(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
2018年2月15日(15.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/030210 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 279/02 (2006.01) *C09J 151/04* (2006.01)
C09J 111/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/027847

(22) 国際出願日： 2017年8月1日(01.08.2017)

(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 2016-157627 2016年8月10日(10.08.2016) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 関岡 直樹(**SEKIOKA Naoki**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 大熊 雄也(**OHGUMA Yuya**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 上條 正直(**KAMIJO Masanao**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 竹ノ下 洋一朗(**TAKENOSHITA Yoichiro**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 森 哲也, 外 (**MORI Tetsuya** et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目３番１号 城山トラストタワー３２階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** CHLOROPRENE GRAFT COPOLYMER LATEX, METHOD FOR PRODUCING SAME, BONDING AGENT AND ADHESIVE

(54) 発明の名称： クロロプレングラフト共重合体ラテックス及びその製造方法並びに粘着剤、接着剤

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a chloroprene graft copolymer latex that exhibits high adhesive power even to a soft polyvinyl chloride without containing an organic solvent. This method for producing a chloroprene graft copolymer latex comprises: a chloroprene polymerization step for obtaining a chloroprene polymer latex; and a graft copolymerization step for obtaining a chloroprene graft copolymer latex. The chloroprene polymerization step is a step for causing radical emulsion polymerization of at least chloroprene (A-1) among the chloroprene (A-1) and monomers (A-2) that are copolymerizable with the chloroprene (A-1). The graft copolymerization step is a step for adding a (meth)acrylate (B) and an organic peroxide (C) that has an octanol/water partition coefficient within the range of from -2.0 to 3.0 (inclusive) to the chloroprene polymer latex and having the (meth)acrylate (B) graft-copolymerized to the chloroprene polymer at a temperature of from 10°C to 40°C (inclusive).

(57) 要約：有機溶剤を含有しておらず且つ軟質ポリ塩化ビニルに対しても高い接着力を発現するクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法を提供する。クロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法は、クロロプレン重合体ラテックスを得るクロロプレン重合工程と、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを得るグラフト共重合工程とを備える。クロロプレン重合工程は、クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させる工程である。グラフト共重合工程は、クロロプレン重合体ラテックスに（メタ）アクリレート（Ｂ）とオクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にある有機過酸化物（Ｃ）とを添加し、１０℃以上４０℃以下の温度で、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させる工程である。

WO 2018/030210 A1

［続葉有］

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, 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 ：

クロロプレングラフト共重合体ラテックス及びその製造方法並びに粘着剤、接着剤

技術分野

[0001] 本発明はクロロプレングラフト共重合体ラテックス及びその製造方法並びに粘着剤、接着剤に関する。

背景技術

[0002] クロロプレンの単独重合体やクロロプレンと他の単量体との共重合体（以下、これらを「クロロプレン重合体」と記すこともある）は、様々な種類の被着体に対して低圧着で高い接着力が得られるため、有機溶剤系コンタクト接着剤や有機溶剤系グラフト接着剤などの接着剤用途で好適に使用されている。そして、環境汚染や人体の健康に対する配慮の観点からの揮発性有機化学物質（ＶＯＣ）規制や有機溶剤規制に対応するため、有機溶剤を使用しない水系接着剤の開発が進められており、クロロプレン重合体ラテックスを含有する水系接着剤が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、クロロプレンとα，β－不飽和カルボン酸と２，３－ジクロロ－１，３－ブタジエンとの共重合体のラテックスを含有する水系接着剤が提案されている。α，β－不飽和カルボン酸を共重合することにより、高温での接着力（耐熱性）を向上させている。しかしながら、特許文献１に開示の水系接着剤は、従来のクロロプレン重合体を含有する有機溶剤系接着剤やクロロプレングラフト共重合体を含有する有機溶剤系接着剤に比べて接着力が低いという問題があった。そのため、クロロプレン重合体が接着しにくい材質である軟質ポリ塩化ビニルに対して、高い接着力が得られにくかった。

[0004] 特許文献１に開示のもののようなクロロプレンと他の単量体との共重合体は、共重合による改質でクロロプレンの単独重合体よりも接着力が高い場合

があるが、クロロプレンは他の単量体との共重合性が低いため、共重合可能な単量体が少なく、共重合による改質には制限があった。また、共重合可能な単量体（例えばα，β－不飽和カルボン酸）であっても、共重合性の低さから共重合比の高い共重合体が得られにくいため、大幅な改質は困難であった。

[0005] クロロプレン重合体の改質法として、他の単量体のグラフト共重合化が知られており、グラフト共重合化によって接着力の向上が期待できる。例えば、特許文献２～５には、クロロプレン重合体にアルキルメタクリレートをグラフト共重合したクロロプレングラフト共重合体を含有する有機溶剤系接着剤が開示されている。しかしながら、特許文献２～５に開示のものは、いずれも有機溶剤を含有しているので、揮発性有機化学物質規制や有機溶剤規制に対応することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許公開公報　２００７年第１９１７１０号

特許文献2：日本国特許公開公報　平成元年第２８４５４４号

特許文献3：日本国特許公開公報　平成元年第１２３８８２号

特許文献4：日本国特許公開公報　平成２年第２８６７７１号

特許文献5：日本国特許公開公報　２０００年第７８３３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決し、有機溶剤を含有しておらず且つ軟質ポリ塩化ビニルに対しても高い接着力を発現するクロロプレングラフト共重合体ラテックス及びその製造方法並びに粘着剤、接着剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の［１］～［１０］の通

りである。

［１］　クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させてクロロプレン重合体とし、該クロロプレン重合体の粒子が水に分散したクロロプレン重合体ラテックスを得るクロロプレン重合工程と、

前記クロロプレン重合体ラテックスに、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’（前記一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示す）で表される（メタ）アクリレート（Ｂ）を添加するとともに、オクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にある有機過酸化物（Ｃ）を重合開始剤として添加し、１０℃以上４０℃以下の温度で、前記クロロプレン重合体に前記（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させてクロロプレングラフト共重合体とし、該クロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスを得るグラフト共重合工程と、

を備えるクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

[0009] ［２］　前記グラフト共重合工程における前記（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量は、前記クロロプレン重合体１００質量部に対して１質量部以上９０質量部以下である［１］に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

［３］　前記クロロプレングラフト共重合体ラテックス中のテトラヒドロフラン不溶分の含有量が、前記クロロプレングラフト共重合体の６質量％以上７０質量％未満である［１］又は［２］に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

［４］　前記クロロプレン重合工程においてアニオン系の乳化剤及びノニオン系の乳化剤の少なくとも一方を使用して乳化ラジカル重合を行う［１］～［３］のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

[0010] ［５］　クロロプレン重合体と（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共

重合体であるクロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスであって、

前記クロロプレン重合体は、クロロプレン（Ａ－１）の単独重合体、又は、クロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）とクロロプレン（Ａ－１）との共重合体であり、

前記（メタ）アクリレート（Ｂ）は、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’で表される化合物であり、前記一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示し、

前記（メタ）アクリレート（Ｂ）の前記クロロプレン重合体へのグラフト率が０．５％以上９０％以下であるクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[0011] ［６］　前記クロロプレングラフト共重合体は、１００質量部のクロロプレン重合体と１質量部以上９０質量部以下の（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体である［５］に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

［７］　テトラヒドロフラン不溶分の含有量が前記クロロプレングラフト共重合体の６質量％以上７０質量％未満である［５］又は［６］に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

［８］　アニオン系の乳化剤及びノニオン系の乳化剤の少なくとも一方を含有する［５］～［７］のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[0012] ［９］　［５］～［８］のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを含有する粘着剤。

［１０］　［５］～［８］のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを含有する接着剤。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、有機溶剤を含有しておらず且つ軟質ポリ塩化ビニルに対しても高い接着力を発現するクロロプレングラフト共重合体ラテックス及び

その製造方法並びに粘着剤、接着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 有機溶剤とクロロプレングラフト共重合体とを含有する従来の有機溶剤系接着剤は、クロロプレングラフト共重合体が有機溶剤中に均一に存在している均一系である。これに対して、有機溶剤を含有しておらず水とクロロプレングラフト共重合体とを含有する水系接着剤は、乳化ラジカル重合によってグラフト共重合が行われるので、クロロプレングラフト共重合体が水中に不均一に存在している不均一系となる。

[0015] そのため、クロロプレン重合体がグラフト共重合される際に、クロロプレン重合体の乳化粒子のどの部分がグラフト共重合されるかが物性に影響する。よって、水系接着剤においても、有機溶剤系接着剤の場合と同様に、幹ポリマーであるクロロプレン重合体に対してグラフトポリマーが均一に存在するように、乳化粒子中で水性グラフト共重合を行う必要がある。具体的には、乳化粒子の表面及び内部で均一にラジカルを発生させて、水性グラフト共重合を行う必要がある。

[0016] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定の重合開始剤を使用し特定の温度条件でクロロプレン重合体に（メタ）アクリレートをグラフト共重合させることにより、乳化粒子の表面及び内部で均一にラジカルを発生させて、クロロプレン重合体に対してグラフトポリマーが均一に存在するように乳化粒子中でグラフト共重合を行うことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法は、クロロプレン重合体の粒子が水に分散したクロロプレン重合体ラテックスを得るクロロプレン重合工程と、クロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスを得るグラフト共重合工程と、を備える。

クロロプレン重合工程は、クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ

－１）を乳化ラジカル重合させてクロロプレン重合体とし、クロロプレン重合体ラテックスを得る工程である。

[0018] グラフト共重合工程は、クロロプレン重合体ラテックスに、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’で表される（メタ）アクリレート（Ｂ）を添加するとともに、オクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にある有機過酸化物（Ｃ）を重合開始剤として添加し、１０℃以上４０℃以下の温度で、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させてクロロプレングラフト共重合体とし、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを得る工程である。なお、一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示す。

[0019] このようにして製造される本発明のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、クロロプレン重合体と（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体であるクロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスである。このクロロプレン重合体は、クロロプレン（Ａ－１）の単独重合体、又は、クロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）とクロロプレン（Ａ－１）との共重合体である。そして、（メタ）アクリレート（Ｂ）のクロロプレン重合体へのグラフト効率は、６０％以上１００％以下であることが好ましい。

[0020] 本発明のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、有機溶剤を含有しておらず且つ軟質ポリ塩化ビニルに対しても高い接着力を発現する。すなわち、接着される２つの被着体のうち少なくとも一方の被着体が、接着しにくい材質である軟質ポリ塩化ビニル製であったとしても、例えば２．０ｋＮ／ｍ以上の高い接着力を発現して、２つの被着体を接着することができる。よって、本発明のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、粘着剤、接着剤に利用することができる。被着体の形態は特に限定されるものではなく、本発明の粘着剤、接着剤は、発泡体、シート、フィルム等の接着に用いることができる。なお、軟質ポリ塩化ビニルとは、可塑剤を配合して軟化させたポリ塩化ビニルを意味する。

[0021] 以下に、本発明の一実施形態に係るクロロプレングラフト共重合体ラテックス及びその製造方法、並びに粘着剤、接着剤について詳細に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、そのような変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0022] 〔１〕クロロプレン（Ａ－１）について

本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの一成分であるクロロプレングラフト共重合体の主要な原料モノマーであるクロロプレンは、２－クロロ－１，３－ブタジエンあるいは２－クロロブタジエンとも呼称されている化合物である。

[0023] 〔２〕クロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）、及び、クロロプレン重合体について

本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造過程（クロロプレン重合工程）で生成されるクロロプレン重合体は、クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させて得られる重合体である。すなわち、クロロプレン重合体は、クロロプレン（Ａ－１）の単独重合体であってもよいし、クロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）とクロロプレン（Ａ－１）との共重合体であってもよい。

[0024] 単量体（Ａ－２）の種類は、クロロプレン（Ａ－１）との共重合が可能であれば特に限定されるものではないが、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、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、２－エチルメタクリル酸、２－ブチルアクリル酸が挙げられる。単量体（Ａ－２）は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。また、クロロプレン（Ａ－１）と単量体（Ａ－２）との共重合比は特に限定されない。

[0025] 〔３〕クロロプレン重合体ラテックスについて

一般に、ラテックスとは、親油性の物質が乳化剤によって乳化され、粒子として水中に分散しているものである。本実施形態におけるクロロプレン重合体ラテックスは、クロロプレン重合体の粒子が水に分散しているものであり、クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させて得ることができる。

[0026] 〔４〕クロロプレン重合工程について

クロロプレン重合工程は、前述のように、クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させてクロロプレン重合体とし、該クロロプレン重合体の粒子が水に分散したクロロプレン重合体ラテックスを得る工程である。

[0027] クロロプレン重合工程においては、乳化剤を使用して水性乳化ラジカル重合を行う。乳化剤の種類は特に限定されるものではないが、後工程で添加される（メタ）アクリレート（Ｂ）が加水分解され得るエステル構造を有しているので、反応系の液性を酸性や塩基性とすることは避けた方が好ましく、したがって、中性付近のｐＨでも乳化能力を有する乳化剤を用いることが好ましい。

[0028] アニオン系の乳化剤の例としては、不均化ロジン酸のアルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩など）、ジフェニルエーテルスルホン酸塩（ジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム塩など）、ナフタレンスルホン酸塩（β－ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩など）、脂肪酸アルカリ金属塩（ラウリン酸カリウムなど）を挙げることができる。

[0029] また、ノニオン系の乳化剤の例としては、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどを挙げる

ことができる。

これら乳化剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0030] クロロプレン重合工程における重合温度は、１０℃以上５０℃以下としてもよく、より好ましくは１５℃以上４５℃以下である。重合温度が上記範囲内であれば、凝集物が発生しにくく、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの接着力が十分に高いものとなる。また、重合温度が上記範囲内であれば、重合が迅速に進行するため、クロロプレン重合体ラテックスを効率良く生産することができる。

[0031] クロロプレン重合工程において使用可能な重合開始剤は、特に限定されるものではなく、一般的なラジカル重合開始剤を使用することができる。例えば、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、クメンヒドロペルオキサイド、ｔ－ブチルヒドロペルオキサイド等の有機又は無機の過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0032] クロロプレン重合工程においては、重合開始剤と併せて、助触媒を使用してもよい。クロロプレン重合工程において重合開始剤と併せて使用可能な助触媒は、特に限定されるものではなく、一般的な助触媒を使用することができる。例えば、アントラキノンスルホン酸塩、亜硫酸カリウム、二亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジンが挙げられる。助触媒は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0033] クロロプレン重合工程におけるクロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレンと共重合可能な単量体（Ａ－２）の合計の転化率は、それぞれ６０％以上１００％以下としてもよい。転化率が上記範囲内であれば、クロロプレン重合体ラテックスの固形分濃度が十分となるとともに、未反応のクロロプレン（Ａ－１）、単量体（Ａ－２）が残留して臭気を発したり、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの粘着力、接着力を低下させたりするおそれがない

。また、未反応のクロロプレン（Ａ－１）、単量体（Ａ－２）が、後のグラフト共重合工程で反応して急な発熱を生じるおそれがない。さらに、クロロプレン重合工程の後に未反応の揮発成分を除去する除去工程を行う必要がないか、除去工程を行うとしても軽負荷の処理で十分である。

[0034] クロロプレン重合工程の終了後には、さらなる重合反応を停止させて所望の分子量分布を有するクロロプレン重合体を得る目的で、所定の重合率に到達した時点で、重合停止剤を添加して重合反応を停止させてもよい。重合停止剤の種類は特に限定されるものではないが、具体例としては、フェノチアジン、パラ－ｔ－ブチルカテコール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジエチルヒドロキシルアミン、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカルが挙げられる。重合停止剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0035] 〔５〕（メタ）アクリレート（Ｂ）について

（メタ）アクリレート（Ｂ）は、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’で表される化合物であり、分子内に反応性の二重結合を有するので、クロロプレン重合体に対してグラフト共重合することができる。上記一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示す。なお、本明細書においては、「（メタ）アクリレート」はメタクリレート及び／又はアクリレートを意味し、「（メタ）アクリル」はメタクリル及び／又はアクリルを意味する。

[0036] 上記一般式中のＲ’が炭素数４以上のアルキル基であれば、（メタ）アクリレート（Ｂ）中のエステル部位の加水分解が生じにくい。また、上記一般式中のＲ’が炭素数１２以下のアルキル基であれば、（メタ）アクリレート（Ｂ）の粘性が低いため乳化や混和に有利である。上記一般式中のＲ’は、グラフト重合の安定性の観点で、炭素数４以上６以下のアルキル基が好ましい。

[0037] （メタ）アクリレート（Ｂ）の例としては、アクリル酸ブチル、アクリル

酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等を挙げることができる。（メタ）アクリレート（Ｂ）は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0038] 〔６〕クロロプレングラフト共重合体について

本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造過程（グラフト共重合工程）で生成されるクロロプレングラフト共重合体は、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させて得られる重合体である。クロロプレン重合体が有する炭素－炭素二重結合と、（メタ）アクリレート（Ｂ）が有する炭素－炭素二重結合とが反応して、グラフト共重合が生じる。

[0039] 〔７〕クロロプレングラフト共重合体ラテックスについて

本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、クロロプレン重合体と（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体であるクロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散しているものであり、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させて得ることができる。

[0040] クロロプレングラフト共重合体ラテックスの固形分濃度は、３５質量％以上６５質量％以下としてもよく、好ましくは４５質量％以上６５質量％以下であり、より好ましくは５３質量％以上６５質量％以下である。固形分濃度が上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの乾燥時間の低減、乾燥装置の負荷の軽減を達成することができる。また、固形分濃度が上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスのコロイドの安定性を維持することがより容易であり、凝集物の発生を最小限に留めることができる。

[0041] なお、クロロプレン重合体ラテックスやクロロプレングラフト共重合体ラテックスの固形分濃度は、例えば以下のようにして測定することができる。クロロプレン重合体ラテックス又はクロロプレングラフト共重合体ラテック

スを熱処理（例えば１４１℃で３０分間加熱する）することにより乾燥させて固形分のみとし、乾燥前の質量と乾燥後の質量から固形分濃度を算出する。

[0042] クロロプレングラフト共重合体ラテックスには、本発明の目的が損なわれない範囲であれば、受酸剤、酸化防止剤等の安定剤を適宜使用することができる。受酸剤の添加量は、クロロプレングラフト共重合体１００質量部に対して、０．０１質量部以上５質量部以下としてもよく、好ましくは０．０５質量部以上１質量部以下である。また、酸化防止剤の添加量は、クロロプレングラフト共重合体１００質量部に対して、０．１質量部以上３質量部以下としてもよく、好ましくは０．５質量部以上２．５質量部以下である。

[0043] 安定剤を上記範囲内で添加することによって、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを乾燥させて形成した接着剤層の柔軟性の経時安定性が改良され得る。受酸剤の添加量が上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体から経時的に発生する脱離塩酸の中和が十分に行われるとともに、粘着力や接着力が優れている。また、クロロプレングラフト共重合体ラテックスのコロイド安定性が良好となり、沈降などの問題が発生しにくくなる。酸化防止剤の添加量が上記範囲内であれば、十分な酸化防止効果が得られるとともに、粘着力や接着力が優れている。

[0044] 安定剤が水に不溶である場合や、クロロプレングラフト共重合体ラテックスのコロイド状態を不安定化させる化合物である場合は、安定剤を水に分散させた分散体を予め作製し、その分散体をクロロプレングラフト共重合体ラテックスに添加してもよい。

受酸剤の種類は特に限定されるものではないが、例としては、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト（例えば、協和化学株式会社製の商品名ＤＨＴ－４Ａ、ＤＨＴ－６）等が挙げられる。受酸剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0045] 酸化防止剤の種類は特に限定されるものではないが、オクチル化ジフェニルアミン、ｐ－（ｐ－トルエンスルフォニルアミド）ジフェニルアミン、４

，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系酸化防止剤が、耐汚染性が少ないため好んで使用される。

[0046] さらに、耐オゾン性の改良のために、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン（ＤＰＰＤ）やＮ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン（ＩＰＰＤ）を使用してもよい。ただし、貼り付け糊のはみ出し部（glueline）の変色や衛生性を問題視する場合には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好んで使用される。

[0047] 本実施形態におけるクロロプレングラフト共重合体ラテックスには、本発明の目的が損なわれない範囲内であれば、上記の安定剤（受酸剤、酸化防止剤）に加えて、所望により充填剤、粘着付与剤、顔料、着色剤、湿潤剤、消泡剤、増粘剤等を適宜添加することができる。

[0048] さらに、クロロプレングラフト共重合体ラテックスは、そのｐＨを７．０以上１０．０以下としてもよい。クロロプレングラフト共重合体ラテックスのｐＨは、塩基等を用いて上記範囲内に調整してもよい。塩基としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンや、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の金属水酸化又はその物水溶液や、グリシン等のアミノ酸が挙げられる。

[0049] ｐＨが上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの凝集が起こりにくい。また、エステル部位の加水分解によるクロロプレングラフト共重合体ラテックスの凝固が起こりにくい。さらに、クロロプレングラフト共重合体ラテックスが使用される被着体の種類によっては、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの作用によって加水分解（例えばポリウレタンの加水分解）や腐食（例えばアルミニウムの溶解）が生じて被着体が劣化するおそれがあるが、ｐＨが上記範囲内であれば、そのような被着体の劣化が起こりにくい。

[0050] このような本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは高い接着力を有しており、接着しにくい材質である軟質ポリ塩化ビニルに対しても例えば２．０ｋＮ／ｍ以上の高い接着力を発現して接着することができる

。なお、この接着力の測定方法は、後の実施例の項において詳述する。

[0051] 〔８〕グラフト共重合工程について

グラフト共重合工程は、前述のように、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させてクロロプレングラフト共重合体とし、該クロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスを得る工程である。

[0052] グラフト共重合工程においては、クロロプレン重合工程で得られたクロロプレン重合体ラテックスに、（メタ）アクリレート（Ｂ）と重合開始剤である有機過酸化物（Ｃ）とを添加して、１０℃以上４０℃以下の温度で反応させる。すると、クロロプレン重合体と（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合が進行し、クロロプレングラフト共重合体ラテックスが得られる。

[0053] 重合温度については、上記のように１０℃以上４０℃以下とする必要があるが、１５℃以上３５℃以下がより好ましく、１５℃以上３０℃以下がさらに好ましい。重合温度が上記範囲内であれば、（メタ）アクリレート（Ｂ）のクロロプレン重合体へのグラフト効率が６０％以上１００％以下となり、さらに（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率が９０％以上１００％以下であれば、結果としてグラフト率が０．５％以上９０％以下となり、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの接着力が十分に高いものとなる。また、重合温度が上記範囲内であれば、グラフト共重合が迅速に進行するため、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを効率良く生産することができる。

[0054] 上記グラフト共重合においては、有機過酸化物（Ｃ）として、オクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にあるものを用いる。オクタノール／水分配係数が上記範囲内であれば、クロロプレン重合体ラテックスの乳化粒子（クロロプレン重合体）内で十分な量のラジカルが発生するため、乳化粒子の表面及び内部で均一にラジカルが発生する。そのため、グラフトポリマーが乳化粒子の表面と内部の一方に偏在せず、クロロプレン重合体に対してグラフトポリマーが均一に存在するように乳化粒子の表面及び

内部でグラフト共重合が進行する。その結果、（メタ）アクリレート（Ｂ）のクロロプレン重合体へのグラフト効率が６０％以上１００％以下となり、さらに（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率が９０％以上１００％以下であれば、結果としてグラフト率が０．５％以上９０％以下であるクロロプレングラフト共重合体が得られる。

[0055] オクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にある有機過酸化物（Ｃ）の例としては、ｔ－ブチルヒドロペルオキシドやクメンヒドロペルオキシドがあげられる。有機過酸化物（Ｃ）は、液体の場合はそのまま、固体の場合は（メタ）アクリレート（Ｂ）に溶解して添加するとよい。

[0056] また、重合開始剤と併せて、所望により助触媒を使用してもよい。助触媒の種類は、重合開始剤の作用を補助する性質を有するならば特に限定されるものではないが、具体例としては、アントラキノンスルホン酸塩、亜硫酸カリウム、二亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジン等があげられる。

[0057] なお、オクタノール／水分配係数は、ＬｏｇＰｏｗとも表記され、化学物質の疎水性（脂質への溶けやすさ）を表す指標である。オクタノール／水分配係数の測定方法は、原則として、ＯＥＣＤ Ｔｅｓｔ Ｇｕｉｄｅｌｉｎｅ（ＯＥＣＤ理事会決定「Ｃ（８１）３０最終別添１」）１０７又は日本工業規格Ｚ７２６０－１０７（２０００）「分配係数（１－オクタノール／水）の測定－フラスコ振とう法」による。

[0058] （メタ）アクリレート（Ｂ）のクロロプレン重合体へのグラフト効率は、例えば、以下の方法で算出することができる。クロロプレングラフト共重合体ラテックスをメタノール中に滴下し、生じた沈殿物をろ取する。ろ取物を流延板上にて５０℃で２４時間以上乾燥させた後に、乾燥物の質量を測定する（これを「抽出前質量」とする）。乾燥物をハサミ等で細断し、細断物４ｇに対してメチルエチルケトンとメタノールの混合溶媒（混合比率はメチルエチルケトン：メタノール＝２：１）で４８時間ソックスレー抽出を行う。ソックスレー抽出により（メタ）アクリレート（Ｂ）のホモポリマー等が抽

出されるので、残渣を５０℃で２４時間乾燥させた後に、この乾燥物の質量を測定する（これを「抽出後質量」とする）。

[0059] そして、ソックスレー抽出前後の質量変化から、下記式によってグラフト効率を算出する。

グラフト効率（％）＝１００×（Ｘ－Ｙ）／Ｘ

ここで、Ｘは、〔抽出前質量（ｇ）〕×〔グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量（ｇ）〕×〔グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率（％）〕／（〔クロロプレン重合工程におけるクロロプレン（Ａ－１）と単量体（Ａ－２）の合計の添加量（ｇ）〕×〔クロロプレン重合工程におけるクロロプレン（Ａ－１）と単量体（Ａ－２）の合計の転化率（％）〕＋〔グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量（ｇ）〕×〔グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率（％）〕）である。

また、Ｙは、〔抽出前質量（ｇ）〕－〔抽出後質量（ｇ）〕である。

[0060] なお、クロロプレン重合工程におけるクロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレンと共重合可能な単量体（Ａ－２）の合計の転化率や、グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率は、例えば以下のようにして測定することができる。

クロロプレン重合体ラテックス又はクロロプレングラフト共重合体ラテックスの固形分濃度を、前述のようにして測定し、この固形分濃度の測定値をＳとする。また。重合反応が１００％進行した場合の固形分濃度（理論値）を理論的に算出し、この理論値をT_{100}とする。さらに、重合反応の０％進行時の固形分濃度（理論値）を理論的に算出し、この理論値T_0をとする。そして、下記式により転化率（単位は％）を算出する。

転化率＝（$S-T_0$）／（$T_{100}-T_0$）×１００

[0061] グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量は、クロロプレン重合体１００質量部に対して１質量部以上９０質量部以下としてもよい。そうすると、グラフト共重合工程において、１００質量部のクロロ

プレン重合体と１質量部以上９０質量部以下の（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体であるクロロプレングラフト共重合体が得られる。

[0062] （メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量が上記範囲内であれば、クロロプレン重合体の凝集力がグラフト共重合によって高められるため、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを乾燥させて形成した接着剤層の強度が高く、且つ、コンタクト接着性が優れる。（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量は、上記のようにクロロプレン重合体１００質量部に対して１質量部以上９０質量部以下としてもよいが、１０質量部以上８５質量部以下であることがより好ましく、２０質量部以上５５質量部以下であることがさらに好ましい。

グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）のグラフト率は、以下のように定義する。すなわち、

［（メタ）アクリレート（Ｂ）のグラフト率（％）］＝［クロロプレン重合体１００質量部に対する（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量（質量部）］×［（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率］×［（メタ）アクリレート（Ｂ）のグラフト効率］

である。

（メタ）アクリレート（Ｂ）のグラフト率は、接着性の観点から、０．５％以上９０％以下が好ましく、１０％以上５５％以下がより好ましい。

[0063] また、クロロプレングラフト共重合体ラテックス中のテトラヒドロフラン不溶分の含有量は、接着力を高く維持するという観点から、クロロプレングラフト共重合体の６質量％以上７０質量％未満であってもよく、より好ましくは１５質量％以上５０質量％未満であり、さらに好ましくは１７質量％以上４５質量％未満である。ここで、テトラヒドロフラン不溶分とは、テトラヒドロフランに溶解しないゲル状物であり、硬く伸縮性に欠けた成分である。

[0064] テトラヒドロフラン不溶分の含有量が７０質量％未満であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを乾燥させて形成した接着剤層は、伸び、柔軟性、弾性等のゴム特性が優れている。また、テトラヒドロフラン不溶分

の含有量が１０質量％以上であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを乾燥させて形成した接着剤層の強度が優れている。よって、軟質ポリ塩化ビニルに対する接着力が優れており、例えば２．０ｋＮ／ｍ以上の高い接着力を発現し得る。

[0065] テトラヒドロフラン不溶分の含有量は、例えば以下のようにして測定することができる。クロロプレングラフト共重合体ラテックス０．５ｇ（水を４０質量％以上６５質量％以下の範囲で含有する）を、テトラヒドロフラン１００ｍＬに滴下し、一晩振とうした後に、遠心分離機にて分離して、上澄みの溶解相を得る。得られた溶解相を１００℃に加熱し、１時間かけてテトラヒドロフランを蒸発・乾固させ、溶解相中に溶解していた溶解分の質量を算出する。そして、クロロプレングラフト共重合体ラテックス中のクロロプレングラフト共重合体の質量から溶解分の質量を差し引いて、テトラヒドロフラン不溶分を算出する。

[0066] テトラヒドロフラン不溶分の含有量は、グラフト共重合工程において使用する乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤、重合停止剤の種類や、グラフト共重合の重合温度、（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率などによって制御することができる。これらを適切に選択することによって、テトラヒドロフラン不溶分の含有量が所望の数値のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを製造し得る。

[0067] グラフト共重合工程において使用可能な連鎖移動剤は特に限定されるものではないが、キサントゲンジスルフィドやアルキルメルカプタンが使用可能である。キサントゲンジスルフィドの具体例としては、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジシクロヘキシルキサントゲンジスルフィド、ジラウリルキサントゲンジスルフィド、ジベンジルキサントゲンジスルフィドが挙げられる。また、アルキルメルカプタンの具体例としては、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、オクチルメルカプタンが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0068] グラフト共重合工程における（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率は、９０％以上１００％以下としてもよい。（メタ）アクリレート（Ｂ）の転化率が上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの固形分濃度が十分となるとともに、未反応の（メタ）アクリレート（Ｂ）が残留して臭気を発したり、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの粘着力、接着力を低下させたりするおそれがない。また、グラフト共重合工程の後に未反応の揮発成分を除去する除去工程を行う必要がないか、除去工程を行うとしても軽負荷の処理で十分である。

[0069] グラフト共重合工程のグラフト共重合においても、乳化剤を使用した水性乳化ラジカル重合を行うことができる。乳化剤の種類は特に限定されるものではなく、クロロプレン重合工程において使用される乳化剤と同様のアニオン系の乳化剤やノニオン系の乳化剤を使用することができる。よって、得られたクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、アニオン系の乳化剤やノニオン系の乳化剤等の乳化剤を含有することとなる。

[0070] グラフト共重合工程における乳化剤の添加量は特に限定されるものではないが、（メタ）アクリレート（Ｂ）１００質量部に対して１質量部以上１０質量部以下の範囲とすることが好ましく、３質量部以上８．５質量部以下の範囲とすることがより好ましい。乳化剤の添加量が上記範囲内であれば、乳化不良や増粘が生じにくいため、重合発熱の制御の悪化、凝集物の生成、製品外観不良などの問題が発生しにくい。また、乳化剤の添加量が上記範囲内であれば、乳化剤が残留しにくいため、クロロプレングラフト共重合体の耐水性の悪化、粘着力や接着力の低下、乾燥時の発泡や製品の色調悪化などの問題が発生しにくい。

[0071] グラフト共重合工程においては、クロロプレン重合体に（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させてクロロプレングラフト共重合体とするが、（メタ）アクリレート（Ｂ）とともに、（メタ）アクリレート（Ｂ）と共重合可能な他の単量体をクロロプレン重合体に対してグラフト共重合させてもよい。（メタ）アクリレート（Ｂ）と共重合可能な他の単量体の添加量は

特に限定されるものではないが、クロロプレン重合体１００質量部に対して０．１質量部以上１０質量部以下としてもよい。（メタ）アクリレート（Ｂ）と共重合可能な他の単量体の添加量が上記範囲内であれば、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの粘着力、接着力が優れている。

[0072] 上記他の単量体の種類は、（メタ）アクリレート（Ｂ）と共重合可能であれば特に限定されるものではないが、例としては、１－クロロ－１，３－ブタジエン、２，３－ジクロロ－１，３－ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等を挙げることができる。上記他の単量体は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0073] グラフト共重合工程の終了後には、さらなる重合反応を停止させて所望の分子量分布を有するクロロプレングラフト共重合体を得る目的で、所定の重合率に到達した時点で、重合停止剤を添加して重合反応を停止させてもよい。重合停止剤の種類は特に限定されるものではなく、クロロプレン重合工程の終了後に使用される前述の重合停止剤と同様のものが使用できる。

[0074] 本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法は、上記のようにクロロプレン重合工程とグラフト共重合工程を備えているが、これらの工程以外の工程を備えていてもよい。例えば、未反応の揮発成分を除去する除去工程を、クロロプレン重合工程とグラフト共重合工程の間やグラフト共重合工程の後に備えていてもよい。また、冷却工程、重合反応熟成工程、加熱工程を、クロロプレン重合工程やグラフト共重合工程の前及び後の一方又は両方に備えていてもよい。

[0075] 〔９〕粘着剤、接着剤について

このようにして得られた本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、粘着剤、接着剤に利用することができる。本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスは、そのまま単独でも粘着剤、接着剤として用いることができるが、粘着付与剤を添加することによって接着力を向上させて、高接着力の粘着剤、接着剤とすることもできる。

[0076] 粘着付与剤の種類は特に限定されるものではないが、フェノール系樹脂、テルペン樹脂、ロジン誘導体樹脂、石油系炭化水素等が使用可能であり、具体例としては、水添ロジン、水添ロジンのペンタエリスリトールエステル、重合ロジン、ロジンを主成分とするロジン変性樹脂、アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、天然テルペン樹脂が挙げられる。粘着付与剤は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0077] 粘着付与剤の添加量は、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの固形分１００質量部に対して１０質量部以上６０質量部以下としてもよく、好ましくは２０質量部以上４０質量部以下である。粘着付与剤の添加量が上記範囲内であれば、粘着性が十分確保され、接着力を十分に向上させることができる。粘着付与剤の添加方法は特に限定されるものではないが、粘着付与剤を乳化分散したエマルジョンの形態としてクロロプレングラフト共重合体ラテックスに添加してもよい。

[0078] また、本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスに、粘着付与剤を添加し、さらに必要に応じて、受酸剤、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、湿潤剤、消泡剤、増粘剤等を適宜添加することで、粘着剤、接着剤を得ることができる。

本実施形態のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを含有する粘着剤、接着剤は、高い接着力を有しており、軟質ポリ塩化ビニルに対しても例えば２．０ｋＮ／ｍ以上の高い接着力を発現して接着することができる。

実施例

[0079] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。

〔実施例１〕

（１）クロロプレン重合体ラテックスの調製

内容積５Ｌの反応器に、クロロプレン１６００ｇ、不均化ロジン６９ｇ、純水１３６７ｇ、水酸化カリウム２０ｇ、ｎ－ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）０．５７ｇを仕込み、乳化させた。

[0080] この乳化物に亜硫酸ナトリウムを添加し、次いで過硫酸カリウムを重合開始剤として添加して、窒素雰囲気下４０℃で重合を行った。所望の重合率に到達したら、直ちにフェノチアジンの乳濁液を添加して重合を停止した。得られた反応物の固形分濃度は４９質量％であり、クロロプレンの転化率は８８％であった。続いて、スチームストリッピングによって未反応のクロロプレンを除去し、クロロプレン重合体ラテックスを得た。なお、固形分濃度と転化率の測定方法は、「〔７〕クロロプレングラフト共重合体ラテックスについて」の項及び「〔８〕グラフト共重合工程について」の項に記載した方法と同様である。

[0081] （２）クロロプレングラフト共重合体ラテックスの調製

内容積５Ｌの反応器に、上記（１）で得られたクロロプレン重合体ラテックス２００ｇ、メタクリル酸ブチル２２．０ｇ、テトラエチレンペンタミン０．２２ｇ、純水１７．６ｇ、ラウリン酸カリウム０．８８ｇ、及びｎ－ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）２８ｍｇを仕込み、乳化させた。

[0082] この乳化物にクメンヒドロペルオキシド（オクタノール／水分配係数は２．１６）を重合開始剤として添加し、窒素雰囲気下３０℃で水性グラフト共重合を行った。所望の重合率に到達したら、直ちに４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカルの水溶液を添加して重合を停止し、クロロプレングラフト共重合体ラテックスを得た。このときのメタクリル酸ブチルの転化率は１００％であった。なお、クロロプレングラフト共重合体ラテックスの調製において使用した各化合物の量及び重合温度を表１にまとめて示す。表１中のクロロプレン重合体ラテックスの量は、クロロプレン重合体ラテックス中に含有されるクロロプレン重合体の量を意味する。

[0083]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
グラフト共重合工程の条件	クロロプレン重合体(質量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	(メタ)アクリレートモノマー(質量部)	メタクリル酸ブチル	20	40	40	60	-	40	40	20	85	-	40	40	-	-	-
		メタクリル酸メチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
		メタクリル酸2-エチルヘキシル	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性モノマー(質量部)	メタクリル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	重合開始剤(質量部)	クメンヒドロペルオキシド	0.34	0.45	0.45	0.34	0.45	-	0.34	0.34	0.34	0.34	-	0.34	-	0.34	-
		t-ブチルヒドロペルオキシド	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ベンゾイルペルオキシド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51	-	-	-	-
	分子量調整剤(質量部)	n-ドデシルメルカプタン	0.05	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	乳化剤(質量部)	ラウリン酸カリウム	0.8	1.6	1.6	2.4	1.6	1.6	1.6	0.8	3.4	0.8	1.6	1.6	-	0.8	-
	重合温度(℃)		30	30	25	30	30	30	30	40	30	30	30	45	-	30	-
	(メタ)アクリレートモノマーの転化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100	100	-	測定不可	-
	グラフト効率(%)		95	91	96	88	90	93	91	63	77	測定不可	91	62	-	測定不可	-
	グラフト率(%)		19	36	38	53	36	37	36	13	65	測定不可	36	25	-	測定不可	-
評価	テトラヒドロフラン不溶分(質量%)		37.1	35.2	17.7	16.1	14.8	43.4	63.8	6.6	9.5	測定不可	31.4	7.7	0	測定不可	-
	接着力(kN/m)		2.5	2.3	2.8	2.1	2.1	2.4	2.0	2.1	2.0	0.3	1.9	1.9	1.8	測定不可	1.2

[0084] 〔実施例２～９及び比較例１～５〕

（１）クロロプレン重合体ラテックスの調製

実施例１と同様の操作を行ってクロロプレン重合体ラテックスを得た。

（２）クロロプレングラフト共重合体ラテックスの調製

クロロプレン重合体にグラフト共重合させる（メタ）アクリレートモノマーの種類及び量、重合開始剤の種類及び量、ｎ－ドデシルメルカプタンの量、乳化剤の量、（メタ）アクリレートモノマーの転化率、並びに重合温度を、表１に記載のように変更する点以外は、実施例１と同様の操作を行って、実施例２～９及び比較例１～５のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを得た。なお、各重合開始剤のオクタノール／水分配係数は、以下の通りである。すなわち、ｔ－ブチルヒドロペルオキシドは－１．３、ベンゾイルペルオキシドは３．４３である。

[0085] 〔クロロプレングラフト共重合体ラテックスの評価〕

上記のようにして得られた実施例１～９及び比較例１～５のクロロプレングラフト共重合体ラテックスについて、テトラヒドロフラン不溶分の含有量、グラフト効率、グラフト率及び接着力の評価を行った。各評価方法について以下に説明する。

[0086] ＜テトラヒドロフラン不溶分の含有量の測定方法＞

テトラヒドロフラン不溶分の含有量の測定方法は、「〔８〕グラフト共重合工程について」の項に記載した方法と同様である。

＜グラフト効率及びグラフト率の測定方法＞

グラフト効率及びグラフト率の測定方法は、「〔８〕グラフト共重合工程について」の項に記載した方法と同様である。

[0087] ＜接着力の測定方法＞

実施例１～９及び比較例１～５のクロロプレングラフト共重合体ラテックスに、テルペンフェノール系粘着付与剤（荒川化学工業株式会社製の粘着付与剤、商品名タマノルＥ－１００）と増粘剤（サンノプコ株式会社製の増粘剤、商品名ＳＮシックナー６１２）を配合して、接着剤を製造した。テルペンフェノール系粘着付与剤は、クロロプレングラフト共重合体ラテックス中のクロロプレングラフト共重合体１００質量部に対して３０質量部配合した

。また、増粘剤は、濃度１５質量％の水溶液をクロロプレングラフト共重合体１００質量部に対して２質量部配合した。

比較例６では、クロロプレングラフト共重合体を含有する有機溶剤系接着剤（昭和電工株式会社製の商品名ショウプレンＷＨＶ）を、他の成分を加えることなく、そのまま使用した。

[0088] 次に、縦２５ｍｍ、横２００ｍｍ、厚さ２ｍｍの軟質ポリ塩化ビニル製フィルム（日本ウェーブロック株式会社製の商品名タフニールトップＤブルー）に、刷毛を使用して、実施例１～９及び比較例１～６の接着剤をそれぞれ塗布した。接着剤の塗布量は２００ｇ／ｍ^{2}とした。そして、温度６０℃にて６分間加熱乾燥した。このようにして得たフィルムを２枚用意し、接着剤の塗布面同士を貼り合わせてハンドローラーで圧着し、温度２３℃、相対湿度６０％ＲＨで７日間養生したものを接着力試験用の試験片とした。接着力（剥離強度）の測定は、ＪＩＳ　Ｋ６８５４－３に準じたＴ型剥離試験により行った。

[0089] テトラヒドロフラン不溶分の含有量、グラフト効率、グラフト率及び接着力の評価結果を、表１にまとめて示す。

表１から分かるように、実施例１～９は、比較例１～６に比べて高い接着力を有していた。テトラヒドロフラン不溶分の含有量が１５質量％以上５０質量％以下の範囲で良好な接着性を示し、１７質量％以上４５質量％以下の範囲では接着性がさらに良好であった。また、グラフト効率が高いほど接着力が高い傾向があり、グラフト共重合の温度が３０℃以下のときに高い接着力を示した。

[0090] これに対して、比較例１は、メタクリル酸ブチルの代わりにメタクリル酸メチルをグラフト共重合させたものであるが、グラフト部分のエステル部位が加水分解されやすいため、加水分解が容易に進行した。その結果、クロロプレングラフト共重合体ラテックスが不安定となり、試験片の養生中（３日後）にクロロプレングラフト共重合体ラテックスの固化が起こったことに加え、エステル部位の加水分解により（メタ）アクリレートポリマーの持つ凝

集力が失われ、接着力が低下した。

[0091] 比較例２は、オクタノール／水分配係数が３．０を超えるベンゾイルペルオキシドを重合開始剤として使用したものであるが、重合開始剤の脂溶性が高いため、主に乳化粒子の内部で重合が進行してしまい、グラフトポリマーが乳化粒子の内部に偏在していると考えられる。その結果、接着力が低くなったと考えられる。

[0092] 比較例３は、グラフト共重合工程の重合温度が４０℃を超える例であるが、重合温度が高いためグラフト効率が低下し、メタクリル酸ブチルのホモポリマーが接着を阻害したと考えられる。

比較例４は、クロロプレン重合工程で得られるクロロプレン重合体ラテックスを用いて調製した接着剤であるが、グラフト共重合を行っていないため、接着力は低かった。

比較例５は、（メタ）アクリレートの代わりにメタクリル酸を使用したが、増粘によりグラフト共重合が安定的に進行しなかった。

比較例６は、水系接着剤ではなく有機溶剤系接着剤を使用したが、実施例１～９のクロロプレングラフト共重合体ラテックスに比べて軟質ポリ塩化ビニルに対する接着力が低かった。

請求の範囲

[請求項1] クロロプレン（Ａ－１）及びクロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）のうち少なくともクロロプレン（Ａ－１）を乳化ラジカル重合させてクロロプレン重合体とし、該クロロプレン重合体の粒子が水に分散したクロロプレン重合体ラテックスを得るクロロプレン重合工程と、

前記クロロプレン重合体ラテックスに、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’（前記一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示す）で表される（メタ）アクリレート（Ｂ）を添加するとともに、オクタノール／水分配係数が－２．０以上３．０以下の範囲内にある有機過酸化物（Ｃ）を重合開始剤として添加し、１０℃以上４０℃以下の温度で、前記クロロプレン重合体に前記（メタ）アクリレート（Ｂ）をグラフト共重合させてクロロプレングラフト共重合体とし、該クロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスを得るグラフト共重合工程と、

を備えるクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

[請求項2] 前記グラフト共重合工程における前記（メタ）アクリレート（Ｂ）の添加量は、前記クロロプレン重合体１００質量部に対して１質量部以上９０質量部以下である請求項１に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

[請求項3] 前記クロロプレングラフト共重合体ラテックス中のテトラヒドロフラン不溶分の含有量が、前記クロロプレングラフト共重合体の６質量％以上７０質量％未満である請求項１又は請求項２に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスの製造方法。

[請求項4] 前記クロロプレン重合工程においてアニオン系の乳化剤及びノニオン系の乳化剤の少なくとも一方を使用して乳化ラジカル重合を行う請求項１～３のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラ

テックスの製造方法。

[請求項5] クロロプレン重合体と（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体であるクロロプレングラフト共重合体の粒子が水に分散したクロロプレングラフト共重合体ラテックスであって、

前記クロロプレン重合体は、クロロプレン（Ａ－１）の単独重合体、又は、クロロプレン（Ａ－１）と共重合可能な単量体（Ａ－２）とクロロプレン（Ａ－１）との共重合体であり、

前記（メタ）アクリレート（Ｂ）は、一般式CH_2＝ＣＲ－ＣＯ－ＯＲ’で表される化合物であり、前記一般式中のＲはメチル基又は水素原子を示し、Ｒ’は炭素数が４以上１２以下のアルキル基を示し、

前記（メタ）アクリレート（Ｂ）の前記クロロプレン重合体へのグラフト率が０．５％以上９０％以下であるクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[請求項6] 前記クロロプレングラフト共重合体は、１００質量部のクロロプレン重合体と１質量部以上９０質量部以下の（メタ）アクリレート（Ｂ）とのグラフト共重合体である請求項５に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[請求項7] テトラヒドロフラン不溶分の含有量が前記クロロプレングラフト共重合体の６質量％以上７０質量％未満である請求項５又は請求項６に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[請求項8] アニオン系の乳化剤及びノニオン系の乳化剤の少なくとも一方を含有する請求項５～７のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックス。

[請求項9] 請求項５～８のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを含有する粘着剤。

[請求項10] 請求項５～８のいずれか一項に記載のクロロプレングラフト共重合体ラテックスを含有する接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F279/02(2006.01)i, *C09J111/02*(2006.01)i, *C09J151/04*(2006.01)i

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)
C08F279/02, C09J111/02, C09J151/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-43277 B1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 20 November 1974 (20.11.1974), claims; column 2, lines 2 to 6; column 3, line 26 to column 4, line 40; column 5, lines 22 to 29; examples & US 3728316 A claims; column 1, lines 48 to 51; column 2, lines 22 to 28; column 2, line 40 to column 3, line 6; column 3, lines 41 to 45; examples & GB 1315534 A & DE 2016935 A & FR 2052779 A	5-10 1-4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 October 2017 (05.10.17)	17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-181880 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 14 August 1986 (14.08.1986), claims; page 3, upper left column, lines 4 to 15; examples (Family: none)	5-10 1-4
X	JP 1-284544 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 November 1989 (15.11.1989), claims; page 1, lower right column, line 19 to page 2, upper left column, line 5; page 3, upper right column, line 19 to lower left column, line 8; page 4, upper right column, line 5 to page 5, upper right column, line 4; examples (Family: none)	1-10
X A	JP 9-506133 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 June 1997 (17.06.1997), claims; page 6, line 19 to page 8, line 17; page 12, lines 5 to 8; examples & US 5399625 A claims; column 2, line 51 to column 3, line 60; column 6, lines 12 to 18; examples & WO 1995/015988 A1 & EP 733077 A1 & CN 1137277 A	5-10 1-4
A	JP 61-243814 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 30 October 1986 (30.10.1986), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 61-275315 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 05 December 1986 (05.12.1986), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 61-275316 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 05 December 1986 (05.12.1986), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 1-121379 A (Tosoh Corp.), 15 May 1989 (15.05.1989), entire text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-123882 A (Tosoh Corp.), 16 May 1989 (16.05.1989), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2-265910 A (Tosoh Corp.), 30 October 1990 (30.10.1990), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 5-86347 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 06 April 1993 (06.04.1993), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２７８４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F279/02(2006.01)i, C09J111/02(2006.01)i, C09J151/04(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08F279/02, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

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
X A	JP 49-43277 B1（イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー）1974.11.20, 特許請求の範囲, 第２欄第２行～第６行, 第３欄第２６行～第４欄第４０行, 第５欄第２２行～第２９行, 実施例 & US 3728316 A, 特許請求の範囲, 第１欄第４８行～第５１行, 第２欄第２２行～第２８行, 同第４０行～第３欄第６行, 第３欄第４１行～第４５行, 実施例 & GB 1315534 A & DE 2016935 A & FR 2052779 A	5-10 1-4

☑　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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０５．１０．２０１７	１７．１０．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９１２１
藤井　勲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　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
X A	JP 61-181880 A（東洋曹達工業株式会社）1986.08.14，特許請求の範囲，第３頁左上欄第４行～第１５行，実施例（ファミリーなし）	5-10 1-4
X	JP 1-284544 A（電気化学工業株式会社）1989.11.15，特許請求の範囲，第１頁右下欄第１９行～第２頁左上欄第５行，第３頁右上欄第１９行～同左下欄第８行，第４頁右上欄第５行～第５行右上欄第４行，実施例（ファミリーなし）	1-10
X A	JP 9-506133 A（イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー）1997.06.17，特許請求の範囲，第６頁第１９行～第８頁第１７行，第１２頁第５行～第８行，実施例 & US 5399625 A，特許請求の範囲，第２欄第５１行～第３欄第６０行，第６欄第１２行～第１８行，実施例 & WO 1995/015988 A1 & EP 733077 A1 & CN 1137277 A	5-10 1-4
A	JP 61-243814 A（東洋曹達工業株式会社）1986.10.30，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 61-275315 A（東洋曹達工業株式会社）1986.12.05，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 61-275316 A（東洋曹達工業株式会社）1986.12.05，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 1-121379 A（東ソー株式会社）1989.05.15，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 1-123882 A（東ソー株式会社）1989.05.16，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2-265910 A（東ソー株式会社）1990.10.30，全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 5-86347 A（アイカ工業株式会社）1993.04.06，全文（ファミリーなし）	1-10