

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-530287
(P2013-530287A)

(43) 公表日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int.Cl.

C09J 153/00 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

F 1

C09J 153/00
C09J 153/02
C09J 11/06

テーマコード(参考)

4 J O 4 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-517211 (P2013-517211)
(86) (22) 出願日 平成23年6月24日 (2011.6.24)
(85) 翻訳文提出日 平成25年2月27日 (2013.2.27)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2011/060617
(87) 國際公開番号 WO2012/000900
(87) 國際公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
(31) 優先権主張番号 102010030699.1
(32) 優先日 平成22年6月30日 (2010.6.30)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 391008825
ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
Henkel AG & Co. KGaA
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany
(74) 代理人 100081422
弁理士 田中 光雄
(74) 代理人 100101454
弁理士 山田 駿二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】接着剤分散体におけるブロックコポリマー

(57) 【要約】

15,000 g / モルを超える分子量、および、一方のガラス転移温度(T_g)が50以上であり、他方のガラス転移温度が+10以下である少なくとも2つの異なるガラス転移温度を有する、25~70重量%のアクリレートブロックコポリマーおよび/またはスチレンブロックコポリマーおよび添加剤を含有し、分散体に含まれる有機溶媒が0.5重量%未満である水性接着剤分散体。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

15,000 g / モルを超える分子量、および、一方のガラス転移温度 (T_g) が 50 以上であり、他方のガラス転移温度が +10 以下である少なくとも 2 つの異なるガラス転移温度を有する、25 ~ 70 重量 % のアクリレートブロックコポリマーおよび / またはスチレンブロックコポリマーおよび添加剤を含有し、分散体に含まれる有機溶媒が 0.5 重量 % 未満である水性接着剤分散体。

【請求項 2】

ブロックコポリマーが極性基を含む、請求項 1 に記載の接着剤分散体。

【請求項 3】

分散体が、少なくとも 1 つの合成樹脂、および任意にアニオン性乳化剤をさらに含有する、請求項 1 または 2 に記載の接着剤分散体。

【請求項 4】

分散体が、0.1 ~ 10 μm の平均粒子径 (D_{50}) を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤分散体。

【請求項 5】

分散体が、顔料またはフィラーを含まない、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の接着剤分散体。

【請求項 6】

ポリマーとしてアクリレートブロックコポリマーを使用し、特に樹脂を含有しない、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着剤分散体。

【請求項 7】

ポリマーとしてスチレンブロックコポリマーを使用し、特に 10 ~ 25 % の合成樹脂を含まない、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着剤分散体。

【請求項 8】

ブロックコポリマーと樹脂および / または添加剤の有機溶媒溶液を製造し、任意に中和剤、乳化剤および / または消泡剤を含む水相にポリマー溶液を分散し、溶媒を必要に応じて真空下で留去することにより分散体を製造し、用いる有機溶媒が、150 以下の沸点を有する芳香族溶媒、ケトン、C₁ ~ C₅ アルコール、C₁ ~ C₆ アルコールと C₁ ~ C₃ カルボン酸のエステルまたは炭化水素である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の接着剤分散体の製造方法。

【請求項 9】

有機溶媒混合物が芳香族または脂肪族炭化水素を含まない、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

溶媒の蒸留を、真空下、120 以下の温度で行う、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

繊維および纖維物質の接着結合のための、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の接着剤分散体の使用。

【請求項 12】

プラスチックフィルムを被覆し、その後別の基材へ接着結合するための、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の接着剤分散体の使用。

【請求項 13】

繊維、纖維物質、またはプラスチックフィルムを接着剤分散体で被覆した後、熱により接着可能な接着層を有する中間生成物となるまで乾燥させる、請求項 11 または 12 に記載の使用。

【請求項 14】

複合材料を得るために、被覆基材を加圧および加熱により結合させる、請求項 13 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、熱可塑性ブロックコポリマーに基づく水性接着剤に関する。この水性接着剤は、ほんのわずかな量の溶媒しか含まないことを意図している。この水性接着剤は、纖維またはフィルムの接着接合に使用することができる。

【背景技術】**【0002】**

纖維接着用の接着剤は既知である。これらは反応性接着剤であっても、非反応性接着剤であってもよい。纖維物質として、様々な種類の纖維が知られている。例えば、接着剤を用いて、不織布基材を互いに接着できること、または不織布基材とプラスチックフィルムを接着できることが知られている。このような接着結合は、例えば衛生製品の製造において用いられる。反応性ポリウレタンに基づく溶融接着剤を使用し得ることが知られており、放射線架橋結合性ポリマーに基づく接着剤も既知である。

10

【0003】

さらに、高強度纖維複合材を產生するために纖維を接着結合し得ることが知られている。これに関して、ポリマーマトリックス中に纖維を完全に組み込むことができる。マトリックス材として、例えば、ポリウレタンまたはエポキシ結合剤が知られている。E P 1 1 6 1 3 4 1 には、纖維カセ状または纖維織物状の纖維を、互いに接着結合させる方法が記載されている。接着剤として、種々のポリマーが記載され、溶媒を含有する接着剤、接着剤粉末および接着剤分散体が利用形態として記載されている。例えば、スチレンブロックコポリマーから作られた粉末を使用して接着する。この接着剤は、接着強度および弾性に関しては課せられた要求に適合しており、加圧により纖維を互いに結合させることができる。

20

【0004】

しかしながら、粉末接着剤は、一般的に、一点だけで纖維同士を結合させるという欠点を有する。また、表面に対する良好な接着性を生じさせるために、効果的に溶解しなければならない。1つの取り得る方法は、これらの接着剤を溶解物に加えることである。しかしながら、この方法は、溶解物を製造するための相当な設備費を必要とする。さらに、高温により基材が損傷する可能性がある。

【0005】

多くの場合、ポリマーは溶媒中で製造される。これにより適当な合成が可能になり、また、これにより製造された接着剤は容易にこん包され、移送される。しかしながら、その利用においては、多量の溶媒が放出されるという欠点を有している。この欠点は、第1に、環境工学的観点から重大な欠点であり、さらに技術的手段は従業員の労働上の保護を保証するものでなければならない。このことは、ユーザー側に相当な労力を要求する。したがって、接着結合において、有機溶媒はできる限り減らされるべきである。

30

【0006】

また、しばしば用いられるスチレンブロックコポリマーは、汎用に適していない。これらのポリマーは非極性である。これは、場合により多くの数の極性基を有する種々の纖維物質に対して不十分な接着をもたらし得る。処理前に纖維に対して前処理することができるが、前処理は付加的で面倒な作業工程である。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0007】**

【特許文献1】欧州特許出願第1161341号明細書

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

したがって、本発明の課題は、溶媒をほんのわずかな量でしか含まない、ブロックコポリマーに基づく熱可塑性接着剤を利用可能にすることである。これらの接着剤は、纖維物質に対する良好な接着性を示すであろう。良好な接着特性は、ブロックコポリマーの選択

50

により得ることができる。ポリマーは、広い温度範囲にわたり、接着結合の良好な耐荷重特性を確保するのに適したガラス転移温度を示す。さらなる課題は、接着剤分散体の貯蔵安定性を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この課題は、15,000 g / モルを超える分子量、および、一方のガラス転移温度(T_g)が50以上あり、他方のガラス転移温度が+10以下である少なくとも2つの異なるガラス転移温度を有する、25~70重量%のアクリレートブロックコポリマーおよび/またはスチレンブロックコポリマー、および、さらなる添加剤を含有し、分散体に含まれる有機溶媒が0.5重量%未満である水性接着剤分散体により達成される。

10

【0010】

本発明の別の主題は、二次分散体としてのブロックコポリマーの溶媒非含有分散体の製造方法であって、ポリマーを有機溶媒に溶解して水相に導入し、その後、蒸留により溶媒含量を減らす方法である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の分散体は、ポリマーとして、熱可塑性エラストマー、例えば、(メタ)アクリレートまたはスチレン誘導体に基づくブロックコポリマーを含有することができる。直鎖構造のポリマーを使用することができ、星型ポリマーを使用することもできる。一般的に、ブロックコポリマーは、少なくとも2つの異なるガラス転移温度(T_g)を有する。1つ目の T_g は約50~130であり、特に80~120であり、2つ目の T_g は、例えば-60~+10であり、特に-45~0である。適するポリマーは2つ以上のブロックを含むのがよい。ブロックは、好ましくはジブロックまたはトリブロックである。特に、ジブロックコポリマーおよびトリブロックコポリマーの混合物が存在することが望ましい。

20

【0012】

一実施態様においては、スチレンブロックコポリマーを使用する。スチレンブロックコポリマーは、スチレンまたはその誘導体(例えば-メチルスチレン)、ならびに別の共重合可能な不飽和モノマー(例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレンまたは同様のモノマーなど)から構成されるブロック構造を含むポリマーである。これらは、直鎖状または分枝状スチレンブロックコポリマーであってよく、コポリマーは交互コポリマーまたはグラフトコポリマーである。それらはジブロックポリマーまたはトリブロックポリマーであってよく、複数の異なるブロックであってもよい。例えば、スチレンブロックコポリマー、例えばスチレンおよびスチレン-ブタジエンコポリマー(SBS、SBR)、スチレン-イソブレンコポリマー(SIS)、スチレン-エチレン/ブチレンコポリマー(SEBS)、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンコポリマー(SEPS)、またはスチレン-イソブレン-ブチレンコポリマー(SIBS)から選択される熱可塑性エラストマーが適している。その分子量は、15,000 g / モルを超える。適当なスチレンブロックポリマーは、一方が80以上あり、他方が10以下、特に0以下である、2つのガラス転移温度(T_g)を有する。

30

【0013】

本発明の別の実施態様において、(メタ)アクリレートブロックコポリマーを使用する。これらは、ジブロック、トリブロックまたはマルチブロックコポリマーであってよい。各ブロックは、例えば、ポリマーの極性に影響する官能性モノマーを含んでいてよい。狭い分子量分布を有するポリマーが好ましい場合がある。個々のブロックのモノマーは、ポリマーが+10以下、特に0以下の第1ガラス転移温度(T_g)と、+50以上、特に80以上の第2 T_g を有するように選択する。

40

【0014】

適当なモノマーは、(メタ)アクリル酸のエステルおよびアクリル酸のエステルであり、例えば炭素数1~40の直鎖状、分枝状または脂環式アルコールの(メタ)アクリレ-

50

ト、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3,4-ジヒドロキシブチルモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、特に好ましくは2-ヒドロキシエチルメタクリレート；エーテル含有(メタ)アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、1-ブトキシプロピルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、アリルオキシメチルメタクリレート、1-エトキシブチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレート、およびポリ(プロピレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートなどである。

【0015】

上記の(メタ)アクリレートに加えて、重合される組成物は、さらに、前記の(メタ)アクリレートと共に重合可能な不飽和モノマーを含有することもできる。これらとしては、とりわけ1-アルケン、例えば1-ヘキセン、1-ヘプテン、分枝アルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3,3-ジメチル-1-プロパン、3-メチル-1-ジイソブチレン、アクリロニトリル、ビニルエステル、例えばビニルアセテート、スチレン、置換したスチレン、例えば-メチルスチレンおよび-エチルスチレン、ビニルトルエンおよびp-メチルスチレン；複素環化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルオキソラン、ビニルフラン、ビニルオキサゾール、ビニルペリジン、1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、およびイソブレニルエーテル；マレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、マレインイミドなどが挙げられる。

【0016】

例えば、これらはアクリレート/オレフィンブロックコポリマー、アクリレート/ビニルモノマーであってよく、好ましくはアクリレート/アクリレートブロックコポリマーである。特に、高いT_gを有するブロックは、メタクリル酸エステルに基づき構成される。

【0017】

別の実施態様では、他のゴム・弾性ブロックコポリマーを用いる。その例は、ポリエステル-ウレタン、エチレン-アクリレートコポリマー、ブチルゴム、天然ゴム、およびエチレン-プロピレンコポリマーである。これらのポリマーは、他のポリマーとの混合物の一部として用いてもよい。接着特性(例えば、接着性、弾性、溶融拳動、分散安定性など)はこれらのポリマーに影響を受ける。ブロックコポリマーの極性に影響を与えるために、極性官能基(例えばOH基、COOH基)を、官能性モノマーによりまたはポリマー鎖の反応の結果としてポリマー中に存在させることができる。しかしながら、非極性基もあり得る。これらは、ポリマーの水に対する分散能に影響を及ぼし、さらに、基材に対する接着性にも影響を与える。しかしながら、自己架橋性基は存在しないことが好ましい。

【0018】

ブロックコポリマーの製造方法は既知である。これらは溶液重合であってよく、既知の開始剤を用いることができる。数多くのブロックコポリマーの製造方法が存在する。当業者は、用いるモノマーに基づき製造方法を選択することができる。有機溶媒中で、または溶媒非含有態様でブロックコポリマーを製造することができる。適するポリマーは、種々の組成で商業的に入手することができる。

【0019】

本発明の接着剤は、任意にさらなる添加剤、例えば接着促進剤、可塑剤、安定化剤、殺

10

20

30

40

50

菌剤、粘着性付与樹脂、ワックス、顔料、フィラー、pH調整物質、界面活性剤、乳化剤、湿潤剤または増粘剤を含有することができる。

【0020】

可塑剤は、例えば、医療用白色鉛油、ナフテン系鉛油、ポリプロピレンまたはポリブチレンまたはポリイソブレンオリゴマー、水素化ポリイソブレンおよび/またはポリブタジエンオリゴマー、安息香酸エステル、フタル酸エステル、またはアジピン酸エステル、スルホン酸エステル、ホスホン酸エステル、植物油若しくは動物油およびそれらの誘導体、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリメチレングリコールおよびそれらのエーテルである。これらの可塑剤は、流動挙動または柔軟性を調節するために好適に用いられる。その量は、接着剤の固形分に基づき0重量%であってよく、15重量%以下であり得る。

10

【0021】

また、ワックスが含まれていてもよい。例えば、0~15重量%の量のワックスを接着剤に加えることができる。天然ワックスまたは合成ワックスを使用することができる。使用し得る天然ワックスは、植物性ワックス、動物性ワックス、鉛物ワックスまたは石油化学系ワックスである。使用し得る化学系ワックスは、モンタンエステルワックスまたはサゾールワックスなどのハードワックスである。合成ワックスとして、ポリアルキレンワックスおよびポリエチレングリコールワックスを使用し得る。他の適当なワックスは、石油化学系ワックス、例えばペテロラタム、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシャー-トロプシュワックス、パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスである。

20

【0022】

適当な安定化剤は、水または光による分解から接着剤を保護する物質である。本発明の接着剤は、例えば3重量%以下の、好ましくは2重量%以下の酸化防止剤またはUV安定化剤を含有し得る。一態様では、顔料およびフィラーを実質的に含まない。

【0023】

適当な粘着性付与樹脂は、例えばテルペン樹脂、クマロン/インデン樹脂などの炭化水素樹脂；脂肪族石油化学系樹脂；不飽和CH化合物に基づく炭化水素樹脂、または変性フェノール樹脂、あるいはコロフォン樹脂およびその誘導体である。これらは、例えば、ヒドロアビエチルアルコールおよびそのエステル、変性天然樹脂、例えばバルサム樹脂からの樹脂酸、トールロジンまたはウッドロジン、コロフォンおよびそれらの誘導体、テルペン樹脂であり、または特に芳香族、脂肪族若しくは脂環式炭化水素樹脂ならびにこれらの種々の変性若しくは水素化樹脂である。その量は、接着剤固形分に基づき、例えばアクリレートコポリマーの実施態様では0重量%であり、また、別の実施態様においては最大で25重量%未満であり、特にスチレンコポリマーの実施態様では10重量%以上である。

30

【0024】

本発明によれば、接着剤は、好ましくは少なくとも1つの表面活性物質を含むのがよい。表面活性物質は、水に対して表面張力を低下させる物質（例えば消泡剤、界面活性剤、湿潤剤など）であると理解される。原則として、表面活性物質は親水性基および疎水性基（特に親油性基）を有する。分散前に、表面活性物質の一部を水相または分散させたポリマー相に添加することができる。表面活性物質は、湿潤のために、発泡を抑制するために、またそれ自身は不溶性であるポリマーおよび添加剤部分を安定化するために機能する。アニオン性、非イオン性、カチオン性または両性界面活性剤、あるいはそれらの2種以上の混合物を含有することができる。

40

【0025】

適当なアニオン性界面活性剤の例は、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェートおよびアルキルアリールエーテルスルフェート、例えばアルキルフェノールエーテルスルフェート、脂肪アルコールおよび脂肪アルコールエーテルスルホネート、特にアルキルスルホネート、アルキルアリールスルホネート、タウリド、任意にエトキシ化されたスルホコハク酸エステルおよびスルホコハク酸の半エステル、カルボン酸（例えば脂肪酸

50

) のアルカリ塩およびアンモニウム塩、リン酸部分エステルおよびそれらのアルカリ塩およびアンモニウム塩である。

【0026】

両性界面活性剤の例は、N-アルキル-ジ(アミノエチル)グリシンまたはN-アルキル-2-アミノプロピオン酸塩などの長鎖置換アミノ酸、N-(3-アシルアミドプロピル)-N,N-ジメチルアンモニウム塩またはアルキルイミダゾリウムベタインなどのベタインである。

【0027】

非イオン性界面活性剤の例は、アルキルポリグリコールエーテル、アルキルアリールポリグリコールエーテル、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、脂肪アルコールEO/PO付加物およびアルキルフェノールEO/PO付加物、エチレンオキシド/プロピレンオキシド(EO/PO)ブロックコポリマー(約8～約50のEOまたはPO単位を有することが好ましい)、アルキルアミン、脂肪酸および樹脂酸の付加生成物、平均8～約24個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状、飽和または不飽和アルキル基および1個のオリゴグリコシド基を有するアルキルポリグリコシド、天然物質およびその誘導体、例えばレシチン、ラノリン、またはサルコシン、極性基含有直鎖状有機(ポリ)シロキサン、特に10個以下の炭素原子を有するアルコキシ基および約50個以下のEOまたはPO基を有するものである。

【0028】

表面活性物質に代えて、または加えて、本発明の接着剤分散体は保護コロイドを含有することができる。これはアニオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の使用を含み得る。これらの例は、天然ポリマー、例えばデンプンエーテルおよび/またはセルロースエーテル、またはそれらの誘導体、例えば酸化、エステル化、エーテル化、酸分解により修飾された誘導体、特にヒドロキシアルキルエーテルデンプン、ヒドロキシアルキセルロース、カルボキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルエーテルデンプン；デキストリン、またはヒドロキシアルキルデキストリンである。

【0029】

任意に(メタ)アクリル酸のエステルと共に重合した形態(場合によりOH基を有する)の、ポリビニルピロリドンまたはポリカルボン酸(例えばポリ(メタ)アクリル酸)またはポリアクリルアミドおよびその誘導体も適当である。さらに、例えば70～90%の加水分解度を有するポリビニルアルコールが、保護コロイドとして存在してもよい。

【0030】

保護コロイドは、場合により中和後もアニオン性または中性でなくてはならない。そのような製品は市販されており、当業者はその特性に基づいて選択することができる。

【0031】

本発明によれば、接着剤分散体は、接着剤固形分に基づいて、0.01～10重量%の、特に0.1～5重量%の界面活性剤および/または保護コロイドを含有し得る。

【0032】

本発明の接着剤分散体は、水相とポリマー相を含む。塗布後、水相が蒸発し、固体の接着相が得られる。本発明によれば、乾燥した接着剤は2つの異なるガラス転移温度(T_g)を示す必要がある。接着剤の低い方のガラス転移温度は10以下、特に0以下である。高い方のガラス転移温度は、50以上、特に80以上である。ガラス転移温度はポリマーを選択することにより決定することができる。さらに、ガラス転移温度は、他の添加剤(例えば可塑剤または粘着性付与樹脂)により影響を受ける。

【0033】

本発明の接着剤の一実施態様は、接着剤の固形分に基づき、60～90重量%の1つ以上のブロックコポリマー、0～30重量%の粘着性付与樹脂、0.5～3重量%の安定化剤、および0～15重量%の乳化剤または保護コロイドを含む。構成成分の合計は100%になる。特定の実施態様においては、粘着性付与樹脂は含まれないが、別の実施態様においては10～25重量%の粘着性付与樹脂、特に合成樹脂を含む。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明の接着剤分散体は、実質的に有機溶媒を含有しない、すなわち、溶媒の含有量は（分散体に基づき）0.5重量%未満である。分散体のpHは、pH 6～10であるのがよい。pHは、必要に応じて、酸または塩基を添加することにより後に調整することもできる。特定の好適な実施態様では、二次分散体として接着剤分散体を製造する。

【0035】

本発明の別の主題は、水性接着剤分散体の製造方法であって、前記分散体がほんのわずかな量の溶媒しか含まない水性接着剤分散体の製造方法である。この方法では、ポリマーまたはポリマー混合物を有機溶媒に溶解させる。水性溶媒含有分散体を生成した後、この分散体から蒸留により溶媒を除去する。

10

【0036】

必要であれば、例えば80まで加熱することにより、または攪拌することにより溶解を補助することができる。溶媒は、一方で良好な溶解作用を示し、他方で、後に水相から蒸留により除去できるように選択する。（1013mbarで）150以下の、好ましくは65～130の沸点を有する溶媒または溶媒混合物が特に適する。そのような溶媒は、例えば、トルエンなどの芳香族不活性化合物；シクロヘキサンなどの炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチルなどのカルボン酸エステル；メチルイソブチルケトンなどのケトンまたはアセトン；アルコール、特にエタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのC₁～C₅アルコール、またはtert-アルキルアミンである。具体的には、C₁～C₃カルボン酸とC₁～C₆アルコールのエステルを使用することもできる。溶媒として、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素を使用することもできる。他の成分および添加剤（例えば、樹脂、可塑剤、安定化剤）をこの工程段階で加えることができる。特に、十分な量の乳化剤および/または保護コロイドを有機溶媒に加えることが有利である。

20

【0037】

水相も調製される。水相は、水、乳化剤および/または発泡剤を混合することにより調製することができる。水相のpHは、任意にpH調整剤を加えることにより調整することができる。すべての添加剤をポリマー相に混合することもできる。

【0038】

次いで、2つの相を混合する。混合は、例えば、結合剤の有機溶媒を、急速攪拌下に加熱した水相に導入するような方法で行うことができる。有機相の量は、水相に素早くかつ良好に分散体が生じるよう調節する。これにより、有機粒子の水中分散物が得られる。

30

【0039】

別の方法は、水相とポリマー相を混合機中で同時に接触させることである。相を加熱することにより混合を補助することもできる。本発明において、分散体粒子の大きさは、導入されるせん断力に依存する。必要に応じて、同じ分散体を繰り返し混合機に通すことができる。

【0040】

分散体が調製された時点では、好ましくは真空下で蒸留する。真空、および分散体相の温度は、選択した溶媒を効果的に留去できるよう選択する。蒸留の温度が120以下、特に70以下であることが有効である。蒸留は、溶媒における生成が少なくなるまで行う。本発明によれば、分散体の残留溶媒含量が、（分散体に基づき）0.5重量%未満であることが好適である。蒸留において、必要であれば消泡剤を分散体に加えることができる。一実施態様の方法では、トルエンなどの芳香族溶媒を全く使用しない。

40

【0041】

十分に安定な水性分散体を得るために、分散体のパラメータを調節することができる。例えば、pH調整剤を添加することによりpHを調節することができる。さらに、水を添加することにより適当な溶媒含量を確立することができる。同様に、増粘剤を添加することにより粘度を調節することができる。さらに、分散体をろ過することにより粗く不完全な分散粒子を除去することができる。

50

【0042】

分散体は、0.1~10μm、特に5μm未満の平均粒子径を有するのがよい。D50値は、平均粒子径として測定される。分散体の固形分は25~75重量%であり、特に35~65重量%である。接着剤分散体は、25で、5000mPa以下、特に200~2000mPaの粘度を有するのがよい。より高い固形分を有する貯蔵安定形態（これは塗布前に低固形分まで希釈される）を製造することが知られている。

【0043】

本発明に従って製造された分散体は、長期間の貯蔵が可能である。分散体粒子の実質的な沈降は観察されず、粒子径も長期間一定である。本発明の分散体は、実質的に溶媒を含まない。本発明の分散体は低粘度であり、適当な基材上に薄い層として、また、少量で塗布することができる。10

【0044】

本発明のさらなる主題は、纖維物質を接着結合するための上述した接着剤分散体の使用である。適当な基材は、既知の纖維基材である。これらの基材は不織布基材であってよい。ロービングなどの纖維束であってよく、纖維織物は被覆されていてよい。纖維複合材料で知られる纖維を、纖維として使用することもできる。これらの纖維は、ガラス纖維、石英纖維、炭素纖維、ポリエステル纖維、ポリオレフィン纖維、ポリアミド纖維、またはポリアクリロニトリル纖維であり得る。纖維は、意図する用途に基づいて選択することができる。同様に纖維の好適な形態は、製造する基材の機械的要件に従って選択されとも知られている。纖維を配向形式で結合させることができ、複数の層を互いに異なる配向で結合させることができる。さらに纖維と、例えば（複合）フィルムまたはセラミック板などの他の基材を結合させることも既知である。そのような纖維は、例えば航空機構造、住宅建築、車両構造、風力ローターの羽、または高い機械的応力を受ける他の部材などの複合部材で用いられる。別の用途において、不織布基材をフィルムと結合することができ、接着後も接着生成物は柔軟なままである。20

【0045】

本発明の接着剤分散体は、種々の方法で基材上に塗布することができる。例えば、対応する纖維、織物または不織布物質に噴霧塗布により接着剤分散体を塗布することができる。別の塗布態様では、纖維物質に接着剤を含浸する。本発明の別の実施態様では、接着剤の水性分散体に纖維物質を通してにより、纖維物質の表面を被覆する。別の実施態様では、纖維の一部分のみを被覆するような方法で接着剤を塗布する（すなわち、接着剤は個々の領域でのみ結合する）。実施方法に応じて、纖維物質上に塗布した接着剤を乾燥させることができる。乾燥は、例えば加熱により、または揮発性物質を除去することにより行うことができる。揮発性物質の蒸発は、担体物質を加熱することにより促進させることができ、さらに、乾燥気体または加熱気体を吹きこむことで、水や他の揮発性物質を留去させることもできる。これにより、乾燥表面を有する前被覆した物質を製造する。この物質は本質的に粘着性ではなく、中間生成物として貯蔵することができる。30

【0046】

一実施態様によれば、この中間生成物から複合材料を製造することができ、被覆された纖維物質はこん包され、適切な形に変換されている。次いで、圧力および熱をかけることにより、熱可塑性接着剤と纖維とを互いに接着させることができる。温度は基材に依存し、基材が損傷を受けない温度である。例えば200以下、好ましくは140以下、特に100以下の温度であり得る。これに関して、結合した纖維物質において複数の結合点が作られ、それらは一緒にになって寸法安定性のある基材を生じる。さらに、基材の形を制限内で選択し得る。原則として、形は製造する結合成形部材の利用分野に依存する。40

【0047】

別の実施態様では、接着剤分散体をシーリング接着剤として使用する。この態様では、後に封止されるこん包材料の表面を本発明の接着剤で被覆し、乾燥させる。その後、この層を加圧下で別の層と封止することができ、こん包の合わせ目を形成することができる。これはヒートシール法またはコールドシール法として行うことができる。本発明の方法は50

、接着させる表面の加熱を抑えることができ、繊細な基材に対するストレスを低減することができる。

【0048】

本発明の接着剤の別の使用は、複合材料を生産するための軟性繊維基材と軟性フィルムの接着結合である。これらは、織物産業において機能性物質として使用することができる。接着剤活性化のためのかなり低い温度は、この利用例に適している。

【0049】

本発明の分散体は、低粘度接着剤を提供する。例えば、種々の繊維物質へ薄い層で塗布することができる。さらに、使用する接着剤は溶媒を含まない。加工中およびその後の加熱においても、健康を害する有機溶媒や他の有機揮発性物質が放出しない。これにより、さらなる産業衛生に関する要求を低減することができる。さらに、表面の膨張に起因する基材の損傷も抑える。

【0050】

ロックコポリマーとしてのポリマーの選択が、高レベルの機会的負荷に耐える結合基材をもたらす。この結合基材は優れた柔軟性を示すだけでなく、高温下でさえも安定な接着結合を示す。物質が熱可塑性であるため、結合物質は温度上昇において機械的変形に耐えることができる。シールコーティングとしての利用形態においても同様に、基材に対する良好な接着性が得られる。こん包材の封止を低温で行うことができるため、こん包される物質またはフィルムが不必要に熱ストレスにさらされることがない。

【実施例】

【0051】

本発明の測定方法：

ガラス転移温度 T_g : DSC により測定

固体分：105 で、DIN 53189 により測定

粘度：25 で、ブルックフィールド、EN ISO 2555 により測定

粒子径：光散乱原理を利用して測定、D₅₀ 値は、コールター・カウンターにより測定した、50 体積% の粒子が表示値より小さくなる値である

分子量：GPC (スチレン標準) により決定した数平均分子量 (M_N)

【0052】

実施例 1

スチレンプロックコポリマーを含む二次分散体

構成：

スチレンプロックコポリマー：144 g (M_N 約 210,000 g/mol)

水素化炭化水素樹脂：47 g

Irganox 1010：5 g (安定化剤)

イソプロパノール：80 g

トルエン：705 g

水：529 g

アニオン性乳化剤：4.1 g

非イオン性乳化剤：7.9 g

【0053】

攪拌しながら、プロックコポリマーと溶媒を溶解させて、75 まで加熱する。次いで、樹脂、安定化剤および非イオン性乳化剤を添加し、連続的に攪拌することで均質化する。

【0054】

水およびアニオン性乳化剤から水溶液を調製し、約 75 の温度まで加熱する。

【0055】

水相を準備し、ローター・ステーター混合機内で混合し、(約 80 まで加熱した) ポリマー相をゆっくりと加えて均質化する。最大攪拌速度で 2 分後に、エマルションが完全に調製される。必要に応じて、少量の消泡剤を分散体に添加することもできる。

10

20

30

40

50

【0056】

そのエマルションを熱いうちに、攪拌および蒸留のための付属部を含むガラス器具中に移し入れる。約450mbarの陰圧をかけ、攪拌しながら分散体を加熱する。約50の温度で溶媒を留去する。蒸留は、溶媒含量が0.5%未満になった時点で終了する。

その後、溶媒をろ過する。

【0057】

平均粒子径： 1.5 μm

固形分： 40 ~ 43 重量%

pH： 9

(おおよその)粘度： 300 mPa s (25、スピンドル2)

10

【0058】

実施例2

アクリレートブロックコポリマーを含む二次分散体

構成：

アクリレートブロックコポリマー： 144 g (メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、T_g：100 ~ 120、T_g：約 -45)

非イオン性乳化剤： 8 g

Irganox 1010： 5 g

酢酸エチル： 790 g

水： 520 g

20

NaOH： 約0.6 g

アニオン性乳化剤： 11.7 g

【0059】

調製方法は、非イオン性乳化剤をポリマー相に加え、アニオン性乳化剤を水相に加えること以外は実施例1と同じである。ろ過後、必要に応じて増粘剤を用いて粘度を調整する。

【0060】

固形分： 43 ~ 45 重量%

pH： 8

平均粒子径： 0.5 μm

30

(おおよその)粘度： 300 mPa s (25、スピンドル2)

【0061】

実施例3

アクリレートブロックコポリマーを含む二次分散体

構成：

アクリレートブロックコポリマー： 171 g

コロフォン樹脂： 29 g

非イオン性乳化剤： 8 g

Irganox 1010： 5 g

酢酸エチル： 790 g

40

水： 520 g

NaOH： 約0.6 g

アニオン性乳化剤： 11.7 g

【0062】

調製方法は、実施例2と同じである。次いで、分散体に増粘剤を加える。

増粘剤： 30.5 g

【0063】

固形分： 41 ~ 44 重量%

pH： 8

平均粒子径： 0.5 μm

50

(おおよその) 粘度 : 300 m P a s

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/060617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J153/00 C09J153/02 B32B5/02 ADD.
--

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) C09J C09D B32B C08J
--

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/071699 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; MAGNET STEPHANIE [FR]; ROUSSEL THOMAS [FR]) 11 June 2009 (2009-06-11) page 15, line 24 - line 31; claims 2,9,10,13,19; example 4 page 54, line 6 - line 10 -----	1,2,4-6, 8-14
Y	FR 1 541 291 A (DUNLOP CO LTD) 4 October 1968 (1968-10-04) the whole document -----	3,7
X	US 2003/212213 A1 (BENDEJACQ DENIS [US] ET AL) 13 November 2003 (2003-11-13) paragraphs [0017], [0022], [0054], [0055], [0119]; claims 1-4, 20-24 -----	1,2,5,6

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.

<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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

Date of mailing of the international search report
--

25 August 2011

31/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/060617

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2009071699 A2	11-06-2009	EP 2217631 A2		18-08-2010
		FR 2924714 A1		12-06-2009
		JP 2011506055 A		03-03-2011
		US 2010261832 A1		14-10-2010
FR 1541291 A	04-10-1968	NONE		
US 2003212213 A1	13-11-2003	AT 391739 T		15-04-2008
		AU 2003249158 A1		11-11-2003
		DE 60320252 T2		24-07-2008
		EP 1516002 A2		23-03-2005
		WO 03095513 A2		20-11-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/060617

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09J153/00 C09J153/02 B32B5/02 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C09J C09D B32B C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/071699 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; MAGNET STEPHANIE [FR]; ROUSSEL THOMAS [FR]) 11. Juni 2009 (2009-06-11) Seite 15, Zeile 24 - Zeile 31; Ansprüche 2,9,10,13,19; Beispiel 4 Seite 54, Zeile 6 - Zeile 10 -----	1,2,4-6, 8-14
Y	FR 1 541 291 A (DUNLOP CO LTD) 4. Oktober 1968 (1968-10-04) das ganze Dokument -----	3,7
X	US 2003/212213 A1 (BENDEJACQ DENIS [US] ET AL) 13. November 2003 (2003-11-13) Absätze [0017], [0022], [0054], [0055], [0119]; Ansprüche 1-4, 20-24 -----	1,2,5,6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
25. August 2011	31/08/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Clement, Silvia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060617

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009071699 A2	11-06-2009	EP 2217631 A2 FR 2924714 A1 JP 2011506055 A US 2010261832 A1	18-08-2010 12-06-2009 03-03-2011 14-10-2010
FR 1541291 A	04-10-1968	KEINE	
US 2003212213 A1	13-11-2003	AT 391739 T AU 2003249158 A1 DE 60320252 T2 EP 1516002 A2 WO 03095513 A2	15-04-2008 11-11-2003 24-07-2008 23-03-2005 20-11-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 オリヴァー・ゾンマー

ドイツ40593デュッセルドルフ、パウル・ゲルハルト・シュトラーセ27番

(72)発明者 ディルク・カスパー

ドイツ40597デュッセルドルフ、ベンローデシュトラーセ63番

(72)発明者 ハイケ・アイスフェルト

ドイツ40764ランゲンフェルト、ヴィルネブルクシュトラーセ64番

(72)発明者 ペーター・ツィスコフェン

ドイツ42697ゾーリンゲン、ボナー・シュトラーセ225番

(72)発明者 トマス・メラー

ドイツ40593デュッセルドルフ、ゲッピンガー・シュトラーセ4番

Fターム(参考) 4J040 DM001 DM011 JA03 JB05 KA38 LA01 LA02 MA09 MA10 NA10
QA00 QA09