

(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2007-217668

(P2007-217668A)

(43) 公開日 平成19年8月30日(2007.8.30)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 11/02	(2006.01)	C08L 11/02		4H017
C08K 5/32	(2006.01)	C08K 5/32		4J002
C09K 3/10	(2006.01)	C09K 3/10	H	4J038
C09J 111/02	(2006.01)	C09J 111/02		4J040
C09D 111/02	(2006.01)	C09D 111/02		
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 41 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2007-4455 (P2007-4455)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成19年1月12日 (2007.1.12)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102006001942.3		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成18年1月14日 (2006.1.14)		ドイツ連邦共和国デー－51368レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100100158
			弁理士 鯨島 睦
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水性分散液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】クロロプレン系接着剤の貯蔵安定性と、使用時の老化と変色を防止した新規な含水組成物を提供する。

【解決手段】クロロプレンの重合後に残存モノマーを除去し、次いでヒドロキシアルキルアミンの添加により、発生する塩化水素を捕捉し、分散液のpHを安定化させて、さらにヒドロキシアルキルアミンの効果により、酸化が防止されるポリクロロプレン/ヒドロキシアルキルアミン誘導体含有含水組成物及びその製造法、及び該組成物を接着剤、シーラント、塗料に適用したもの。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

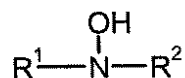
【請求項 1】

残存モノマーを含有しない水性ポリマー分散液であって、下記の成分 (A) 及び (B) を含有する該水性ポリマー分散液：

(A) ポリクロロブレン粒子、及び

(B) 下記の一般式 (I) で表されるヒドロキシルアミン誘導体：

【化 1】



10

式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して、水素原子 (H)、線状若しくは分枝状で、飽和若しくは不飽和の、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル残基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール残基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ -アラルキル残基若しくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を示すか、あるいは、 R^1 及び R^2 は、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を介して相互に結合する。

【請求項 2】

ヒドロキシルアミン誘導体 (B) を、分散液の固形分に基づいて、0.05 ~ 2 重量 % 含有する請求項 1 記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 3】

ヒドロキシルアミン誘導体 (B) を、分散液の固形分に基づいて、0.1 ~ 1.0 重量 % 含有する請求項 1 記載の水性ポリマー分散液。

20

【請求項 4】

ヒドロキシルアミン誘導体 (B) として、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン及び / 又は N-イソプロピルヒドロキシルアミンを含有する請求項 1 記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 5】

請求項 1 記載の水性ポリマー分散液を含有する接着剤配合物又はシーラント配合物。

【請求項 6】

請求項 5 記載の接着剤配合物を用いて被覆された支持体。

【請求項 7】

請求項 1 記載の水性ポリマー分散液から得られるポリマー塗料。

30

【請求項 8】

請求項 7 記載のポリマー塗料によって結合された支持体。

【請求項 9】

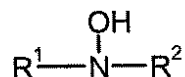
下記の工程 (1) ~ (3) を含む水性ポリクロロブレン分散液の製造法：

(1) モノマー性ポリクロロブレンを重合させ、

(2) 残存するモノマー及びその他の揮発性成分を蒸留によって除去し、次いで

(3) 下記の一般式 (I) で表されるヒドロシアルキルアミンを添加する：

【化 2】



40

式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して、水素原子 (H)、線状若しくは分枝状で、飽和若しくは不飽和の、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル残基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール残基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ -アラルキル残基若しくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を示すか、あるいは、 R^1 及び R^2 は、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を介して相互に結合する。

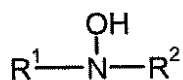
【請求項 10】

水性ポリクロロブレン分散液の安定化法であって、該分散液の調製後、残存モノマーを除去し、次いで、下記の一般式 (I) で表されるヒドロシアルキルアミンを添加する工

50

程を含む該安定化法：

【化 3】



式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して、水素原子 (H)、線状若しくは分枝状で、飽和若しくは不飽和の、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル残基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール残基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ -アラルキル残基若しくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を示すか、あるいは、 R^1 及び R^2 は、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を介して相互に結合する。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願のクロス・リファレンス

本願は、米国特許法 35 U.S.C. 119 条 (a) ~ (d) の規定により、独国特許出願 DE 10 200 600 1942 (出願日：2006 年 1 月 14 日) に基づく優先権を主張する出願である。

発明の分野

ポリクロロブレンとヒドロキシルアミン誘導体に基づく含水組成物、特に水性ポリマー分散液、該含水組成物の製造法、該含水組成物の用途 (特に、シーラント及び塗料の製造原料、就中、接着性塗料の製造原料としての用途)、片面若しくは両面に該含水組成物を塗布した支持体の結合法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポリクロロブレン (CR) に基づく触圧接着剤としては、結合されるべき支持体へ塗布された後で乾燥させる溶剤含有接着剤が主流を占めている。該支持体を加圧下で接合させることによって、接合後、直ちに高い初期強度を有する接合構造体を得られる。

【0003】

生態学的理由から、対応する水性 CR 接着剤配合物を得るために加工できる適当な水性 CR 接着性分散液に対する需要が高まっている。この種の接着剤配合物は、例えば、噴霧混合法によって使用されている。この場合、水性接着剤配合物と凝固剤は、スプレーガン内へ別々に送給された後、スプレージェット中で混合され、該 CR 接着剤は支持体上で凝固する。この方法の概説書としては、下記の非特許文献 1 及び 2 が例示される。

30

【0004】

しかしながら、多くの場合、水性 CR 分散液又は配合物に適当な貯蔵安定性と使用時の安全性を付与するため、又は接着性塗料の老化と変色を防止するために、例えば、安定剤及び/又は酸化防止剤のような添加剤を添加することが必要になる。

【0005】

後者の目的のためには、水性配合物を酸化亜鉛と混合することが有利である。この理由は、酸化亜鉛は、ポリクロロブレン分散液に基づく配合物中において、CR ポリマーからの HCl の放出に起因する接合支持体の変色と接着剤層の急激な老化に逆らう作用をするからである。

40

【0006】

酸化防止剤も添加される。好ましい酸化防止剤はオリゴ官能性の芳香族第二アミン又はオリゴ官能性置換フェノール類、例えば、下記の非特許文献 3 に記載されているような次のタイプの生成物である：6-PPD [N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン；「ブルカノックス (登録商標)」、ランクセス・ドイツュラント社]、DTPD, DDA, BPH 及び BHT 等。「ブルカノックス DDA」(ジフェニルアミン誘導体) が特に有効である。

【0007】

50

しかしながら、今日まで知られている酸化亜鉛分散液は沈殿する傾向を示す。このような沈殿又は相分離は許容されず、特にこの種の接着剤配合物を噴霧混合において使用する場合には、ノズルを閉塞させるので許容されない。ノズルの清浄化処理は時間を浪費してコスト集約的であり、経済的観点から満足できる処理ではない。

【 0 0 0 8 】

有機酸化防止剤は変色に対して耐性を示さないか（オリゴ官能性の芳香族第二アミンの場合）、または、有効性が低い（オリゴ官能性置換フェノール類の場合）。

【非特許文献 1】「ハンドブック・オブ・アドヘシブズ」、イルビング・スカイスト、チャップマン、ホール（ニューヨーク）、第 3 版、1990 年、第 15 部、第 301 頁。

【非特許文献 2】R・ムッシュラ、「アドヘシブズ・エイジ」、2001 年 1 月、第 17 頁、「発泡体 - 接着用のディスパーコル（登録商標）C に基づく接着剤の噴霧混合」、バイエル社の技術情報、no. KA - KR - 0001d / 01 / 05.96。

【非特許文献 3】「ゴム工業用ハンドブック」（1992 年版）、バイエル社（レバークーゼン、ドイツ）発行、第 4 章、「ブルカノックス」、第 423 頁。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明が解決しようとする課題は、残存モノマーを含まず、貯蔵安定性を示すと共に、接合されるべき支持体へ塗布された後で、ポリマーからの HCl の放出に対して高い耐性を示す新規な水性ポリクロロブレン分散液及び接着剤配合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

水性ポリクロロブレン分散液と配合物の安定化が、ヒドロキシルアミン及びその誘導体の添加によって著しく改善されることが判明した。ヒドロキシルアミンは、従来から使用されている酸化防止剤に加えて添加してもよく、あるいは、常套の酸化防止剤の一部又は全部をヒドロキシルアミンで代替させてもよい。

【 0 0 1 1 】

ヒドロキシルアミンはポリクロロブレンから放出される HCl を捕捉することによってポリクロロブレン分散液を安定化させ、また、水性配合物から形成される乾燥フィルム中のラジカル反応を停止させることによって酸化防止剤として作用する。

【 0 0 1 2 】

ナノメーターサイズの酸化亜鉛を使用することによって、付加的な安定化が達成され、これによって、従来技術における酸化亜鉛分散液の沈殿の問題が解決される。さらに、ナノメーターサイズの二酸化ケイ素分散液も、水性配合物から形成される乾燥フィルムの変色と HCl の放出に対する耐性に関して安定化効果をもたらす。

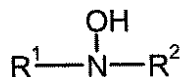
【 0 0 1 3 】

本発明は、下記の成分（A）～（C）を含有する組成物を提供する：

（A）ポリクロロブレン粒子、

（B）下記の一般式（I）で表されるヒドロキシルアミン誘導体：

【化 1】



（式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して、水素原子（H）、線状若しくは分枝状で、飽和若しくは不飽和の、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル残基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ - アリール残基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ - アラルキル残基若しくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ - シクロアルキル残基を示すか、あるいは、 R^1 及び R^2 は、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ - シクロアルキル残基を介して相互に結合する。）、及び

（C）水。

該組成物は、特に水性分散液である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本願の特許請求の範囲と明細書（実施例を含む）においては、特に明確に規定しない限り、全ての数値は、「約」という用語が明確に付加されていなくても、該用語を修飾させて読んでもよい。また、特許請求の範囲と明細書に記載の数値範囲は、該範囲に包含される全ての下位の範囲を含む。

【0015】

本発明の範囲内に包含されるポリクロロブレン粒子は、ポリクロロブレン（ポリ - （2 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエン））の粒子及びプロクロブレン含有コポリマーの粒子である。

10

【0016】

ポリクロロブレン（ポリ - （2 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエン））の粒子は水性分散液の状態で本発明による組成物中へ添加するのが簡便である。ポリクロロブレン分散液の調製法自体は既知であり、該分散液はアルカリ性水性媒体中での乳化重合によって得られ、これに関しては下記の文献を参照されたい：「ウルマン・エンサイクロペディー・デア・テヒニッシェンヘミー」、第13巻、第614頁、フェアラク・ヘミー（バインハイム、ニューヨーク）、第4版（1997年）；「エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー」、第3巻、第705頁～第730頁、ジョン・ウィリー（ニューヨーク）、1965年；「メトードン・デア・オーガニッシェンヘミー」（フーベン・ベイル）、第14巻（1）、第733頁以降、ゲオルク・チーメ・フェアラク（ストウツガルト）、1961年。

20

【0017】

例えば、WO 02 / 24825（実施例2）及び独国特許公報DE - A - 3002734（実施例6）に記載されているような連続重合によって調製されるポリクロロブレン分散液は特に好ましい分散液である。この場合、調節剤の含有量は0.01～0.5重量%の範囲内で変化させることができる。

【0018】

適当な共重合性モノマーとしては、1分子あたり3～12個の炭素原子及び1個若しくは2個の共重合性C = C二重結合を有する化合物が好ましい。好ましい共重合性モノマーとしては、2, 3 - ジクロロブタジエン及び1 - クロロブタジエンが例示される。

30

【0019】

本発明方法に使用するためのポリクロロブレン分散液は温度が0～70（好ましくは5～45）で、pHが10～14（好ましくは11～13）の条件下における乳化重合によって調製される。活性化は常套の活性剤又は活性剤系を用いておこなわれる。

【0020】

活性剤又は活性剤系としては下記のものが例示される：フォルムアミジンスルフィン酸、カリウムペルオキシジスルフェート、カリウムペルオキシジスルフェート及び所望によるアントラキノン - - スルホン酸のナトリウム塩若しくは銀塩に基づくレドックス系（この場合、レドックスの相手としては、フォルムアミジンスルフィン酸、ヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩、ナトリウムスルファイト及びナトリウムジチオナイトのような化合物が使用される）。ペルオキシド及びヒドロペルオキシドに基づくレドックス系も適当な活性剤系である。本発明において用いるポリクロロブレンは、連続重合法及びバッチ重合法のいずれによっても製造できるが、連続重合法が好ましい。

40

【0021】

本発明によるポリクロロブレンの粘度を調整するためには、常套の連鎖延長剤を使用することができ、この種の連鎖延長剤としては、メルカプタン類（例えば、DE - A 3002711、英国特許公報GB - A 1048235及び仏国特許公報FR - A 2073106等参照）、及びキサントゲンスルフィド（例えば、DE - A 1186215、DE - A 2156453、DE - A 2306610、DE - A 3044811、ヨーロッパ特許公報EP - A 0053319、GB - A 512458、GB - A 952156、米国特許

50

公報 US - A 2 3 2 1 6 9 3、及び US - A 2 5 6 7 1 1 7 等参照) 等が例示される。

【0022】

重合反応は、一般にモノマー転化率が 50 ~ 95 % (好ましくは 60 ~ 80 %) に達する時点で停止させる。この場合、抑制剤としては、例えば、フェノチアジン、t - プチルピロカテコール又はジエチルヒドロキシルアミン等を重合反応系へ添加することができる。

【0023】

上記のラジカル乳化重合反応においては、モノマーは種々の配置様式 (即ち、トランス - 1, 4 配置、シス - 1, 4 配置、1, 2 配置及び 3, 4 配置) でポリマー鎖中へ組み込まれ、1, 2 位置に組み込まれるモノマーは、ポリマーからの HCl の放出の原因となる不安定で容易に分離される塩素原子を保有する。これらに関しては、次の文献を参照されたい: W. オブレヒト (フーベン・ベイル)、「メトーデン・デア・オーガニッシェンヘミー」、第 20 巻、第 3 部;「高分子量物質」、第 845 頁 (1987 年)。

10

【0024】

重合後、残存するモノマー性クロロブレンを水蒸気蒸留によって除去することによって、残存モノマーを含まない分散液が得られる。水蒸気蒸留は、例えば、次の文献に記載方法に従っておこなうことができる: W. オブレヒト (フーベン・ベイル)、「メトーデン・デア・オーガニッシェンヘミー」、第 20 巻、第 3 部;「高分子量物質」、第 852 頁 (1987 年)。水蒸気蒸留を繰り返すことによって、ポリマー中に含まれるモノマー性クロロブレンの含有量を約 100 ppm (好ましくは 50 ppm 以下) まで低減させることができる。本発明においては、このような分散液は、残存モノマーを含有しない分散液として分類される。なお、この過程においては、重合段階から得られた分散液 (ラテックス) 中に存在するジエチルヒドロキシルアミン (停止剤) の含有量は、検出限界値 (> 1 ppm) よりも低い値まで低下する。

20

【0025】

重合を停止させるための重合抑制剤としてヒドロキシルアミンの単独使用又は他の停止剤との併用に関しては次の文献を参照されたい:「メトーデン・デア・オーガニッシェンヘミー」(フーベン・ベイル)、第 14 巻 (1)、第 435 頁、第 441 頁、及び第 746 頁以降、ゲオルク・チーメ・フェアラク (ストウツガルト)、1961 年。

【0026】

重合中の「ポップコーン形成」として知られている現象を抑制するための特定のヒドロキシルアミンの有効性も該文献に記載されている。

30

【0027】

本発明による安定化効果は、残存モノマーを含まない最終的なポリマー分散液にはみられない。この理由は、先に言及したように、前記のヒドロキシルアミンは、毒物学的理由から重合の終了後に直ちに得られるラテックスから、例えば、水蒸気蒸留によって除去される残存モノマーと共に除去されるからである。

【0028】

モノマー含有量の少ないポリクロロブレン分散液中の固形分含有量は、必要に応じて、濃縮過程によるその後の過程 (クリーミング過程) によって増加させることができる。このクリーミング過程は、例えば、アルギン酸塩の添加によっておこなわれるか (「ネオブレンラテックス、ジョン C. カール、E. I. デュポン、1964 年、第 13 頁」参照)、又は融合助剤を用いるクリーミング過程によっておこなわれるが (DE - A 1 0 1 4 5 0 9 7 参照)、後者が特に好ましい。

40

【0029】

本発明の好ましい態様においては、ポリクロロブレン粒子は 220 nm 未満の平均一次粒子径を有する。

【0030】

DIN 53206; 1992 - 08 に類似して、「一次粒子」という用語は、適当な物理的方法によって単一体として検知される粒子を示す。ポリクロロブレン粒子に関して

50

は、該粒子がほぼ球形であるために、「直径」という用語を使用することが可能である。

【0031】

ポリクロロブレン粒子の平均一次粒子径は、好ましくは超遠心分離法により、本発明に従って測定される。重量平均値で示す。超遠心分離法に関しては次の文献を参照されたい：H. G. ミュラー、Progr. Colloid. Polym. Sci.、第107巻、第180頁～第188頁（1997年）。

【0032】

220 nmよりも大きな平均一次粒子径は不利である。何故ならば、この場合には、ポリクロロブレン分散液から残存モノマー（2-クロロ-1,3-ブタジエン）を水蒸気蒸留によって除去する間に望ましくない沈降が発生するからである。

10

【0033】

本発明の別の好ましい態様においては、ポリクロロブレン粒子は60 nmよりも大きな平均一次粒子径を有する。

【0034】

60 nm未満の平均一次粒子径は不利である。何故ならば、ポリマー分散液中の固形分の含有量を>55重量%にすることができなくなるからである。従って、例えば、78 nmの粒径を有するスチレン-ブタジエン（SBR）ラテックスをアルギン酸アンモニウムを用いて濃縮させることはできない（Ind. Eng. Chem.、第43巻、第407頁（1951年））。

【0035】

20

好ましくは、ポリクロロブレン粒子は60～220 nm（より好ましくは70～160 nm）の平均一次粒子径を有する。

【0036】

このような平均一次粒子径を有するポリクロロブレン粒子は、本発明による組成物を調製するために使用される水性分散液及び該水性分散液から得られる本発明による組成物中に存在する。

【0037】

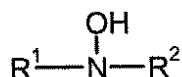
本発明に従って使用するためのヒドロキシルアミンの調製法は既知であり、例えば、次の文献に記載されている：「メトーデン・デア・オーガニッシェンヘミー」（フーベン・ペイル）、第10巻（1）、第1097頁～第1279頁、ゲオルク・チーメ・フェアラーク（ストウツガルト）、1971年。

30

【0038】

このようなヒドロキシルアミンは次の一般式（I）で表される：

【化2】



式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して、水素原子（H）、線状若しくは分枝状で、飽和若しくは不飽和の、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル残基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール残基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ -アラルキル残基若しくは $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を示すか、あるいは、 R^1 及び R^2 は、非置換、一置換若しくは多置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキル残基を介して相互に結合する。

40

【0039】

適当なヒドロキシルアミンには、例えば、脂肪族及び芳香族のヒドロキシルアミン（N-置換及びO-置換されたヒドロキシルアミンを含む）が包含される。N-置換された脂肪族及び芳香族の低分子量ヒドロキシルアミンが好ましい。本発明においては、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-イソプロピルヒドロキシルアミン、N, N-ジベンジルヒドロキシルアミン、N, N-ジブチルヒドロキシルアミン、及びN-t-ブチルヒドロキシルアミンが特に好ましい。

【0040】

50

本発明によれば、ヒドロキシルアミンは最終的なポリクロロブレン分散液中へ単独で添加されるか、又は他の助剤と共に添加される。ヒドロキシルアミンの添加量は、老化から保護しようとするポリクロロブレンの性状と所望の保護効果の程度に応じて左右されが、当業者であれば、予備的な試験によって容易に決定することができる。ヒドロキシルアミンの一般的な添加量は、固形分に基づいて、0.05～2重量%（好ましくは、0.1～1重量%）である。ヒドロキシルアミンはいずれの時点で添加してもよいが、好ましくは、分散液の重合による調製直後に添加するか、又は最終的な配合物中への後添加剤として添加してもよい。

【0041】

本発明による組成物は、付加的にナノメートルサイズの酸化亜鉛粒子（D1）（平均粒度：150nm未満、好ましくは100nm未満、特に好ましくは50nm未満）を含有していてもよい。ナノメートルサイズの酸化亜鉛粒子は球状ではないので、粒子の大きさは「平均粒子径」を用いて表現するよりも、「粒度」を用いて表現するほうがより正確である。

10

【0042】

この種の酸化亜鉛粒子（D1）は、本発明による組成物中においては、一次粒子として存在していてもよく、また、凝集塊の状態が存在していてもよい。本発明においては、「酸化亜鉛の平均粒度」という用語は、超遠心分離法によって決定される平均粒度を意味し、一次粒子の大きさと存在することがある凝集塊の大きさも含まれ、重量平均値で規定される。この点に関しては、次の文献を参照されたい：H.G. ミュラー、Progr. Colloid Polym. Sci.、第107巻、第180頁～第188頁（1997年）。

20

【0043】

ナノメートルサイズの酸化亜鉛粒子は、ZnOの水性分散液の状態では本発明による組成物中へ添加する態様が簡便である。このような水性分散液は付加的に高沸点溶剤（例えば、トリエタノールアミン又はエチレングリコール）及び/又は表面改質性化合物を含有していてもよい。ZnO粒子は、前記の粒度を有する非凝集性ZnO一次粒子若しくはZnO凝集塊、又は分散されたZnO一次粒子とZnO凝集塊との混合物から構成されていてもよい。

【0044】

本発明による組成物を製造するために使用される好ましい酸化亜鉛の水性分散液は種々の方法によって調製することができる。しかしながら、特に適当な方法は、亜鉛塩溶液からアルカリを用いて酸化亜鉛粒子を沈殿させ、該沈殿物をさらに加工することによって分散液を調製する方法である。

30

【0045】

適当な分散液を以下に例示する：

I) 酸化亜鉛ゲル（平均一次粒度：<15nm）の再分散によって調製される酸化亜鉛ゾル（例えば、国際公開公報WO00/50503参照）。使用する溶剤としては、水又は水/エチレングリコール混合物が適当であり、所望により、表面改質性化合物を溶剤に添加してもよい。

【0046】

II) 例えば、国際公開公報WO02/083797に記載の方法によって製造される酸化亜鉛ゾル（平均一次粒度：<30nm、凝集塊の平均粒度：<100nm）（例えば、国際公開公報WO02/083797参照）。

40

【0047】

本発明による組成物を調製するために適当なZnO分散液は、表面改質酸化亜鉛（例えば、DE-A10163256参照）を原料として、該公報に記載のいずれかの方法によって調製されるZnO分散液である。

【0048】

本発明の好ましい態様においては、本発明による組成物は他の添加剤、例えば、特に二酸化ケイ素粒子（D2）を含有する。二酸化ケイ素粒子と酸化亜鉛粒子との併用によって

50

、接着性分散液の粘度は増加する。ナノメーターサイズの酸化亜鉛粒子(D1)と二酸化ケイ素粒子(D2)を共存させた分散液は特に好ましい。

【0049】

前述の超遠心分離法によって決定される二酸化ケイ素の平均粒度又は二酸化ケイ素粒子(粒子がほぼ球形の場合)の平均粒子径は、好ましくは1~400nm(より好ましくは5~100nm、特に好ましくは8~50nm)である。二酸化ケイ素の平均粒子径には、一次粒子の粒子径と存在することある凝集塊の粒子径が含まれる。

【0050】

好ましくは、二酸化ケイ素粒子は、水性分散液(SiO₂粒子の平均粒子径:1~400nm、好ましくは5~100nm、特に好ましくは8~50nm)の状態では本発明による組成物中へ添加する。

10

【0051】

特に好ましくは、二酸化ケイ素の水性分散液は含水シリカゾルの状態で本発明による組成物中へ添加される。シリカゾルの粒度は、本発明による組成物中への配合に際して実質的な変化をもたらさない。

【0052】

本発明において適当な二酸化ケイ素分散液は、原料として、シリカゾル、シリカゲル、熱分解法シリカ、沈降シリカ及びこれらの任意の混合物を用いて調製することができ、これに関しては、次の文献を参照されたい:DE-A10224898。

【0053】

20

粒子の表面上にヒドロキシル基を有するSiO₂粒子も好ましい。水性二酸化ケイ素分散液としては、水性シリカゾルが特に好ましい。

【0054】

本発明の別の好ましい態様においては、本発明による組成物は、前記のZnO粒子とは異なる少なくとも1種の酸化防止剤を含有する。好ましい酸化防止剤は、オリゴ官能性の芳香族第二アミン(D3)及び/又はオリゴ官能性の置換フェノール類(D4)に基づくもの、例えば、下記の文献に記載されているような次のタイプの生成物である:6-PPD、DTPD、DDA、BPH及びBHT等:「ゴム工業用ハンドブック」(1992年版)、バイエル社(レパーカーセン、ドイツ)発行、第4章、「ブルカノックス」、第423頁。「ブルカノックスDDA」(ジフェニルアミン誘導体)が特に有効である。

30

【0055】

HClの放出に対して最適な耐性を示す接着剤を製造するためには、0.1~10重量%(より好ましくは0.2~3重量%)の酸化防止剤、好ましくはオリゴ官能性の芳香族第二アミン(D3)又はオリゴ官能性の置換フェノール類(D4)に基づくものを単独で添加してもよく、あるいは2~30重量%のシリカゾル分散液(D2)と共に添加してもよい。

【0056】

本発明による組成物は、付加的に、その他の常套の接着剤用の助剤及び添加剤(E)を0~79.99重量%含有することができる。

【0057】

40

例えば、他のポリマー(例えば、ポリアクリレート、ポリビニリデンクロリド、ポリブタジエン、ポリビニルアセテート及び/又はスチレン-ブタジエンゴム等)を、好ましくは水性分散液(濃度:組成物の固形分に基づいて30重量%まで)の状態では本発明による組成物中へ添加される。シリカゾルの粒度は、本発明による組成物中への配合に際して実質的な変化をもたらさない。

【0058】

接着剤用のその他の助剤及び添加剤(E)としては、例えば、充填剤(例えば、シリカ粉末、シリカサンド、パライト、炭酸カルシウム、チョーク、ドロマイト又はタルク等)を所望による湿潤剤(例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウムのようなリン酸塩、ポリホスフェート、ナフタレンスルホン酸、ポリアクリル酸のアンモニウム塩若しくはナトリウム塩等)と共に添加してもよい。充填剤及び湿潤剤の配合量は、組成物中の固形分に基づい

50

てそれぞれ、好ましくは75重量%まで（より好ましくは10～60重量%、特に好ましくは20～50重量%は）及び0.2～0.6重量%である。

【0059】

充填剤の添加量は、特に、本発明による組成物が接着剤として使用されるか、又はシーラントとして使用されるかによって左右される。接着剤として使用される場合、充填剤の好ましい最大添加量は、組成物の固形分に基づいて約30～40重量%である。この場合、ポリクロロブレン粒子の好ましい含有量は40重量%を越える量である。

【0060】

シーラントとして使用する場合、充填剤の好ましい最大添加量は、組成物の固形分に基づいて約60～75重量%である。この場合、ポリクロロブレン粒子の好ましい含有量は40重量%未満である。

10

【0061】

さらに別の適当な助剤としては、有機増粘剤、例えば、セルロース誘導体、アルギン酸塩、澱粉、澱粉誘導体、ポリウレタン増粘剤、及びポリアクリリ酸等を、固形分に基づいて約0.01～1重量%使用してもよく、あるいは、無機増粘剤、例えば、ベントナイト等を、固形分に基づいて0.05～5重量%使用してもよい。

【0062】

保存のために、本発明による接着剤組成物には殺カビ剤を添加することができる。殺カビ剤の使用量は、不揮発性成分に基づいて、例えば、0.02～1重量%である。適当な殺カビ剤としては、フェノールとクレゾール誘導体及び有機錫化合物等が例示される。

20

【0063】

本発明によるポリマー分散液には、所望により、粘着性樹脂、例えば、未変性若しくは変性天然樹脂（例えば、ロジンエステル及び炭化水素樹脂等）及び合成樹脂（例えば、フタレート樹脂等）を分散状態で添加することができる。この点に関しては、次の文献を参照されたい：R. ジョーダン及びR. ヒンターバルドナー、「粘着樹脂」、第75頁～第115頁（1994年）、ヒンターバルドナー・フェアラク、ミュンヘン。70 よりも高い軟化点（特に好ましくは、110 よりも高い軟化点）を有するアルキルフェノール樹脂及びテルペン樹脂の分散液が好ましい。

【0064】

可塑剤、例えば、アジペート、フタレート又はホスフェート等に基づく可塑剤を、固形分含量に基づいて0.5～10重量%添加することができる。

30

【0065】

本発明による組成物中の固形分含量は、組成物の全重量に基づいて、好ましくは少なくとも約50重量%（より好ましくは少なくとも約60重量%、就中、70重量%よりも高含量）である。換言すれば、本発明による組成物中の揮発性成分の含有量は、好ましくは約50重量%未満（より好ましくは約40重量%未満、就中、約30重量%未満）である。

【0066】

本発明による組成物中には、有機溶剤、例えば、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、トリエタノールアミン、エチレングリコール又はこれらの任意の混合溶剤を配合することができる。本発明による含水組成物中への有機溶剤の添加量は、揮発性成分の全重量に基づいて多くて約50重量%である。有機溶剤は、例えば、接着が困難な支持体への接着性の改善に役立つ。

40

【0067】

本発明による組成物を製造するためには、下記の成分（A）及び（B）並びに（D1）、（D2）、（D3）、（D4）及び（E）の水性分散液を以下の割合で一緒に混合する方法が簡便である：

（A）ポリクロロ分散液	50～99.95重量%
（B）ヒドロキシルアミン	0.05～2重量%
（D1）酸化亜鉛分散液	0～10重量%

50

(D 2) 二酸化ケイ素分散液	0 ~ 4 0 重量 %
(D 3 、 D 4) 酸化亜鉛以外の少なくとも 1 種の酸化防止剤	0 ~ 1 0 重量 %
(E) 接着剤用の常套のその他の助剤及び添加剤	0 ~ 7 9 . 9 5 重量 %
【 0 0 6 8 】	

上記の配合処方における各成分の重量百分率は、組成物の固形分含量に基づくものであり、全体で 1 0 0 % までである。特に言及しない限り、以下の記載における重量は固形分含量に関するものである。この場合、固形分含量は、不揮発性成分、例えば、特にポリクロロブレン、 ZnO 及び SiO_2 の重量を意味する。揮発性成分には、特に、250 / 15 torr までの条件下で留去可能な高沸点溶剤も含まれる。固形分含量は全体で 1 0 0 重量 % までである。さらに、酸化防止剤 (D 1) の好ましい添加量は、組成物の固形分含量に基づいて 0 ~ 1 0 重量 % (より好ましくは 0 ~ 3 重量 %) である。 10

【 0 0 6 9 】

本発明は、本発明による組成物の製造法であって、含水ポリクロロブレン分散液 (A) を含水ヒドロキシルアミン分散液 (B) 若しくは水溶性ヒドロキシルアミンと混合し、該混合物中へ、所望により酸化亜鉛分散液 (D 1) 及び / 又は二酸化ケイ素分散液 (D 2) 及び / 又は酸化防止剤 (D 3 、 D 4) を添加し、得られる混合物中へ、所望によりさらに接着剤用の常套のその他の助剤及び添加剤 (E) を添加することを含む該製造法にも関する。

【 0 0 7 0 】

本発明による組成物は、接着剤又はシーラント (sealant) として使用することができるが、接着剤としての用途が好ましい。 20

【 0 0 7 1 】

本発明は、接着剤配合物を製造するためのヒドロキシルアミン含有ポリマー分散液の用法、このようにして得られる接着剤配合物自体、該接着剤配合物で被覆された支持体、ポリマー分散液から得られるポリマー塗料、及び該ポリマー塗料によって接合された支持体も提供する。

【 0 0 7 2 】

D I N 1 6 9 2 0 によれば、接着剤は、被着体を表面結合 (接着) と内部強度 (凝集) によって接合させることができる非金属性物質である。

【 0 0 7 3 】

本発明による接着剤配合物は既知の方法、例えば、スプレッド法、流し込み法、ナイフ塗布法、噴霧法、ローラー塗布法又は浸漬塗布法等によって塗布することができる。接着剤皮膜は室温下又は高温下で乾燥させることができる。 30

【 0 0 7 4 】

好ましい塗布法は、例えば、E P - A 0 6 2 4 6 3 4 に記載されているような噴霧法である。

【 0 0 7 5 】

本発明による接着剤は、例えば、類似若しくは非類似の特性を有するいずれの支持体、例えば、木材、紙、プラスチック、織物、革、ゴム又は無機材料 (例えば、セラミック、陶器、繊維ガラス及びセメント等) の接合にも使用されるが、繊維及び紙の含浸、被覆及び積層のために、繊維用又は靴の飾り先の補強用のバインダーとして使用することができる。また、絶縁材料としても使用することができる。 40

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

A . 使用した原料

実施例において使用した原料を以下の表 1 ~ 表 3 に示す。

【表 1】

表1: ポリクロロブレン分散液

分散液	ポリクロロブレン型	製造業者
ディスパーコル® C84	クロロブレンホモポリマーの分散液 (pH12;高結晶性のゲル不含固形分55±0.5%)	バイエル・マテリアルサイエンス社 (独国)

ポリクロロブレン粒子の平均粒子径は95nmであった。

【0077】

10

【表 2】

表2: N,N-ジエチルヒドロキシルアミン(DEHA)

製品	製造業者	製品形態
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	ボーチャーズ社(ランゲンフェルト、独国)	水溶液(85%)

【0078】

【表 3】

表3: 添加剤及び助剤

20

製品	固形分含有量	作用	製造業者
ボーチャーズ® VP9802 (本発明によらない酸化亜鉛分散液)	50%	安定剤	ボーチャーズ社 (ランゲンフェルト、独国)
レノフィット®DDA-50 EM (ジフェニルアミン誘導体の分散液)	50%	抗酸化剤	ライン・ヘミー社 (マンハイム、独国)
ナノメーターサイズの酸化亜鉛分散液A (以下参照)	酸化亜鉛 15%	安定剤	バイエル社(独国)
ディスパーコル® S3030 シリカゾル	30%	安定剤	バイエル社(独国)
デルムンセン® TR93 (テルペンフェノール樹脂分散液)	50%	樹脂	DRT社 (セデックス、仏国)

30

【0079】

「ボーチャーズ(登録商標)VP9802」: 粒度が50000~150000nmの酸化亜鉛の水性分散液。

「ディスパーコル(登録商標)S3030」: 300m²/gの比表面積及び約9nmの平均粒子径を有するシリカゲル。

【0080】

B. 使用したナノメーターサイズの酸化亜鉛分散液Aの製造

nmサイズの酸化亜鉛分散液AはWO 00/50503(実施例1: 酢酸亜鉛二水和物からのメタノール中での酸化亜鉛ゲルの製造)に記載された方法に従って製造した。酸化亜鉛ゲルからの酸化亜鉛ゾルの製造は該国際公開公報の実施例7に記載された方法に準拠しておこなった。酸化亜鉛ゲルを水とトリエタノールアミンのみと混合し、メタノール成分は真空下で除去することによって、トリエタノール/水を媒体とするナノメーターサイズの酸化亜鉛分散液を得た。平均一次粒度は10.5nm(数平均値)であり、酸化亜鉛含量は15%であった。

40

【0081】

C. 測定方法

C1: 熱安定度(HC1安定度)の測定

DIN 53381(方法B)に従って、乾燥させた接着剤試料について試験した。

50

【 0 0 8 2 】

測定法

測定装置：「763PVCサーモマット」（メトローム社（CH-9101、ヘリサウ、スイス）製）。

試料（厚さ：0.1～1mm）を、エッジ長さが約2～3mmになるように切断し、0.2gを秤量して試験管内へ入れ、測定は180℃において、空気をキャリアガスとして使用することによっておこなった。生成したHClガスが再溶解した水の電気抵抗を測定した。電気抵抗が50μS/cmに達するまでの時間をHCl安定度とした。この値が高いほど、測定に供した試料は、HCl放出の点で、より安定である。

【 0 0 8 3 】

D. 結果

D1：貯蔵安定性（pHの変化性）

ジエチルヒドロキシルアミン2gをポリクロロブレン分散液100g中へ攪拌下で添加し、該分散液を60℃で貯蔵した。該分散液を7日間及び14日間貯蔵した後、該分散液のpHを測定した。結果を以下の表4に示す。

【 0 0 8 4 】

【表4】

表4: pHの安定化

番号	1	2*)	固形分含有量(重量%) ¹⁾
ディスパーコル® C84	100	100	55
ジエチルヒドロキシルアミン	-	5	20

分散液のpH:

直後	13.3	13.3
7日後(60℃)	9.9	10.9
14日後(60℃)	9.4	10.3

*) 本発明による実施例 (¹⁾ 分散液の重量部)

【 0 0 8 5 】

D2：種々の酸化亜鉛分散液を使用し、酸化防止剤「レノフィットDDA」をDEHAで置き換えた配合物の熱安定性

結果を以下の表5に示す。

【 0 0 8 6 】

【表5】

表5: 分散液のHCl安定度

番号	3	4*)	5	6*)	固形分含有量 ¹⁾
ディスパーコル® C84	1000	1000	1000	1000	55重量%
レノフィット®DDA-50 EM	20		20		50重量%
ボーチャーズ® VP9802	5.3	5.3			50重量%
ナノメーターサイズの酸化亜鉛A	-		1.7	1.7	15重量%
DEHA		50		50	20重量%
デルムンセン® TR93	300	300	300	300	50重量%
HCl安定度(分)	40	385	85	350	

(¹⁾ 分散液の重量部)

【 0 0 8 7 】

D3：「ディスパーコルC」含有配合物のHCl安定度に対するN,N-ジエチルヒド

10

20

30

40

50

ロキシルアミン（DHH A）及びナノメーターサイズの二酸化ケイ素の影響
結果を以下の表 6 に示す。

【 0 0 8 8 】

【 表 6 】

番号	7	8	9	10	11*)	12*)	13*)	14*)	固形分含有量 (重量%) ¹⁾
デイスパーコル® C84	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	58
DEHA	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	20
デイスパーコル® S3030	-	87.8	-	87.8	-	87.8	-	87.8	30
レノフィット®DDA	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	50
ナノメーターサイズのZnO**)	-	-	24	24	-	-	24	24	15
HCl安定度(分)	87	240	520	380	105	270	590	693	

*) 本発明による実施例 (1) 分散液の重量部)

**) 酸化亜鉛含有量に基づく

【 0 0 8 9 】

配合物 7 ~ 1 0 は配合物 1 1 ~ 1 4 に対応する（但し、後者は、本発明に従ってヒドロキシルアミン誘導体を含む）。配合物 7、8、9 及び 1 0 に関するデータをそれぞれ配合物 1 1、1 2、1 3 及び 1 4 に関するデータと比較すれば明らかなように、いずれの比較においても、ヒドロキシルアミン誘導体を含む配合物の場合には、H C l の発生は著しく遅延される（即ち、ヒドロキシルアミン誘導体の添加は安定化効果をもたらす）。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D	7/12	
C 0 9 J	11/06	(2006.01)	C 0 9 J	11/06	
C 0 9 D	5/02	(2006.01)	C 0 9 D	5/02	

(72)発明者 リューディガー・ムッシュ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、アルテンベルガー - ドム - シ
ュトラーセ 1 6 9 番

(72)発明者 クヌート・パンスクス
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、グリュナー・ヴェーク 2 8 アー番

(72)発明者 アンドレアス・シュタイネルト
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、ゲッチャー・ヴェーク 5 3 番

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA24 AA27 AB17 AC02 AC11 AC17
4J002 AC091 ES006 FD036 GH00 GJ00 HA06
4J038 CA081 CR072 HA216 HA446 HA506 JB09 KA02 KA08 KA10 MA08
MA10 MA14 NA02
4J040 CA141 DN072 HA136 HA306 HA356 HC09 JA03 JB09 KA21 KA26
KA29 KA42 LA03 LA05 LA06

Aqueous dispersions

5

Cross-reference to related Application

This application claims priority under 35 U.S.C. §119 (a)-(d) to German application DE 102006001942, filed January 14, 2006.

10

Field of the Invention

The invention concerns water-containing compositions, in particular aqueous polymer dispersions based on polychloroprene and hydroxylamine derivatives, processes for their production and their use, in particular for the production of sealants and coatings, in particular for the production of adhesive coatings, and a process for bonding together the substrates coated on one or both sides with the compositions.

15

Background of the Invention

Contact adhesives based on polychloroprene (CR) are predominantly solvent-containing adhesives that are applied to substrates to be bonded together and are dried. By subsequently joining the substrates together under application of pressure, a joint structure is obtained with high initial strength immediately after the joining process.

20

For ecological reasons there is a growing need for suitable aqueous CR adhesive dispersions that can be processed to obtain corresponding aqueous CR adhesive formulations. These are used in the spray-mix process, for example, in which the aqueous adhesive formulation and a coagulant are conveyed separately in a spray gun and finally mixed in the spray jet, whereupon the CR adhesive coagulates on the substrate. An overview of this method can be found for example in "Handbook of Adhesives", Irving Skeist, Chapman, Hall, New York, 3rd Edition, 1990, Part 15, page 301; R. Musch et al., Adhesives Age, January 2001, page 17, "Spray-

25
30

- 2 -

Mixing Klebstoffe auf Basis Dispercoll® C für die Schaumstoff-Klebung”,
Technical Information from Bayer AG, no. KA-KR-0001d/01/05.96.

5 It is often necessary, however, for additives such as stabilisers and/or antioxidants,
for example, to be added to the aqueous CR dispersions or formulations in order to
give them an appropriate storage stability and safety in use or to protect the
adhesive coatings from ageing or discoloration.

10 For the latter purpose aqueous formulations are advantageously mixed with zinc
oxide, since in formulations based on polychloroprene dispersions it counteracts
rapid ageing of the glueline and discoloration of the bonded substrates due to the
release of HCl from the CR polymer.

15 Antioxidants are also added, preferably based on oligofunctional secondary
aromatic amines or oligofunctional substituted phenols such as products of the
type 6-PPD (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene diamine; Vulkanox®,
Lanxess Deutschland GmbH), DTPD, DDA, BPH, BHT, etc., as described for
example in Handbuch für die Gummiindustrie, 1992 edition, Bayer AG,
Leverkusen, chapter 4, Vulkanox®, p. 423. Vulkanox® DDA, a diphenylamine
20 derivative, is particularly effective.

The zinc oxide dispersions known to date have a tendency to settle, however. This
settling or phase separation is not acceptable, particularly where such adhesive
formulations are used in the spray-mix process, because it causes the nozzle to
25 clog. Cleaning the nozzle is time-consuming and cost-intensive and is
unsatisfactory from an economic viewpoint.

The organic antioxidants in turn are either not resistant to discoloration (oligofunctional secondary aromatic amines) or are less effective (oligofunctional substituted phenols).

- 5 The object of the present invention was to provide novel aqueous polychloroprene dispersions and adhesive compositions which are free from residual monomer and are stable in storage and which, after application to the substrates to be bonded and joining, have a high resistance to HCl release from the polymer.

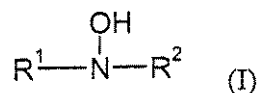
10 **Summary of the Invention**

It was found that the stabilisation of aqueous polychloroprene dispersions and preparations can be improved markedly by the addition of hydroxylamine and derivatives thereof. Either hydroxylamines are added in addition to the previously used antioxidants or the conventional antioxidants are partially or wholly replaced
15 by hydroxylamines. Hydroxylamines stabilise polychloroprene dispersions by trapping HCl, which can be released from the polychloroprene, and act as antioxidants by stopping radical reactions in the dry films produced from the aqueous preparations. An additional stabilisation can be achieved through the use of nano zinc oxide, allowing the problem of settling of zinc oxide dispersions
20 corresponding to the current prior art to be eliminated. Furthermore, nano silicon dioxide dispersions also have a stabilising effect on resistance to HCl release and discoloration in the dry films produced from the aqueous preparations.

The present invention therefore provides a composition containing:

25

- A) polychloroprene particles,
- B) hydroxylamines having the general formula (I),



wherein

R¹ and R² mutually independently stand for hydrogen (H), linear or branched,
 5 saturated or unsaturated, unsubstituted, monosubstituted or
 polysubstituted C₁ to C₂₀ alkyl radicals or C₆ to C₁₂ aryl radicals or
 C₇ to C₁₄ aralkyl radicals or C₅ to C₇ cycloalkyl radicals or R¹ and
 R² are joined together by an unsubstituted, monosubstituted or
 polysubstituted C₃ to C₇ cycloalkyl radical

10 and

C) water.

15 The composition is in the form of an aqueous dispersion in particular.

Detailed description of the Invention

As used herein in the specification and claims, including as used in the examples
 and unless otherwise expressly specified, all numbers may be read as if prefaced
 20 by the word "about", even if the term does not expressly appear. Also, any
 numerical range recited herein is intended to include all sub-ranges subsumed
 therein.

Polychloroprene particles within the meaning of the invention are particles of
 polychloroprene (poly-(2-chloro-1,3-butadiene) and of copolymers containing
 25 chloroprene.

The polychloroprene (poly-(2-chloro-1,3-butadiene) particles are conveniently added to the composition according to the invention in the form of aqueous dispersions. The production of such polychloroprene dispersions is known per se and takes place by emulsion polymerisation in an alkaline aqueous medium, see

5 "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Volume 13, p. 614, Verlag Chemie, Weinheim, New York; 4th Edition 1977; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 3, p. 705-730, John Wiley, New York 1965; "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, 733 ff. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961.

10

Polychloroprene dispersions that are produced by continuous polymerisation are particularly preferred, as described for example in WO 02/24825, example 2, and DE-A 3 002 734, example 6, wherein the regulator content can be varied between 0.01 wt.% and 0.5 wt.%.

15

Suitable copolymerisable monomers are preferably compounds having 3 to 12 C atoms and 1 or 2 copolymerisable C=C double bonds per molecule. Examples of preferred copolymerisable monomers are 2,3-dichlorobutadiene and 1-chlorobutadiene.

20

The polychloroprene dispersion for use in the process according to the invention is produced by emulsion polymerisation at 0 to 70°C, preferably at 5 to 45°C, and at pH values of 10 to 14, preferably pH 11 to pH 13. Activation is carried out with the conventional activators or activator systems.

25

The following can be cited as examples of activators or activator systems: formamidine sulfinic acid, potassium peroxodisulfate, redox systems based on potassium peroxodisulfate and optionally a silver salt, the Na salt of anthraquinone- β -sulfonic acid, wherein compounds such as e.g. formamidine

- 6 -

5 sulfenic acid, the Na salt of hydroxymethane sulfenic acid, sodium sulfite and sodium dithionite serve as redox partners. Redox systems based on peroxides and hydroperoxides are also suitable. The polychloroprenes according to the invention can be produced both continuously and batchwise, continuous polymerisation being preferred.

10 To adjust the viscosity of the polychloroprenes according to the invention, conventional chain transfer agents can be used, such as mercaptans, as described for example in DE-A 3 002 711, GB-A 1 048 235, FR-A 2 073 106, or such as xanthogen disulfides, as described for example in DE-A 1 186 215, in DE-A 2 156 453, DE-A 2 306 610 and DE-A 3 044 811, in EP-A 0 053 319, in GB-A 512 458 and GB-A 952 156 and in US-A 2 321 693 and US-A 2 567 117.

15 The polymerisation is conventionally terminated at 50% to 95%, preferably at 60% to 80% of the monomer conversion, wherein for example phenothiazine, tert-butyl pyrocatechol or diethyl hydroxylamine can be added as inhibitors.

20 In the described radical emulsion polymerisation the monomer is incorporated in the polymer chain in various configurations, namely in the trans-1,4 and cis-1,4 position, in the 1,2 position and in the 3,4 position, see: "W. Obrecht in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie Vol. 20 Part 3 Makromolekulare Stoffe (1987) p. 845", the monomer incorporated in the 1,2 position containing an unstable, easily separable chlorine atom that is responsible for HCl release from the polymer.

25 Following polymerisation the remaining monomeric chloroprene is removed by steam distillation and a residual monomer-free dispersion is produced. Steam distillation is performed as described for example in "W. Obrecht in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie Vol. 20 Part 3 Makromolekulare Stoffe

- 7 -

(1987) p. 852". Through repeated steam distillation, the content of monomeric chloroprene in the polymer can be reduced to values of around 100 ppm, preferably 50 ppm or less. Such dispersions are classed as residual monomer-free dispersions within the meaning of the present invention. During this process,
5 however, the stopper diethyl hydroxylamine still present in the dispersion from the polymerisation stage is removed, such that its content in the latex is below the detection limit of > 1 ppm.

The use of hydroxylamines as polymerisation inhibitors, i.e. to stop
10 polymerisation, either alone or in combination with other stoppers, is described for example in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, p. 435, 441, 746 ff. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961.

The effectiveness of certain hydroxylamines in suppressing the phenomenon
15 known as popcorn formation during polymerisation is also described.

The stabilising effect according to the invention is no longer present in the finished, residual monomer-free polymer dispersion, however, because – as mentioned above – the described hydroxylamines are removed along with the
20 residual monomer, which for toxicological reasons is removed from the latex obtained immediately after the end of polymerisation, by steam distillation for example.

The solids content of this low-monomer polychloroprene dispersion can be
25 increased if necessary in a further step by means of a concentration step (creaming process). This creaming takes place for example by the addition of alginates, as described in "Neoprene Latices, John C. Carl, E.I. Du Pont 1964, p. 13", or by means of a creaming process using a coalescing agent, as described in DE-A 10 145 097, which is particularly preferred.

In a preferred embodiment of the invention, the polychloroprene particles have an average primary particle diameter of less than 220 nm.

5 Analogous to DIN 53206; 1992-08, the term "primary particle" denotes particles that are detectable as individuals by means of suitable physical methods. It is possible to speak of "diameters" in connection with the polychloroprene particles as the particles are approximately spherical.

10 The average primary particle diameter of the polychloroprene particles is preferably determined according to the invention by means of ultracentrifuging, see: H.G. Müller, Progr. Colloid Polym. Sci. 107, 180-188 (1997). The weight average is stated.

15 An average primary particle diameter of more than 220 nm can be disadvantageous, because undesirable sedimentation can occur during removal of the residual monomer 2-chloro-1,3-butadiene from the polychloroprene dispersion by steam distillation.

20 In a further preferred embodiment of the invention, the polychloroprene particles have an average primary particle diameter of more than 60 nm.

25 An average primary particle size of less than 60 nm can be disadvantageous, because a concentration of the polymer dispersion to a solids content of > 55 wt.% is no longer possible. Thus the concentration of e.g. styrene butadiene (SBR) latex having a particle size of 78 nm with ammonium alginate is no longer possible (Ind. Eng. Chem. 43, 407 (1951)).

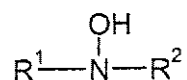
The polychloroprene particles preferably have an average primary particle diameter of 60 to 220 nm, preferably 70 to 160 nm.

The cited average primary particle diameters of the polychloroprene particles are present both in the aqueous dispersions used to produce the compositions according to the invention and in the compositions according to the invention that
5 are obtained.

The production of the hydroxylamines for use according to the invention is known and is described for example in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) X/1, p. 1097 - 1279. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1971.

10

They correspond to the general formula (I)



wherein

15 R^1 and R^2 mutually independently stand for hydrogen (H), linear or branched, saturated or unsaturated, unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C_1 to C_{20} alkyl radicals or C_6 to C_{12} aryl radicals or C_7 to C_{14} aralkyl radicals or C_5 to C_7 cycloalkyl radicals or R^1 and R^2 are joined together by an unsubstituted, monosubstituted or
20 polysubstituted C_3 to C_7 cycloalkyl radical.

Suitable hydroxyl amines include, for example, aliphatic and aromatic hydroxylamines, including those that are N- and O- substituted. Preferred are aliphatic and aromatic low molecular weight hydroxylamines, which are N-
25 substituted. Especially preferred are N,N-Diethyl hydroxylamine, N-isopropyl hydroxylamine, N,N-Dibenzylhydroxylamine, N,N-dibutylhydroxylamine, and N-tertbutyl hydroxylamine according to the invention.

According to the invention the hydroxylamines are added to the finished polychloroprene dispersion alone or in combination with other auxiliary substances. The amount to be used depends on the nature of the polychloroprene dispersion to be protected against ageing and on the desired intensity of the protective effect and can easily be determined by the person skilled in the art in this field by means of preliminary exploratory tests. The hydroxylamines are generally added in a concentration of 0.05 to 2 wt.%, preferably 0.1 to 1 wt.%, based on solids. The addition can be made at any time, preferably immediately after production (polymerisation) of the dispersion, or as a post-additive to a finished formulation.

The compositions according to the invention can additionally contain nano zinc oxide particles (D1) whose average particle size is less than 150 nm, preferably less than 100 nm, particularly preferably less than 50 nm. As the nano zinc oxide particles are not spherical, it is more accurate to speak of average particle size rather than average particle diameter.

The nano zinc oxide particles (D1) can be present in the compositions according to the invention both as primary particles and in the form of agglomerates. According to the invention the term "average particle size of the ZnO particles" denotes the average particle size determined by ultracentrifuging and includes the size of primary particles and of any agglomerates that may be present (see: H.G. Müller, Progr. Colloid Polym. Sci. 107, 180-188 (1997)). The weight average is specified.

The nano zinc oxide particles are conveniently added to the compositions according to the invention in the form of aqueous ZnO dispersions. These aqueous dispersions can additionally contain organic high-boiling solvents such as

triethanolamine or ethylene glycol and/or surface-modifying compounds. The ZnO particles can consist of either non-agglomerated ZnO primary particles or ZnO agglomerates or of mixtures of dispersed ZnO primary particles and ZnO agglomerates, whose dimensions can be as described above.

5

The aqueous dispersions of zinc oxide preferably used in the present invention to produce the compositions according to the invention can be produced in various ways. Particularly suitable, however, are processes in which the zinc oxide particles are produced by precipitation from a zinc salt solution with alkali and are then processed further to form a dispersion. Suitable examples are:

10

I) a zinc oxide sol as described for example in WO 00/50503, produced by redispersion of zinc oxide gels having an average primary particle size of < 15 nm. Water or water/ethylene glycol mixtures are suitable as solvents, optionally with the addition of surface-modifying compounds

15

or

II) zinc oxide sols as described for example in WO 02/083797 having an average primary particle size of < 30 nm and an average agglomerate size of < 100 nm, produced for example by the process described in WO 02/083797.

20

Just as suitable for producing the compositions according to the invention are ZnO dispersions produced with surface-modified zinc oxides, as described for example in DE-A 10 163 256, for example by one of the processes described therein.

25

In a preferred embodiment of the invention, the compositions according to the invention contain further additives, such as in particular silicon dioxide particles

(D2). The silicon dioxide particles in combination with zinc oxide lead to an increase in the viscosity of the adhesive dispersion. The combined use of nano zinc oxide (D1) and silicon dioxide (D2) dispersions is particularly preferred.

- 5 The average silicon dioxide particle size or the average diameter of the silicon dioxide particles (the particles are approximately spherical), determined by ultracentrifuging (as specified above), is preferably in the range from 1 to 400 nm, more preferably in the range from 5 to 100 nm, particularly preferably in the range from 8 to 50 nm. The average silicon dioxide particle diameter includes the
10 particle diameter of the primary particles and of any agglomerates that may be present.

The silicon dioxide particles are preferably added to the compositions according to the invention in the form of aqueous silicon dioxide dispersions having an average
15 particle diameter of the SiO₂ particles of 1 to 400 nm, preferably 5 to 100 nm, particularly preferably 8 to 50 nm.

The cited aqueous silicon dioxide dispersions are particularly preferably added to the compositions according to the invention in the form of hydrous silica sols. The
20 particle sizes of the silica sols used are not subject to any substantial change during incorporation into the compositions according to the invention.

Silicon dioxide dispersions that are suitable according to the invention can be obtained on the basis of silica sol, silica gel, pyrogenic silicas or precipitated
25 silicas or mixtures of those cited and are described in DE-A 10 224 898.

It is likewise preferable for the SiO₂ particles to have hydroxyl groups on the particle surface. Aqueous silica sols are particularly preferably used as aqueous silicon dioxide dispersions.

In a further preferred embodiment of the invention, the compositions according to the invention contain at least one antioxidant that differs from the ZnO particles described above. The antioxidant is preferably based on oligofunctional secondary aromatic amines (D3) and/or oligofunctional substituted phenols (D4), such as products of the type 6-PPD, DTPD, DDA, BPH, BHT, etc., as described for example in Handbuch für die Gummiindustrie, 1992 edition, Bayer AG, Leverkusen, chapter 4: Vulkanox[®], p. 423. Vulkanox[®] DDA, a diphenylamine derivative, is particularly effective.

10

For the production of adhesives having optimum resistance to HCl release, preferably 0.1 to 10 wt.%, more preferably 0.2 to 3 wt.% of an antioxidant, preferably based on oligofunctional secondary aromatic amines (D3) or oligofunctional substituted phenols (D4), can be added, alone or in combination with 2 wt.% to 30 wt.% of a silica sol dispersion (D2).

15

The composition according to the invention can additionally contain 0 to 79.99 wt.% of further conventional adhesive auxiliary substances and additives (E).

20

These are understood to be, for example, other polymers, such as e.g. polyacrylates, polyvinylidene chloride, polybutadiene, polyvinyl acetate and/or styrene-butadiene rubbers, which can preferably be added in the form of aqueous dispersions in a proportion of up to 30 wt.%, based on the solids content of the composition. Such polymers can be used to modify the properties of the adhesive compositions.

25

Further examples of adhesive auxiliary substances and additives (E) are, for example, fillers, such as silica flour, silica sand, barytes, calcium carbonate, chalk, dolomite or talc, optionally together with wetting agents, for example

polyphosphates such as sodium hexametaphosphate, naphthalene sulfonic acid, ammonium or sodium polyacrylic acid salts, the fillers being added in quantities of preferably up to 75 wt.%, more preferably 10 to 60 wt.%, even more preferably 20 to 50 wt.%, and the wetting agents in quantities of 0.2 to 0.6 wt.%, all figures
5 being based on the solids content of the composition.

The amount of fillers added depends inter alia on whether the compositions according to the invention are used as an adhesive or sealant. For use as an adhesive, maximum filler contents of around 30 to 40 wt.% are preferred, based
10 on the solids content of the composition. A content of polychloroprene particles of more than 40 wt.% is preferred in this case.

For use as a sealant, maximum filler contents of around 60 to 75 wt.% are preferred, based on the solids content of the composition. A content of
15 polychloroprene particles of less than 40 wt.% is preferred in this case.

Further suitable auxiliary substances are, for example, organic thickeners, such as cellulose derivatives, alginates, starch, starch derivatives, polyurethane thickeners or polyacrylic acid, for use in quantities of around 0.01 to 1 wt.% based on the
20 solids content, or inorganic thickeners, such as bentonite for example, for use in quantities of 0.05 to 5 wt.% based on the solids content.

For preservation purposes, fungicides can also be added to the adhesive composition according to the invention. These are used in quantities of 0.02 to 1
25 wt.%, for example, based on non-volatile components. Suitable fungicides are for example phenol and cresol derivatives or organotin compounds.

Tackifying resins, such as e.g. unmodified or modified natural resins such as colophony esters, hydrocarbon resins or synthetic resins such as phthalate resins

can optionally also be added in dispersed form to the polymer dispersion according to the invention (see e.g. "Klebstharze" R. Jordan, R. Hinterwaldner, p. 75-115, Hinterwaldner Verlag Munich 1994). Alkyl phenolic resin and terpene phenolic resin dispersions with softening points greater than 70°C, particularly preferably greater than 110°C, are preferred.

Plasticisers, such as those based on adipates, phthalates or phosphates for example, can also be added, for example in quantities of 0.5 to 10 wt.% based on the solids content.

Based on the overall weight of the composition, the solids content of the composition according to the invention is preferably at least around 50 wt.%, more preferably at least around 60 wt.%, even more preferably more than 70 wt.%, corresponding to a content of volatile components in the composition according to the invention of preferably less than around 50 wt.%, more preferably less than around 40 wt.%, even more preferably less than around 30 wt.%.

Organic solvents, such as e.g. toluene, xylene, butyl acetate, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, dioxane, triethanolamine, ethylene glycol or mixtures thereof can be included according to the invention in the composition. The organic solvents can be added to the water-containing compositions according to the invention in small quantities of at most around 50 wt.%, based on the total amount of volatile components. They serve to improve adhesion to substrates that are difficult to bond, for example.

To produce the compositions according to the invention, aqueous dispersions of components A), B) and optionally D1), D2), D3), D4) and E) are conveniently mixed together in the following proportions:

- 16 -

- | | | |
|---|--|------------------|
| | polychloroprene dispersion (A) | 50 to 99.95 wt.% |
| | hydroxylamine (B) | 0.05 to 2 wt.% |
| | zinc oxide dispersion (D1) | 0 to 10 wt.%. |
| | silicon dioxide dispersion (D2) | 0 to 40 wt.% |
| 5 | at least one antioxidant | |
| | differing from zinc oxide (D3, D4) | 0 to 10 wt.% |
| | other conventional adhesive | |
| | auxiliary substances and additives (E) | 0 to 79.95 wt.% |
- 10 the stated percentages by weight referring in each case to the solids content of the composition, which adds up to 100%. (Unless otherwise specified, the weights given below also relate to the solids content). The solids content denotes in this context the weight of non-volatile components, such as in particular polychloroprene, ZnO and SiO₂. The volatile components include in particular
- 15 also the high-boiling solvents, which can be removed by distillation at up to 250°/15 torr. The solids content adds up to 100 wt.%. In addition, the antioxidant (D1) can be added in amounts of preferably 0 to 10 wt.%, preferably 0 to 3 wt.%, based on the solids content of the composition.
- 20 The invention also provides a process for producing the compositions according to the invention, characterised in that a hydrous polychloroprene dispersion (A) is mixed with a hydrous hydroxylamine dispersion (B) or a water-soluble hydroxylamine, and a zinc oxide dispersion (D1) and/or a silicon dioxide dispersion (D2) and/or antioxidants (D3, D4) are optionally added and optionally
- 25 further conventional adhesive auxiliary substances and additives (E) are also added.

The compositions according to the invention can be used as adhesives or as sealants. Use as an adhesive is preferred.

The present invention therefore also provides the use of the hydroxylamine-containing polymer dispersions to produce adhesive formulations, the adhesive formulations obtained in this way themselves, substrates coated with them and the
5 polymer coatings obtained from the polymer dispersions, and the substrates bonded together by means of these coatings.

According to DIN 16920, an adhesive is a non-metallic substance that can bond together adherends by surface bonding (adhesion) and inner strength (cohesion).
10

Adhesive formulations according to the invention can be applied in known ways, for example by spreading, pouring, knife application, spraying, roller application or dipping. The adhesive film can be dried at room temperature or at elevated temperature.
15

Application is preferably by means of the spray process, as described for example in EP-A 0 624 634.

The adhesives according to the invention are used for example for bonding any
20 substrates of like or unlike nature, such as wood, paper, plastics, textiles, leather, rubber or inorganic materials such as ceramics, earthenware, fibreglass or cement, but also for impregnating, coating and laminating fabric and paper, as a binder for fibres or to reinforce toe caps on shoes and as an insulating material.

Examples**A Substances used**5 **Table 1:** Polychloroprene dispersion

Dispersion	Polychloroprene type	Manufacturer
Dispercoll® C 84	pH 12, highly crystallising, gel-free, solids content 55 +/- 0.5 % Chloroprene homopolymer	Bayer MaterialScience AG, DE

The average particle diameter of the polychloroprene particles was 95 nm.

10 **Table 2:** N,N-Diethyl hydroxylamine (DEHA)

Product	Supplier	Delivery form
N,N-Diethyl hydroxylamine	Borchers GmbH, Langenfeld, DE	Aqueous solution, 85%

Table 3: Additives and auxiliary substances

15

Product	Solids content	Function	Manufacturer
Borchers® VP 9802 (zinc oxide dispersion not according to the invention)	50%	Stabiliser	Borchers GmbH, Langenfeld, DE
Rhenofit® DDA-50 EM (diphenylamine derivative dispersion)	50%	Antioxidant	Rhein Chemie GmbH, Mannheim, DE
Nano zinc oxide dispersion A (see below)	Zinc oxide 15%	Stabiliser	Bayer AG, DE
Dispercoll® S 3030 silica sol	30%	Stabiliser	Bayer AG, DE
Dermulsene® TR 93 (terpene phenolic resin dispersion)	50%	Resin	DRT, Cedex, FR

Borchers® VP 9802:

Aqueous zinc oxide dispersion with a particle size of 50,000 to 150,000 nm.

Dispercoll® S 3030:

- 5 Silica gel with a specific surface area of 300 (m²/g) and an average particle diameter of approx. 9 nm.

B Production of the nano zinc oxide dispersion A used

- 10 The nano zinc oxide dispersion A is produced by the process described in WO 00/50503 (example 1: production of a zinc oxide gel in methanol from zinc acetate dihydrate). Production of the zinc oxide sol from the zinc oxide gel takes place in an analogous manner to example 7 in this publication, the zinc oxide gel being mixed only with water and triethanolamine and the methanol component
- 15 being drawn off under vacuum, such that a nano zinc oxide dispersion in triethanol/water is obtained. The average primary particle size is 10.5 nm (number average), the zinc oxide content 15%.

C Measurement techniques

- 20 **C1: Determination of thermal stability (HCl stability)**

The dried adhesive specimens are tested in accordance with DIN 53381, method B.

- 25 **Method of measuring:**

Measuring instrument: 763 PVC Thermomat supplied by Metrohm, CH-9101 Herisau, Switzerland

The specimens (thickness 0.1 to 1 mm) are cut to an edge length of approx. 2 to 3 mm, 0.2 g are weighed into a test tube and the measurement is performed at

180°C with air as the carrier gas. The electrical resistance of water, in which the HCl gas that is formed dissolves again, is measured. The time at which the electrical resistance reaches the value of 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ is stated as the HCl stability. The higher the value, the more stable the measured specimen with regard to HCl release.

D Results:

D1: Determination of storage stability (change in pH)

2 g of diethyl hydroxylamine are added to 100 g of polychloroprene dispersion whilst stirring and the dispersion is stored at 60°C. After a storage period of 7 and 14 days the pH is determined.

Table 4: Stabilisation of pH

No.	1	2*)	Solids content in wt.% ¹⁾
Dispercoll® C 84	100	100	55
Diethyl hydroxylamine	-	5	20

pH of dispersion:

Immediately	13.3	13.3
After 7 days at 60°C	9.9	10.9
After 14 days at 60°C	9.4	10.3

*) Example according to the invention (¹⁾ Parts by weight of dispersion)

D2: Thermal stability of a formulation using various zinc oxide dispersions and replacing the antioxidant Rhenofit® DDA with DEHA

Table 5: HCl stability of dispersions

5

No.	3	4 *)	5	6 *)	Solids content ¹⁾
Dispercoll® C 84	1000	1000	1000	1000	55 wt.%
Rhenofit® DDA 50 EM	20		20		50 wt.%
Borchers® VP 9802	5.3	5.3			50 wt.%
Nano zinc oxide A	-		1.7	1.7	15 wt.%
DEHA		50		50	20 wt.%
Dermulsene® TR 93	300	300	300	300	50 wt.%
HCl stability in minutes	40	385	85	350	

(¹⁾ Parts by weight of dispersion)

D3: Influence of N,N-diethyl hydroxylamine (DEHA) and nano silicon dioxide on the HCl stability of Dispercoll® C formulations

10

Table 6: HCl stability of dispersions

No.	7	8	9	10	11*)	12*)	13*)	14*)	Solids content ¹⁾ (wt.%)
Dispercoll® C 84	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	182.6	58
DEHA	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	20
Dispercoll® S3030	-	87.8		87.8	-	87.8	-	87.8	30
Rhenofit® DDA	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	50
Nano ZnO (**)	-	-	24	24	-	-	24	24	15
HCl stab, (min)	87	240	520	380	105	270	590	693	

*) Example according to the invention (¹⁾ Parts by weight of dispersion)

15

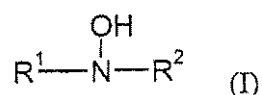
**) Based on zinc oxide content

Formulations 7 to 10 correspond to formulations 11 to 14, except that the latter contain a hydroxylamine derivative according to the invention. If formulation 7 is compared with 11, 8 with 12, 9 with 13 and 10 with 14, it can be seen in all
5 comparisons that in the case of the formulations containing hydroxylamine, HCl development is significantly delayed, i.e. the addition of the hydroxylamine derivative has a stabilising effect.

Claims

1. Aqueous polymer dispersion free from residual monomer and comprising:

- 5 A) polychloroprene particles and
 B) hydroxylamine derivatives having the general formula (I)



in which the radicals

10

R¹ and R² each independently stand for hydrogen (H), linear or branched, saturated or unsaturated, unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C₁ to C₂₀ alkyl radicals or C₆ to C₁₂ aryl radicals or C₇ to C₁₄ aralkyl radicals or C₅ to C₇ cycloalkyl radicals or R¹ and R² are joined together by an unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C₃ to C₇ cycloalkyl radical.

15

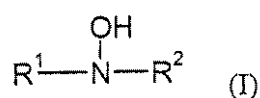
20

2. Aqueous polymer dispersion according to claim 1, containing 0.05 to 2 wt.%, based on the solids content of the dispersion, of hydroxylamine derivatives (B).

25

3. Aqueous polymer dispersion according to claim 1, containing 0.1 to 1.0 wt.%, based on the solids content of the dispersion, of hydroxylamine derivatives (B).

4. Aqueous polymer dispersion according to claim 1, wherein N,N-diethyl hydroxylamine and/or N-isopropyl hydroxylamine are used as the hydroxylamine derivatives (B).
5. Adhesive and sealant formulations containing aqueous polymer dispersions according to claim 1.
6. Substrates coated with adhesive formulations according to claim 5.
7. Polymer coatings obtained from aqueous polymer dispersions according to claim 1.
8. Substrates bonded together with coatings according to claim 7.
9. A process for preparing an aqueous polychloroprene dispersion comprising the steps of 1) polymerizing monmeric polychloroprene; 2) removing residual monomers and other volatile constituents by distillation; and 3) adding a hydroxyalkylamine of formula (I):

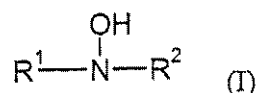


in which the radicals

R^1 and R^2 each independently stand for hydrogen (H), linear or branched, saturated or unsaturated, unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C_1 to C_{20} alkyl radicals or C_6 to C_{12} aryl radicals or C_7 to C_{14} aralkyl radicals or C_5 to C_7 cycloalkyl radicals or R^1 and R^2 are joined together by

an unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C₃ to C₇ cycloalkyl radical.

10. A method of stabilizing an aqueous polychloroprene dispersion comprising
5 the step of adding a hydroxyalkylamine of formula (I):



in which the radicals

- 10 R¹ and R² each independently stand for hydrogen (H), linear or branched, saturated or unsaturated, unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C₁ to C₂₀ alkyl radicals or C₆ to C₁₂ aryl radicals or C₇ to C₁₄ aralkyl radicals or C₅ to C₇ cycloalkyl radicals or R¹ and R² are joined together by
15 an unsubstituted, monosubstituted or polysubstituted C₃ to C₇ cycloalkyl radical,
after creation of the dispersion and removal of the residual monomer.

AQUEOUS DISPERSIONS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention concerns hydrous compositions based on polychloroprene and hydroxylamine derivatives, processes for their production and their use as adhesives. The polychloroprene dispersions are stabilized by the addition of hydroxyalkylamine after removal of residual monomer.

