に対して 0.02～0.1 質量部とすることができる。

[0064] 2.2 重合溶液の物性

<粒子径>

本発明に係る製造方法では、重合工程において、重合停止時の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径と、原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差が、150nm以下である。重合停止時の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径と、原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差は、例えば、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150nmであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0065] 重合停止時の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径と、原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差が上記数値範囲内となるよう、重合中の重合溶液中の粒子径を制御することによって、貯蔵安定性及び機械的安定性に優れるクロロプレン系ラテックス組成物を得ることができる。重合中の重合溶液中の粒子径は、原料単量体の配合の割合、量、及び添加のタイミング、並びに乳化剤であるポリビニルアルコール及び界面活性剤の種類及び添加量等を調整することに

よって、制御することができる。重合溶液のキュムラント解析により得られる平均粒子径は、具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0066] <粘度>

本発明の一実施形態に係る製造方法では、原料単量体の分添終了時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が280 mPa・s以下であり、重合停止時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が150 mPa・s以上であることが好ましい。

[0067] 原料単量体の分添終了時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度は、例えば、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280 mPa・sであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。重合工程中の粘度は、重合が進むに連れ高くなる傾向があり、本発明の一実施形態においては、分添終了時の粘度が上記上限以下であることが好ましく、重合工程中の最大粘度が上記上限以下であることが好ましい。分添終了時の粘度、より好ましくは、重合工程中の重合溶液の粘度が一定以下であることにより、攪拌効率が低下することなく、均一に除熱を行うことができ、局所的に重合が進行して凝集物が発生することを防ぐことができる。

[0068] 重合停止時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度は、例えば、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250 mPa・sであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。重合停止時の粘度が一定以上であることにより、例えば、得られたクロロプレン系ラテックス組成物を用いて接着剤を調整する場合、粘度の調整が容易となる。

[0069] 原料単量体の分添終了時及び重合停止時の重合溶液の粘度は、原料単量体の配合の割合、量、及び添加のタイミング、並びに乳化剤であるポリビニルアルコール及び界面活性剤の種類及び添加量等を調整することによって、制御することができる。また、重合溶液の粘度は、具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0070] 2. 3 未反応単量体の除去工程

本発明の一実施形態に係る製造方法は、未反応単量体の除去工程を含むことができる。未反応単量体の除去工程では、重合終了後の重合溶液から、重合終了後の未反応単量体を、常法のスチームストリッピング法や減圧加熱蒸発法等の方法で除去し、クロロpren系ラテックス組成物を得ることができる。

[0071] 重合終了時の重合溶液中のクロロpren系ラテックス組成物の固形分濃度は、例えば20、25、30、35、40、45、50、55、60質量%とすることができ、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0072] 3 接着剤（水性接着剤）

本発明の一実施形態に係る接着剤は、上記のクロロpren系ラテックス組成物を含む。また、接着剤は水性接着剤とできる。

本発明の一実施形態に係る接着剤は、上記のクロロpren系ラテックス組成物、粘着付与樹脂及び金属酸化物を含むことができる。

[0073] <粘着付与樹脂>

粘着付与樹脂としては、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などを挙げることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0074] 粘着付与樹脂の添加方法は特に限定されるものではないが、接着剤中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。粘着付与樹脂を水性エマルジョンとするには、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを、乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しながら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがある。

[0075] 粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、接着剤 100 質量部に対して、10～50 質量部とできる。粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、例えば、10、15、20、25、30、35、40、45、50 質量部であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

[0076] <金属酸化物>

金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化鉄等を挙げることができる。これらは、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0077] 金属酸化物の添加量（固形分換算）は、接着剤 100 質量部に対して、0.1～5.0 質量部とできる。金属酸化物の添加量（固形分換算）は、例えば、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 質量部であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

[0078] 本発明の一実施形態に係る接着剤は、上記の成分の他に、pH 調整剤、可塑剤、充填材、酸化防止剤、顔料、着色剤、湿潤剤、消泡剤、増粘剤、その他の樹脂エマルジョン（ラテックス）などを適宜含有することができる。

[0079] 本発明のクロロプレン系ラテックス組成物を用いて作製した接着剤は紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、プラスチックフォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種の被着体あるいは異種同士の被着体の接着に使用することができる。

[0080] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、一例として、以下の方法で調製することができる。

[0081] <接着剤の製造>

クロロプレン系ラテックス組成物 100 質量部（固形分換算）に、粘着付与樹脂（荒川化学工業社製タマノル E-100）50 質量部、金属酸化物（酸化亜鉛：大崎工業社製 AZ-SW）1 質量部を添加し、スリーワンモータを用いて攪拌する。この溶液の粘度が 25℃×30 rpm の 3000～4000 mPa・s となるように増粘剤（ロームアンドハース社製 RM-8W）を添加して接着剤を得る。

[0082] 本発明に係る接着剤は、以下のように調製した接着サンプルについて、以下の特性を有することが好ましい。

<接着サンプルの作製>

得られた接着剤を、帆布（ $25 \times 150 \text{ mm}$ ）2枚にそれぞれ 300 g （固形分）/ m^2 となるように刷毛で塗布し、 80°C 雰囲気下で9分間乾燥し、室温で1分間放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧着して接着サンプルを得る。得られた接着サンプルについて、以下の評価を行う。

[0083] <初期剥離強度>

本発明の一実施形態に係る水性接着剤は、上記接着サンプルをローラー圧着後、室温にて10分間放置したときの、引張り試験機を用いて、引張り速度 200 mm/min で測定されるT型剥離試験（初期剥離強度）において、 3.0 N/mm 以上であることが好ましい。初期剥離強度は、例えば、 3.0 、 3.5 、 4.0 、 4.5 、 5.0 N/mm であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0084] <常態剥離強度>

本発明の一実施形態に係る水性接着剤は、上記接着サンプルを室温にて5日間放置した後、引張り試験機を用いて、引張り速度 200 mm/min で測定されるT型剥離試験（常態剥離強度）において、 5.0 N/mm 以上であることが好ましい。常態剥離強度は、例えば、 5.0 、 5.1 、 5.2 、 5.3 、 5.4 、 5.5 、 5.6 、 5.7 、 5.8 、 5.9 、 6.0 N/mm であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0085] <耐水強度>

本発明の一実施形態に係る水性接着剤は、上記接着サンプルを室温で5日間放置し、さらに、 23°C の水中に2日間浸漬した後、引張り試験機を用いて引張り速度 200 mm/min で測定されるT型剥離試験（耐水強度）において、 2.9 N/mm 以上であることが好ましい。耐水強度は、例えば、 2.9 、 3.0 、 3.1 、 3.2 、 3.3 、 3.4 、 3.5 、 3.6 、 3.7 、 3.8 、 3.9 、 4.0 N/mm であり、ここで例示した数値の何れか2つ

の間の範囲内であってもよい。

[0086] <耐熱接着力>

本発明の一実施形態に係る水性接着剤は、上記接着サンプルを室温で5日間放置した後、さらに、80℃雰囲気下に15分間放置し、80℃雰囲気下で200mm/分の速度で測定されるT型剥離試験（耐熱接着力）において、1.2N/mm以上であることが好ましい。耐熱接着力は、例えば、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0N/mmであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0087] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ラテックス組成物は、上記の配合、具体的には、実施例に記載の配合の接着剤としたときに上記の特性を有することが好ましい。

実施例

[0088] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

[0089] <クロロプレン系ラテックス組成物の製造>

（実施例1）

内容量10リットルの反応器に、窒素気流下で水106.3質量部、ポリビニルアルコール3.5質量部、ノニオン系界面活性剤であるラウリン酸ジエタノールアミド（花王株式会社製、アミノーンL-02）0.39質量部を投入し、溶解した。得られた混合液を攪拌しながら、さらに、クロロプレン39.2質量部、メタクリル酸2質量部、及びオクチルメルカプタン0.1質量部を加え、30℃で10分間攪拌した。還元剤として亜硫酸ナトリウム0.1質量部を添加し、開始剤として過硫酸カリウムを用いて、窒素雰囲気下35℃で重合を開始した。重合率が15%に達した時点から、クロロプレン58.8質量部及びオクチルメルカプタン0.15質量部を5時間かけて7.86g/minで連続的に添加した。その後、重合率が98%に達したところでフェノチアジンの乳濁液を加えて重合を停止した。45%ジエタノー

ルアミン水溶液を用いて重合溶液のpHを7.2に調整した後、減圧下で未反応単量体を除去し、クロロプレン系ラテックス組成物を得た。更に水を加えてクロロプレン系ラテックス組成物の固形分が50%になるように調整した。

[0090] (実施例2～8、比較例1～8)

重合処方、重合条件を表1及び2に記載のとおりとし、ポリビニルアルコール及びノニオン系界面活性剤として、表1及び2に記載の物性を有するポリビニルアルコール及びノニオン系界面活性剤を用いた以外は実施例1と同様に、クロロプレン系ラテックス組成物を製造した。

[0091] <重合溶液の物性>

(原料単量体の分添開始直後及び重合停止時の重合溶液の動的光散乱法により得られるキュムラント法で求めた平均粒子径)

実施例1～3及び比較例1について、原料単量体の分添開始直後及び重合停止後の重合溶液を、固形分濃度が0.01質量%となるように蒸留水で希釈調整し、ELS Z Series (大塚電子株式会社製)によって平均粒子径を求めた。ここで、ラテックスの平均粒子径は、動的光散乱法において、光子相関法で求めた自己相関関数よりキュムラント法で求めた値を用いた。結果を表1及び表2に示す。

なお、原料単量体の分添開始直後の重合溶液は、原料単量体の分添開始から3分以内に採取した。また、重合停止後の重合溶液は、重合容器に重合停止剤を添加してから3分以内に採取した。

[0092] (分添終了時及び重合停止時の重合溶液の粘度)

実施例1～3及び比較例1について、重合開始から重合停止まで、1時間毎にB型粘度計により重合溶液の粘度を測定した。また、B型粘度計により分添終了時及び重合停止時の重合溶液の粘度を測定した。粘度は以下の条件で測定を行った。

測定機器：東機産業株式会社製「VISCOMETER TVB-20L」

スピンドル・ローター：2 M（半径19 mm×厚み7 mmの円盤状）

回転数：30 rpm

なお、重合中の粘度は、単量体の分添終了時に最大となった。

[0093] <クロロプレン系ラテックス組成物の評価>

（クロロプレン系ラテックス組成物100質量部に対する各成分の量）

クロロプレン系ラテックス組成物100質量部に対する各成分の組成を、仕込み量及び分析値から算出した。結果を表1及び2に示す。

なお、クロロプレン単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体単位の合計とは、クロロプレン系共重合体に含まれるクロロプレン単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体単位の合計を意味し、クロロプレン系ラテックス組成物に含まれるメタクリル酸等の遊離単量体は含まない。ポリビニルアルコール構造とは、クロロプレン系ラテックス組成物に含まれる、グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造と、遊離ポリビニルアルコールの合計を意味する。

[0094] （グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量）

グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量を以下の方法で算出した。

まず、グラフト共重合していない、遊離ポリビニルアルコールの量を以下の方法で定量し、ポリビニルアルコール仕込み量から、遊離ポリビニルアルコールの量を減じてグラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量を求めた。

[0095] ・試薬の調製

ホウ酸4 gを純水96 mLに溶解し、4%ホウ酸水溶液を調製した。

純水約70 mLにヨウ化カリウム2.5 gを溶解させヨウ化カリウム水溶液を調製した。ヨウ素1.27 gを秤量し、予め作製したヨウ化カリウム水溶液に溶解させて、総量が100 mLになるまで純水を加え、ヨウ素溶液を調製した。

[0096] ・PVA標準溶液の調製

PVAO. 1 g を 100 mL メスフラスコに精秤し、純水を 50～60 mL 加え、ウォーターバス（約 95℃）で溶解した。室温に冷却後、純水を標線まで加え、良く混合した。その中より 10 mL 分取して 100 mL メスフラスコに入れ、純水を標線まで加えてよく混合し、PVA 濃度 0.1 mg/mL の標準溶液を調製した。

[0097] ・検量線の作成

上記の標準溶液を 50 mL メスフラスコに 1、5、10、15、20 mL 分取し、それぞれに 4% ほう酸水溶液 15 mL を加え、総量が 45 mL になるまで純水を加えた。さらにそれぞれに、ヨウ素溶液 3 mL を加え、純水を標線まで加え、良く混合し、PVA 濃度 2、10、20、30、40 mg/L の溶液を調製した。ヨウ素を加えないで調整したブランク液を対照にして、分光光度計で波長 650 nm、セルガラス 10 mm で吸光度を測定し、濃度－吸光度の検量線を作成した。

[0098] ・測定サンプルの調製

各実施例及び比較例のクロロpren系ラテックス組成物 9 g を 200 mL ビーカーに計量し、攪拌しながら純水を 171 g 加え、質量比で 20 倍に希釈した。上記希釈液 100 g（50 g × 2 個）をセルに取り、6000 rpm × 30 分の条件で遠心分離操作を行った。50 mL メスフラスコに、上記上澄みを 1 mL 分取し、4% ほう酸水溶液を 15 mL 加え、総量が 45 mL になるまで純水を加えた。さらに、ヨウ素溶液 3 mL を加え、純水を標線まで加え、良く混合し、測定サンプルとした。

[0099] ・吸光度の測定

ブランク液を対照にして、分光光度計で波長 650 nm、セルガラス 10 mm で吸光度を測定した。測定は、元のクロロpren系ラテックス組成物を 1000 倍に希釈（20 倍希釈 × 50 倍希釈）して実施したことになる。

[0100] ・PVA 濃度、遊離ポリビニルアルコールの量、グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量の算出

以下の式で測定サンプルの PVA 濃度 S_0 を算出した。

$$S_c = ABS \times A$$

S_c : メスフラスコ中のPVA濃度 $[mg/L]$ 、 ABS : 吸光度、 A : 係数 (検量線から $Lotus1-2-3$ より算出)

続いて、以下の式でクロロプレン系ラテックス組成物中の遊離ポリビニルアルコール濃度を算出した。

$$L_c = S_c \times C / B$$

L_c : クロロプレン系ラテックス組成物中の遊離ポリビニルアルコール濃度 $[g/kg]$ 、 B : 希釈液量 $[g]$ 、 C : 上澄み液量 $[g]$

最後に、以下の式でクロロプレン系ラテックス組成物中の遊離ポリビニルアルコール量、グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量を算出した。

$$PVA_F = L_c \times L_Q$$

PVA_F : 遊離ポリビニルアルコール量 $[g]$ 、 L_Q : クロロプレン系ラテックス組成物の量 $[kg]$

$$PVA_G = PVA_Q - PVA_F$$

PVA_G : グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量 $[g]$ 、 PVA_Q : ポリビニルアルコール仕込み量 $[g]$

得られた PVA_G を、クロロプレン系ラテックス組成物中のクロロプレン系共重合体の量で除し、クロロプレン系共重合体 100 質量部に対する、グラフト共重合体中のポリビニルアルコール構造の量を算出した。なお、「クロロプレン系共重合体の量」は、クロロプレン系ラテックス組成物中のクロロプレン単量体単位の量、カルボキシル基を含むビニル単量体単位の量 (遊離したカルボキシル基を含むビニル単量体を除く)、ポリビニルアルコール構造の量 (遊離したポリビニルアルコールを除く) の合計とした。

[0101] (カルボキシル基含有ビニル単量体の共重合量)

本発明のクロロプレン系共重合体はゲル分が多く、メタクリル酸共重合量の測定に用いられる ^1H-NMR 測定において、測定溶媒に溶解させることができない。従って、 $PyGC/MS$ (SIM法) により、メタクリル酸/クロロプ

レンピーク面積比を算出し、メタクリル酸結合量が異なる標準サンプル（ゲル分が無く¹H-NMR測定が可能）について作成した検量線（¹H-NMRによるメタクリル酸／クロロprenピーク面積比（MAA共重合量）vs PyGC/MS（SIM法）によるメタクリル酸／クロロprenピーク面積比）を用いて、メタクリル酸共重合量を算出した。

[0102] ・PyGC/MS（SIM法）に用いる試料の調製

サンプルを凍結乾燥し、エタノール・トルエン共沸混合物（ETA）抽出した。乾燥後の抽出残分をPyGC/MS（SIM法）にて測定した。

[0103] ・PyGC/MS（SIM法）

メタクリル酸： $m/z = 86$ 、クロロpren： $m/z = 91$ を用い、以下の測定条件で、メタクリル酸／クロロprenピーク面積比を算出した。

装置：JEOL Jms-Q1050GC

GC カラム：DB-WAX 60m*0.25mm (0.5 μ m)

カラム温度：100°C (0 min) $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 240°C (11 min)

注入口温度：240°C

キャリアー：He 1.0 mL/min (Split 1:30)

MS インターフェイス温度：240°C

イオン源温度：250°C

イオン化電流：50 μ A

イオン化電圧：70 eV

検出器電圧：-1200V

イオン化法：EI SIM (m/z : 86, 91)

Py フロンティア・ラボ製 PY-3030D

熱分解温度：590°C

サンプル量：0.1 mg

インターフェイス温度：300°C

[0104] ・ ^1H -NMR測定に用いる試料の調整

クロロプレン系ラテックス組成物をメタノールとキシレンを用いて精製し、試料を得た。試料約30mgを重クロロホルム約1mLに溶解し、測定を実施した。

[0105] ・ ^1H -NMR

装置構成：溶液NMR（5mmプローブ使用）

測定条件 分析装置：超伝導核磁気共鳴装置 日本電子製ECX-400

観測核： ^1H

測定条件：Single Pulse

試料管回転数：12Hz

測定温度：30℃

パルス幅：3.5 μsec （45°パルス）

繰り返し時間：7秒

積算回数：128回

[0106] 得られたメタクリル酸共重合量を、クロロプレン系ラテックス組成物中のクロロプレン系共重合体の量で除し、クロロプレン系共重合体100質量部に対する、メタクリル酸共重合量を算出した。なお、「クロロプレン系共重合体の量」は、クロロプレン系ラテックス組成物中のクロロプレン単量体単位の量、カルボキシル基を含むビニル単量体単位の量（遊離したカルボキシル基を含むビニル単量体を除く）、ポリビニルアルコール構造の量（遊離したポリビニルアルコールを除く）の合計とした。

[0107] （貯蔵安定性）

クロロプレン系ラテックス組成物235gを胴径19.5cm、容積225mLのガラス容器に入れ密閉したものを8本用意した。その全てを40℃で保存し、1週間毎にそのうちの一本を取り出し、中のクロロプレン系ラテックスを100メッシュの金網でろ過した。ガラス容器の底に残ったクロロプレン系ラテックス組成物の厚みが2mm以上となるか、金網に残った凝固物

を125℃で1時間乾燥した凝固物が、クロロプレン系ラテックス組成物の固形分に対して0.005%以上となるまでの期間を記録した。評価結果を表1及び2に示す。

[0108] (機械的安定性)

JIS K 6828に準拠してマーロン式試験装置を用い、クロロプレン系ラテックス組成物50gに、荷重10kg、回転数1000rpmのせん断力を10分間加えた際に発生した凝固物の量を評価した。マーロン式試験装置のローター部分に付着した凝固物をSUS80メッシュ金網上に採取し、純水洗浄、減圧乾燥を行って質量を計測した。評価結果を表1及び2に示す。表中の値は、生成した凝固物を乾燥計量して下記の式により算出したものであり、値が小さいほどせん断力に対して安定であることを示す。

$$\text{機械的安定性 (\%)} = \text{凝固物乾燥質量 [g]} / 50 \text{ [g]} \times 100$$

[0109] <接着剤の調製>

各実施例及び比較例のクロロプレン系ラテックス組成物と、粘着付与樹脂（テルペンフェノール、荒川化学工業株式会社製、タマノルE-100（固形分濃度53%））と、金属酸化物（水性亜鉛華、大崎工業株式会社製、AZ-SW（固形分濃度50%））を表1及び表2に記載の配合で混合し、接着剤を調製した。

[0110] <接着剤の評価>

得られた接着剤を、帆布（25×150mm）2枚にそれぞれ300g（固形分）/m²となるように刷毛で塗布し、80℃雰囲気下9分間乾燥し、室温で1分間放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧着して接着サンプルを得た。得られた接着サンプルについて、以下の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0111] (初期剥離強度)

得られた接着サンプルをローラー圧着後、室温にて10分間放置した。引張り試験機を用いて、引張り速度200mm/minでT型剥離試験を行った。

[0112] (常態剥離強度)

得られた接着サンプルを室温にて5日間放置した後、引張り試験機を用いて引張り速度200mm/minでT型剥離試験を行った。

[0113] (耐水強度)

得られた接着サンプルを室温で5日間放置した後、さらに、23℃の水中に2日間浸漬し、引張り試験機を用いて引張り速度200mm/minでT型剥離試験を行った。

[0114] (耐熱接着力)

得られた接着サンプルを室温で5日間放置した後、さらに、80℃雰囲気下に15分間放置し、80℃雰囲気下で200mm/分の速度でT型剥離試験を行った。

[0115]

[表1]

表 1					実施例							
					1	2	3	4	5	6	7	8
重合処方 (全単量体 100質量部 に対する組成)	単量体	初添	クロロブレン	質量部	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2
			カルボキシル基を含む ビニル単量体	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2
		分添	クロロブレン	質量部	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8
	連鎖 移動剤	初添	オクチルメルカプタン	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		分添	オクチルメルカプタン	質量部	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	乳化剤	初添	ポリビニルアルコール	質量部	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			ノニオン系界面活性剤	質量部	0.39	0.52	0.26	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	還元剤	初添	Na ₂ SO ₃	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	溶媒	初添	水	質量部	106.3	106.3	106.3	106.3	106.3	106.3	106.3	106.3
各成分の 物性	ポリビニル アルコール	重合度	-	300	300	300	300	300	400	300	300	
		けん化度	mol%	88	88	88	85	95	88	88	88	
	ノニオン系 界面活性剤	HLB値	-	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	3.5	8.6	
重合条件	重合温度			°C	35	35	35	35	35	35	35	35
	重合率			%	98	98	98	98	98	98	98	98
重合溶液 物性	単量体分添開始直後の重合溶液の キュムラント平均粒子径			nm	168	194	172	165	171	182	174	179
	重合停止時の重合溶液の キュムラント平均粒子径			nm	304	289	309	300	315	311	307	322
	重合中の重合溶液の最大粘度			mPa・s	265	187	264	273	231	257	271	273
	単量体分添終了時の重合溶液の粘度			mPa・s	219	163	186	223	209	234	216	195
クロロブレン系 ラテックス 組成物	クロロ ブレン系 共重合体 100質量部に 対する量	グラフト共重合体中の ポリビニルアルコール構造	質量部	1.23	1.72	0.78	1.34	0.64	1.13	1.06	1.30	
		遊離ポリビニルアルコール	質量部	2.29	1.79	2.76	2.18	2.91	2.40	2.47	2.22	
		クロロブレン系共重合体中の カルボキシル基を含む ビニル単量体単位	質量部	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
		遊離した、 カルボキシル基を含む ビニル単量体	質量部	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
	クロロ ブレン系 ラテックス 組成物 100質量部 に対する量	クロロ ブレン系 ラテックス 組成物 100質量部 に対する量	クロロブレン単量体単位と カルボキシル基を含む ビニル単量体単位の合計 (遊離単量体を含まない)	質量部	47.93	47.87	47.99	47.93	47.93	47.93	47.93	
			ポリビニルアルコール構造 (遊離ポリビニル アルコールを含む)	質量部	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
			ノニオン系界面活性剤	質量部	0.19	0.25	0.13	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	評価		貯蔵安定性	週間	8	8	8	6	6	6	6	8
			機械的安定性	%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
接着剤	配合組成		クロロブレン系 ラテックス組成物	質量部	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
			粘着付与樹脂	質量部	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
			金属酸化物	質量部	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	評価		初期剥離強度	N/mm	4.0	3.5	4.4	4.1	4.1	4.2	4.0	4.0
			常態剥離強度	N/mm	5.6	5.2	5.7	5.5	5.7	5.7	5.6	5.5
			耐水強度	N/mm	2.9	3.0	3.6	3.0	2.9	3.0	2.9	2.9
			耐熱接着力	N/mm	1.3	1.2	1.6	1.3	1.2	1.4	1.3	1.4

[0116]

[表2]

表 2					比較例							
					1	2	3	4	5	6	7	8
重合処方 (全単量体 100質量部 に対する組成)	単量体	初添	クロロブレン	質量部	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2
			カルボキシル基を含む ビニル単量体	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2
		分添	クロロブレン	質量部	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8
	連鎖 移動剤	初添	オクチルメルカプタン	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		分添	オクチルメルカプタン	質量部	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	乳化剤	初添	ポリビニルアルコール	質量部	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			ノニオン系界面活性剤	質量部	0.07	0.78	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	還元剤	初添	Na ₂ SO ₃	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	溶媒	初添	水	質量部	156.3	156.3	156.3	156.3	156.3	156.3	156.3	156.3
各成分の 物性	ポリビニル	アルコール	重合度	-	300	300	300	300	200	500	300	300
	アルコール		けん化度	mol%	88	88	80	98.5	88	88	88	88
	ノニオン系 界面活性剤		HLB値	-	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	2.8	10.5
重合条件	重合温度			°C	35	35	35	35	35	35	35	35
	重合率			%	98	98	98	98	98	98	98	98
重合溶液 物性	単量体分添開始直後の重合溶液の キュムラント平均粒子径			nm	161	175	253	241	266	167	279	238
	重合停止時の重合溶液の キュムラント平均粒子径			nm	366	379	456	422	391	386	436	445
	重合中の重合溶液の最大粘度			mPa・s	133	177	739	794	503	678	534	638
	単量体分添終了時の重合溶液の粘度			mPa・s	114	159	640	533	411	579	426	543
クロロブレン系 ラテックス 組成物	クロロ ブレン系 共重合体 100質量部に 対する量		グラフト共重合体中の ポリビニルアルコール構造	質量部	0.07	1.86	1.34	0.36	1.27	1.06	0.78	1.27
			遊離ポリビニルアルコール	質量部	3.50	1.65	2.18	3.20	2.26	2.47	2.76	2.26
			クロロブレン系共重合体中の カルボキシル基を含む ビニル単量体単位	質量部	1.0	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
			遊離した、 カルボキシル基を含む ビニル単量体	質量部	1.0	1.4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	クロロ ブレン系 ラテックス 組成物 100質量部 に対する量		クロロブレン単量体単位と カルボキシル基を含む ビニル単量体単位の合計 (遊離単量体を含まない)	質量部	48.08	47.74	47.93	47.93	47.93	47.93	47.93	47.93
			ポリビニルアルコール構造 (遊離ポリビニル アルコールを含む)	質量部	1.72	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
			ノニオン系界面活性剤	質量部	0.03	0.38	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	評価		貯蔵安定性	週間	4	8	1	1	1	1	1	1
			機械的安定性	%	0.24	0.02	2.50	1.23	0.47	1.20	0.33	0.42
接着剤	配合組成		クロロブレン系 ラテックス組成物	質量部	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
			粘着付与樹脂	質量部	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
			金属酸化物	質量部	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	評価		初期剥離強度	N/mm	4.2	2.5	4.1	4.2	4.1	4.0	3.8	3.7
			常態剥離強度	N/mm	5.7	2.8	5.3	5.5	5.4	5.4	5.1	5.2
			耐水強度	N/mm	3.3	2.1	2.8	2.9	2.8	2.9	3.0	3.1
			耐熱接着力	N/mm	1.5	0.5	1.2	1.2	1.1	1.3	1.2	1.1

請求の範囲

- [請求項1] クロロプレン系共重合体、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を含むクロロプレン系ラテックス組成物であって、
- 前記クロロプレン系共重合体は、クロロプレンに由来する単量体単位とカルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を含み、
- 前記ポリビニルアルコールは、重合度が250～450であり、けん化度が85～95mol%であり、
- 前記界面活性剤は、HLB値が3.0～10.0であり、
- 前記クロロプレン系ラテックス組成物は、前記クロロプレン系ラテックス組成物100質量部に対して、前記界面活性剤を0.04～0.36質量部含有する、
- クロロプレン系ラテックス組成物。
- [請求項2] 前記クロロプレン系共重合体は、
- 前記クロロプレンに由来する単量体単位、前記カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位及びポリビニルアルコールに由来する構造を含むグラフト共重合体を含む、請求項1に記載のクロロプレン系ラテックス組成物。
- [請求項3] 前記クロロプレン系共重合体は、前記クロロプレン系共重合体を100質量部としたとき、
- 前記カルボキシル基を含むビニル単量体に由来する単量体単位を0.01～5.0質量部含み、
- ポリビニルアルコールに由来する構造を、0.3～5.0質量部含む、請求項1又は請求項2に記載のクロロプレン系ラテックス組成物。
- [請求項4] 前記界面活性剤がノニオン系界面活性剤を含む、
- 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のクロロプレン系ラテックス組成物。

- [請求項5] 前記カルボキシル基を含むビニル単量体が α , β -不飽和カルボン酸を含む、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のクロロプレン系ラテックス組成物。
- [請求項6] クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法であって、
前記製造方法は、クロロプレン単量体及びカルボキシル基を含むビニル単量体を含む原料単量体を重合する重合工程を含み、
前記重合工程では、ポリビニルアルコール、及び界面活性剤を添加し、
前記重合工程では、前記原料単量体の少なくとも一部を重合開始後に分添し、
前記重合工程において、重合停止時の重合溶液のキュムラント解析を用いて得られた平均粒子径と、前記原料単量体の分添開始直後の重合溶液のキュムラント解析により得られた平均粒子径との差が、150nm以下である、クロロプレン系ラテックス組成物の製造方法。
- [請求項7] 原料単量体の分添終了時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が280mPa・s以下であり、
重合停止時の重合溶液のB型粘度計で測定した粘度が150mPa・s以上である、
請求項6に記載のクロロプレン系ラテックス組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項1から請求項5のいずれか一項に記載のクロロプレン系ラテックス組成物を含有する水性接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 11/02(2006.01)i; **C08F 2/24**(2006.01)i; **C08F 236/18**(2006.01)i; **C08K 5/00**(2006.01)i; **C08L 29/04**(2006.01)i;
C09J 11/06(2006.01)i; **C09J 111/02**(2006.01)i; **C09J 151/04**(2006.01)i
 FI: C08L11/02; C08L29/04 C; C08K5/00; C08F236/18; C08F2/24 Z; C09J111/02; C09J11/06; C09J151/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L11/02; C08F2/24; C08F236/18; C08K5/00; C08L29/04; C09J11/06; C09J111/02; C09J151/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/111144 A1 (DENKA CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text	1-8
A	WO 2004/101670 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 25 November 2004 (2004-11-25) entire text	1-8
A	JP 55-3425 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 11 January 1980 (1980-01-11) entire text	1-8
A	JP 2014-152183 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 25 August 2014 (2014-08-25) entire text	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011594

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/111144	A1	04 June 2020	(Family: none)	
WO	2004/101670	A1	25 November 2004	US 2007/0072983 A1 entire text US 2010/0076149 A1 EP 1624018 A1 KR 10-2006-0015593 A CN 1788046 A ES 2373719 T	
JP	55-3425	A	11 January 1980	(Family: none)	
JP	2014-152183	A	25 August 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 11/02(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i; C08F 236/18(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 111/02(2006.01)i; C09J 151/04(2006.01)i FI: C08L11/02; C08L29/04 C; C08K5/00; C08F236/18; C08F2/24 Z; C09J111/02; C09J11/06; C09J151/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L11/02; C08F2/24; C08F236/18; C08K5/00; C08L29/04; C09J11/06; C09J111/02; C09J151/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/111144 A1 (デンカ株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 全文	1-8
A	WO 2004/101670 A1 (電気化学工業株式会社) 25.11.2004 (2004 - 11 - 25) 全文	1-8
A	JP 55-3425 A (電気化学工業株式会社) 11.01.1980 (1980 - 01 - 11) 全文	1-8
A	JP 2014-152183 A (電気化学工業株式会社) 25.08.2014 (2014 - 08 - 25) 全文	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.05.2023		国際調査報告の発送日 06.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011594

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/111144	A1	04.06.2020	(ファミリーなし)	
WO	2004/101670	A1	25.11.2004	US 2007/0072983	A1
				全文	
				US 2010/0076149	A1
				EP 1624018	A1
				KR 10-2006-0015593	A
				CN 1788046	A
				ES 2373719	T
JP	55-3425	A	11.01.1980	(ファミリーなし)	
JP	2014-152183	A	25.08.2014	(ファミリーなし)	